

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4458202号
(P4458202)

(45) 発行日 平成22年4月28日 (2010. 4. 28)

(24) 登録日 平成22年2月19日 (2010. 2. 19)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/368 (2006. 01)	H O 1 L 21/368 Z
B O 1 J 19/00 (2006. 01)	B O 1 J 19/00 N
B 8 2 B 3/00 (2006. 01)	B 8 2 B 3/00

請求項の数 17 (全 66 頁)

(21) 出願番号	特願2009-526491 (P2009-526491)	(73) 特許権者	595111804 エム・テクニク株式会社 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 6号
(86) (22) 出願日	平成20年8月7日 (2008. 8. 7)		
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/064246	(74) 代理人	100086346 弁理士 鮫島 武信
(87) 国際公開番号	W02009/020188	(72) 発明者	榎村 真一 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 6号 エム・テクニク株式会社内
(87) 国際公開日	平成21年2月12日 (2009. 2. 12)		
審査請求日	平成21年10月16日 (2009. 10. 16)	審査官	酒井 英夫
(31) 優先権主張番号	特願2007-207426 (P2007-207426)		
(32) 優先日	平成19年8月9日 (2007. 8. 9)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-62315 (P2008-62315)		
(32) 優先日	平成20年3月12日 (2008. 3. 12)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 半導体微粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体元素を含む化合物を被処理流動体中において還元剤と反応させて前記半導体元素を含む半導体微粒子を製造するに際して、
上記の被処理流動体を、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記半導体元素を含む化合物と還元剤とを反応させることを特徴とする、半導体微粒子の製造方法。

【請求項 2】

少なくとも2種類の被処理流動体を用いるものであり、
そのうちで少なくとも1種類は、半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含むものであり、
接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間で上記の各被処理流動体を合流させて薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記の半導体原料である元素を反応させて半導体微粒子を得ることを特徴とする、半導体微粒子の製造方法。

【請求項 3】

少なくとも2種類の被処理流動体を用いるものであり、
上記の各被処理流動体は、半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含む逆ミセル溶液であり、

10

20

接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間で上記の各被処理流動体を合流させて薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記の半導体原料である元素を反応させて半導体微粒子を得ることを特徴とする、半導体微粒子の製造方法。

【請求項 4】

上記半導体原料である元素を有するイオンを含む被処理流動体のうち、少なくとも 1 種類に分散剤を含むことを特徴とする、請求項 2 又は 3 に記載の半導体微粒子の製造方法。

【請求項 5】

上記分散剤がヘキサリン酸、オクタリン酸、テトラリン酸、トリリン酸等のポリリン酸類、酢酸、アクリル酸やメタクリル酸などの高分子有機酸やポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールやヘキサメタリン酸ナトリウムのような高分子有機物、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、2-メルカプトエチルアミン、 β -チオジグリコール、2, 2'-チオ二酢酸等のチオール類、またはポリスチレンや、ホスフィンオキシド類の様な水溶性有機物、またはスルホコハク酸ジイソオクチルナトリウム (AOT) のうち少なくとも 1 つであることを特徴とする、請求項 4 に記載の半導体微粒子の製造方法。

【請求項 6】

少なくとも 2 種類の被処理流動体を用いるものであり、そのうちで少なくとも 1 種類は、半導体元素を含む化合物を少なくとも 1 種類含むものであり、

上記以外の被処理流動体のうちで少なくとも 1 種類は、還元剤を含むものであり、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間でできる薄膜流体中で上記の各被処理流動体を合流させるものであり、当該薄膜流体中において上記半導体元素を含む化合物と還元剤とを反応させて半導体微粒子を得ることを特徴とする、半導体微粒子の製造方法。

【請求項 7】

少なくとも 2 種類の被処理流動体を用いるものであり、そのうちで少なくとも 1 種類は、半導体元素を含む化合物を少なくとも 1 種類含む逆ミセル溶液であり、

上記以外の被処理流動体のうちで少なくとも 1 種類は、還元剤を少なくとも 1 種類含むものであり、

接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間でできる薄膜流体中で上記の各被処理流動体を合流させるものであり、当該薄膜流体中において上記半導体元素を含む化合物と還元剤を反応させて半導体微粒子を得ることを特徴とする、半導体微粒子の製造方法。

【請求項 8】

上記被処理流動体に付活元素を含む化合物、あるいは付活元素イオンを含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法。

【請求項 9】

上記付活元素が Mn、Cu、Ag、Tb、Tm、Eu、Sm、F、Cl、Al、Pb、V、Zr、Hf、P、B から選ばれた少なくとも 1 つであることを特徴とする、請求項 8 に記載の半導体微粒子の製造方法。

【請求項 10】

上記製造方法は、
被処理流動体に圧力を付与する流体圧付与機構と、
第 1 処理用部、及び、この第 1 処理用部に対して相対的に接近・離反可能な第 2 処理用部の、少なくとも 2 つの処理用部と、
上記の第 1 処理用部と第 2 処理用部とを相対的に回転させる回転駆動機構とを備え、
上記の各処理用部において互いに対向する位置に、第 1 処理用面及び第 2 処理用面の少なくとも 2 つの処理用面が設けられており、
上記の各処理用面は、上記圧力の被処理流動体が流される、密封された流路の一部を構成

10

20

30

40

50

するものであり、

上記の両処理用面間にて、少なくともいずれかに反応物を含む、２種以上の被処理流動体を混合し反応させるものであり、

上記第１処理用部と第２処理用部のうち、少なくとも第２処理用部は受圧面を備えるものであり、且つ、この受圧面の少なくとも一部が上記の第２処理用面により構成され、

この受圧面は、上記の流体圧付与機構が被処理流動体に付与する圧力を受けて第１処理用面から第２処理用面を離反させる方向に移動させる力を発生させ、

接近・離反可能、且つ相対的に回転する第１処理用面と第２処理用面との間に上記圧力の被処理流動体を通されることにより、上記被処理流動体が薄膜流体を形成し、

さらに上記圧力の被処理流動体流される各処理用面間の流路とは独立した別途の導入路を備えており、

上記第１処理用面と第２処理用面の少なくとも何れかに、上記別途の導入路に通じる開口部を少なくとも一つ備え、

上記別途の導入路から送られてきた少なくとも一つの被処理流動体を、上記両処理用面間に導入することにより、少なくとも上記の各被処理流動体のいずれかに含まれる上記の反応物と、前記被処理流動体とは異なる被処理流動体とが、上記薄膜流体内で混合することを特徴とする、請求項１～９のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法。

【請求項１１】

上記開口部が、上記両処理用面間に通された被処理流動体の流れが層流となる点よりも下流側に設置されたことを特徴とする、請求項１０に記載の半導体微粒子の製造方法。

【請求項１２】

上記処理用面間を冷却又は加温することを特徴とする、請求項１～１１のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法。

【請求項１３】

上記の反応を、減圧または真空状態を確保できる容器内で行い、少なくとも処理後被処理流動体が吐出される２次側を減圧または真空状態とすることで、上記反応中に発生するガス並びに上記被処理流動体中に含まれるガスの脱気、もしくは上記被処理流動体の脱溶剤を行えることを特徴とする、請求項１～１２のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法。

【請求項１４】

上記の反応を、温調できる容器内で行い、容器内を加温することで上記脱溶剤処理及び脱気処理の効率を向上させることを特徴とする、請求項１３に記載の半導体微粒子の製造方法。

【請求項１５】

上記の反応を、温調できる容器内で行い、吐出された直後の処理後被処理流動体を冷却することを特徴とする、請求項１３に記載の半導体微粒子の製造方法。

【請求項１６】

上記の反応を不活性ガス雰囲気下にて行うことを特徴とする、請求項１～１５のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法。

【請求項１７】

上記半導体微粒子の平均一次粒子径が１ｎｍ～３０ｎｍであることを特徴とする、請求項１～１６のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、半導体微粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

【特許文献１】特開２００１－３０２３９９号公報

【特許文献２】特開２００５－２７２５１６号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開2007-12702号公報

【特許文献4】特開平11-12091号公報

【特許文献5】特開2007-197382号公報

【非特許文献1】国武豊喜監修、「ナノマテリアルハンドブック」、株式会社エヌ・ティー・エス、2005年2月25日

【0003】

半導体粒子は、一般に、光や電子線のようなエネルギーを吸収することにより、2つのエネルギー準位の差に反比例する波長の光を発する性質を有している。この性質は、既に陰極線管（CRT）やプラズマディスプレイ（PDP）等のディスプレイの蛍光材料として利用されている。これらに用いられる半導体粒子はバルク体と呼ばれ、粒径は数 μm レベル（1～10 μm ）のものである。この半導体粒子の粒径が1～数十nm というように、その物質のボーア半径（ a_0 ）の2倍よりも小さくなると、バルク半導体で見られたエネルギーバンドの縮退が解け軌道が離散化し、粒径によって禁制帯のエネルギーの幅が変化するという量子サイズ効果が発現し、バルク体と異なる性質を示すようになる。このような半導体微粒子は、超微粒子、コロイド粒子、ナノ粒子、ナノクリスタル、あるいは量子ドット等と呼ばれており、新しい光機能材料としての産業上の利用が強く求められている。

【0004】

また、この量子サイズ効果の発現により、粒径が増加あるいは減少することに伴って半導体ナノ粒子における禁制帯のエネルギーの幅が、減少あるいは増大することになる。この禁制帯のエネルギー幅の変化は、例えば粒子の蛍光特性に影響を与える。粒径が小さく禁制帯のエネルギー幅の大きいものは、より短波長側の蛍光波長を持ち、粒径が大きく禁制帯のエネルギー幅の小さいものは、より長波長側の蛍光波長を持つ。すなわち、半導体ナノ粒子は、粒径を制御することにより任意の蛍光色を創り出すことが可能な材料としても注目されている。

【0005】

このような半導体微粒子は、新しい機能性物質群として基礎及び応用の両面から活発に研究されている。なかでも1990年のポーラスシリコンからの室温赤色の発光の報告により、多くの研究者、技術者が半導体ナノ粒子に興味を持つようになり、半導体ナノ粒子の基礎的な理解の多くは、ポーラスシリコンを初めとするシリコンナノ粒子、ナノ結晶で得られた。シリコン、ゲルマニウム、炭素、錫のようなIV族半導体、その中でも特にシリコンは毒性が無く資源が豊富であり、単一の元素だけで形成される半導体であることが特徴的である。また熱的な安定性も高く、良質な表面酸化膜を形成できる魅力的な特徴がある物質であり、エレクトロニクスの中核的存在である。しかし、プラズマディスプレイパネルや蛍光灯、抗原、抗体、DNA等の生体関連物質やダイオキシン等の環境関連物質を高感度に測定するためのマーカー物質等、幅広い用途に応用されている、光情報通信分野、フォトンクスへの応用を目指した蛍光物質、つまり発光材料としてのナノ半導体の主体はIII-V族化合物であり、シリコンを初めとするシリコン系半導体材料（他にゲルマニウム、炭素、錫）の研究は、あまり進展が見られない。これはシリコン自体が発光材料でない事が大きな理由である（非特許文献1、特許文献3）。

光デバイスの分野で使用されているIII-V族化合物半導体においては、直接遷移型半導体内に励起された電子と正孔は、直接再結合することで発光する。一方シリコン、ゲルマニウム、炭素の単元素半導体は間接遷移型半導体であり、運動量保存則によりフォノンが発光再結合遷移に必要なとなり、その発光再結合確率は小さい。その為シリコンバルク結晶にはない光機能性を得ようと、ナノ粒子をはじめとして様々なシリコン物質群が対象となった。これまでにシリコンを発光させる方法として、ナノ粒子、ナノ結晶やポーラスシリコン、希土類イオン添加したバルク結晶、混晶結晶（SiGe、SiGeC、SiC）など、超格子構造（Si/Ge、Si/SiO₂）、アモルファスシリコンや熱酸化シリコン、有機シリコン化合物、半導体シリサイドなどが研究の対象となっているが、特にナノ粒子は室温において高い発光効率を示し、発光材料として注目されている。

結晶シリコン及びゲルマニウムの励起子ボア半径は約5nmと約18nmであり、量子閉じこめ効果によりバルク結晶と異なる発光特性を得るには励起子ボア半径程度の大きさのナノ粒子を作製する必要がある、可視発光を示すシリコン、またはゲルマニウムのナノ粒子の大きさは20nm程度より小さくする必要がある。

【0006】

シリコン、シリコンカーバイド、シリコンゲルマニウム等は、従来より太陽電池を構成する半導体材料として主流となっている。またそれらの半導体の微粒子は膜トランジスタの活性層や太陽電池のシリコン層等のように塗膜として使用する場合も粒子径の大きさによってその特性に違いがある。さらに前述のシリコンを発光材料として用いるために研究が進められている、ナノ粒子、ナノ結晶、ポーラスシリコンでは、これらを液相で合成する場合、不均一な還元反応が原因となり、ナノ粒子の構造と粒径の制御が難しい。次にErイオンなどの希土類イオンを添加（ドーピング）したバルク結晶・ナノ結晶では、シリコン結晶中に発光性のErのような希土類イオンがほとんど溶けないために結果として発光が得づらい。また気相合成クラスター法では粒径の大きなものしか作れない。そのほかFeSi₂などのシリサイド半導体やアモルファスや熱酸化では、シリコンを効率的に光らせるには至っていないのが現状である。（特許文献3）

【0007】

上記のような半導体微粒子の特性を利用するためには、均一サイズの半導体微粒子を作製することが非常に重要である。

【0008】

また、シリコンをはじめとするシリコン系半導体微粒子に発光機能を与えることが出来、さらにその特性を効率よく発揮させるためには、20nm以下の均一サイズのシリコン系半導体微粒子を作製することが非常に重要である。さらに、粒子径及び結晶型（アモルファスなど）を厳密に作り分ける製造方法が必要である。

【0009】

半導体微粒子の製造方法としては、分子ビームエピタキシー法あるいはCVD法等の高真空プロセス、逆ミセル法やホットソープ法、酸塩基反応を利用したものなどさまざまな方法があるが、これらの製造方法でも均一サイズの半導体微粒子を得ることが難しく、そのため、特許文献1のように遮光条件下で半導体微粒子の結晶成長を行う方法や、特許文献2のように化合物半導体を析出させた溶液をさらに50℃～300℃で加熱処理するなどの方法で均一サイズの化合物半導体微粒子を得ている。

【0010】

しかし、それらの製造方法では、反応後の半導体微粒子に、特別な後処理、加工を施す必要がある、工程の複雑化や、製造に長時間の反応、操作が必要となる。またこれらの問題は全て、半導体微粒子を得る際の、光反応による副反応や温度不均一性や、反応容器の攪拌の不均一性により起こる副反応によるものである。よって、そのような副反応を抑制することで粒子サイズの均一化、反応生成物の単一化を効果的かつ効率的に行うことができる。

【0011】

また、上記の製造方法では20nm以下の均一サイズのシリコン系半導体微粒子を得ることは難しかった。また、特許文献4のように高周波熱プラズマ法により作製された球状多結晶シリコンの周囲を熱酸化膜で被覆した後、この熱酸化膜被覆球状多結晶シリコンの一部を加熱溶融し、その溶融部分を移動させながら再結晶化する方法などもあるが、工程の複雑化、装置の大型化は避けられず、また使用動力も大きくなるため環境に与える負荷が大きくなるなどの問題がある。

【0012】

液相法で均一サイズの半導体微粒子を作製する場合、その反応容器内のすべての条件を均一にする必要がある。さらにその微粒子のサイズがナノメートルオーダーである場合には特に厳密な反応条件の管理が必要となる。そのため特許文献5のようにマイクロ化学プロセスと呼ばれる幅1mm以下の流路内で反応を行うことで半導体微粒子を得る方法が知

10

20

30

40

50

られている。具体的にはマイクロリアクターやマイクロミキサーを用いた方法が知られている。マイクロリアクター中の微小流路内で反応を行うことで混合速度、効率を向上させて、流路内の反応条件における濃度や温度均一性を改善し、副反応等を抑制することで粒子サイズの均一化、反応生成物の単一化を効果的かつ効率的に行うことができると言われている。しかし、生成物や反応によって生ずる泡や副生成物が流路に詰まることによってマイクロ流路の閉鎖が起こる可能性が高いことや、基本的には分子の拡散だけで反応を進行させるため、全ての反応に対して適応可能ではなかった。また、マイクロ化学プロセスでは、平行して小さな反応器を並べるナンバリングアップというスケールアップ法を用いるが、1つの反応器の製造能力が小さく、大きなスケールアップが現実的でないことや、また各々の反応器の性能を揃えることが難しく、均一な生成物を得られない等の問題があった。さらに、粘度の高い反応液や、粘度上昇を伴うような反応では微少な流路を流通させるためには非常に高い圧力が必要であり、使用できるポンプが限られることや、高圧にさらされるため装置からの漏れが解決出来ないという問題点があった。

10

【0013】

上記に鑑み本発明は、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中で得られる半導体微粒子の製造方法であり、その薄膜流体中での温度の均一性が高く、反応容器の攪拌における均一性が高いことから、目的に応じて単分散の半導体微粒子が作製出来、さらに自己排出性により生成物の詰まりも無く、大きな圧力を必要とせず、また生産性も高い、半導体微粒子の製造方法を提供することを課題とする。

20

【0014】

そして本発明では、従来の「マイクロ化学プロセス技術」と呼ばれていた技術の課題や問題点を解決した、全く新しいコンセプトのマイクロ化学プロセス技術に基づいており、より詳しくは、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中で得られる半導体微粒子の製造方法であり、その薄膜流体中での濃度、温度の均一性が高く、反応容器および反応流路の攪拌における均一性が高いことから、目的に応じて単分散の半導体微粒子が作製出来、さらに自己排出性により生成物の詰まりも無く、大きな圧力を必要とせず、また生産性も高い、半導体微粒子の製造方法を提供することを課題とする。

【発明の開示】

30

【0015】

上記の課題に鑑み、本願の請求項1に係る発明は、半導体元素を含む化合物を被処理流動体中において還元剤と反応させて前記半導体元素を含む半導体微粒子を製造するに際して、上記の被処理流動体を、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記半導体元素を含む化合物と還元剤とを反応させることを特徴とする、半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0016】

また、本願の請求項2に係る発明は、少なくとも2種類の被処理流動体を用いるものであり、そのうちで少なくとも1種類は、半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含むものであり、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間で上記の各被処理流動体を合流させて薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記の半導体原料である元素を反応させて半導体微粒子を得ることを特徴とする、半導体微粒子の製造方法を提供する。

40

【0017】

また、本願の請求項3に係る発明は、少なくとも2種類の被処理流動体を用いるものであり、上記の各被処理流動体は、半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含む逆ミセル溶液であり、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間で上記の各被処理流動体を合流させて薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記の半導体原料である元素を反応させて半導体

50

微粒子を得ることを特徴とする、半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0018】

また、本願の請求項4に係る発明は、上記半導体原料である元素を有するイオンを含む被処理流動体のうち、少なくとも1種類に分散剤を含むことを特徴とする、請求項2又は3に記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0019】

また、本願の請求項5に係る発明は、上記分散剤がヘキサリン酸、オクタリン酸、テトラリン酸、トリリン酸等のポリリン酸類、酢酸、アクリル酸やメタクリル酸などの高分子有機酸やポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールやヘキサメタリン酸ナトリウムのような高分子有機物、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、2-メルカプトエチルアミン、β-チオグリコール、2, 2'-チオ二酢酸等のチオール類、またはポリスチレンや、ホスフィンオキシド類の様な水溶性有機物、またはスルホコハク酸ジイソオクチルナトリウム (AOT) のうち少なくとも1つであることを特徴とする、請求項4に記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0020】

また、本願の請求項6に係る発明は、少なくとも2種類の被処理流動体を用いるものであり、そのうちで少なくとも1種類は、半導体元素を含む化合物を少なくとも1種類含むものであり、上記以外の被処理流動体のうちで少なくとも1種類は、還元剤を含むものであり、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中で上記の各被処理流動体を合流させるものであり、当該薄膜流体中において上記半導体元素を含む化合物と還元剤とを反応させて半導体微粒子を得ることを特徴とする、半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0021】

また、本願の請求項7に係る発明は、少なくとも2種類の被処理流動体を用いるものであり、そのうちで少なくとも1種類は、半導体元素を含む化合物を少なくとも1種類含む逆ミセル溶液であり、上記以外の被処理流動体のうちで少なくとも1種類は、還元剤を少なくとも1種類含むものであり、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中で上記の各被処理流動体を合流させるものであり、当該薄膜流体中において上記半導体元素を含む化合物と還元剤を反応させて半導体微粒子を得ることを特徴とする、半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0022】

また、本願の請求項8に係る発明は、上記被処理流動体に付活元素を含む化合物、あるいは付活元素イオンを含むことを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0023】

また、本願の請求項9に係る発明は、上記付活元素がMn、Cu、Ag、Tb、Tm、Eu、Sm、F、Cl、Al、Pb、V、Zr、Hf、P、Bから選ばれた少なくとも1つであることを特徴とする、請求項8に記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0024】

また、本願の請求項10に係る発明は、上記製造方法は、被処理流動体に圧力を付与する流体圧付与機構と、第1処理用部、及び、この第1処理用部に対して相対的に接近・離反可能な第2処理用部の、少なくとも2つの処理用部と、上記の第1処理用部と第2処理用部とを相対的に回転させる回転駆動機構とを備え、上記の各処理用部において互いに対向する位置に、第1処理用面及び第2処理用面の少なくとも2つの処理用面が設けられており、上記の各処理用面は、上記圧力の被処理流動体が流される、密封された流路の一部を構成するものであり、上記の両処理用面間にて、少なくともいずれかに反応物を含む、2種以上の被処理流動体を混合し反応させるものであり、上記第1処理用部と第2処理用部のうち、少なくとも第2処理用部は受圧面を備えるものであり、且つ、この受圧面の少なくとも一部が上記の第2処理用面により構成され、この受圧面は、上記の流体圧付与機構が被処理流動体に付与する圧力を受けて第1処理用面から第2処理用面を離反させる方

向に移動させる力を発生させ、接近・離反可能、且つ相対的に回転する第1処理用面と第2処理用面との間に上記圧力の被処理流動体を通されることにより、上記被処理流動体が薄膜流体を形成し、さらに上記圧力の被処理流動体流される各処理用面間の流路とは独立した別途の導入路を備えており、上記第1処理用面と第2処理用面の少なくとも何れかに、上記別途の導入路に通じる開口部を少なくとも一つ備え、上記別途の導入路から送られてきた少なくとも一つの被処理流動体を、上記両処理用面間に導入することにより、少なくとも上記の各被処理流動体のいずれかに含まれる上記の反応物と、前記被処理流動体とは異なる被処理流動体とが、上記薄膜流体内で混合することを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0025】

10

また、本願の請求項11に係る発明は、上記開口部が、上記両処理用面間に通された被処理流動体の流れが層流となる点よりも下流側に設置されたことを特徴とする、請求項10に記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0026】

また、本願の請求項12に係る発明は、上記処理用面間を冷却又は加温することの特徴とする、請求項1～11のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0027】

また、本願の請求項13に係る発明は、上記の反応を、減圧または真空状態を確保できる容器内で行い、少なくとも処理後被処理流動体が吐出される2次側を減圧または真空状態とすることで、上記反応中に発生するガス並びに上記被処理流動体中に含まれるガスの脱気、もしくは上記被処理流動体の脱溶剤を行えることを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

20

【0028】

また、本願の請求項14に係る発明は、上記の反応を、温調できる容器内で行い、容器内を加温することで上記脱溶剤処理及び脱気処理の効率を向上させることを特徴とする、請求項13に記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0029】

また、本願の請求項15に係る発明は、上記の反応を、温調できる容器内で行い、吐出された直後の処理後被処理流動体を冷却することの特徴とする、請求項13に記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

30

【0030】

また、本願の請求項16に係る発明は、上記の反応を不活性ガス雰囲気下にて行うことを特徴とする、請求項1～15のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0031】

また、本願の請求項17に係る発明は、上記半導体微粒子の平均一次粒子径が1nm～30nmであることを特徴とする、請求項1～16のいずれかに記載の半導体微粒子の製造方法を提供する。

【0032】

本発明は、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中で、半導体微粒子を生成させることによって得られる、半導体微粒子の製造方法及びこの製造方法によって製造された半導体微粒子であって、これまでの半導体微粒子の製造方法よりも平均一次粒子径をコントロールしやすく、単分散の半導体微粒子を得ることができる。また本発明は、連続的に効率良く半導体微粒子を得ることができ、製造効率も良く、大量生産に対応できる。また本発明は、必要な生産量に応じて一般的なスケールアップ概念を用いて装置の大型化が可能である。

40

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】(A)は本願発明の実施に用いる装置の概念を示す略縦断面図であり、(B)は上記装置の他の実施の形態の概念を示す略縦断面図であり、(C)は上記装置のまた他の実施の形態の概念を示す略縦断面図であり、(D)は上記装置の更に他の実施の形態の概

50

念を示す略縦断面図である。

【図2】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図3】(A)は図2(C)に示す装置の要部略底面図であり、(B)は上記装置の他の実施の形態の要部略底面図であり、(C)はまた他の実施の形態の要部略底面図であり、(D)は上記装置の更に他の実施の形態の概念を示す略底面図であり、(E)は上記装置のまた更に他の実施の形態の概念を示す略底面図であり、(F)は上記装置の更にまた他の実施の形態の概念を示す略底面図である。

【図4】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

10

【図5】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図6】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図7】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図8】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図9】(A)～(C)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

20

【図10】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図11】(A)及び(B)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図であり、(C)は図1(A)に示す装置の要部略底面図である。

【図12】(A)は図1(A)に示す装置の受圧面について、他の実施の形態を示す要部略縦断面図であり、(B)は当該装置の更に他の実施の形態の要部略縦断面図である。

【図13】図12(A)に示す装置の接面圧付与機構について、他の実施の形態の要部略縦断面図である。

【図14】図12(A)に示す装置に、温度調整用ジャケットを設けた、他の実施の形態の要部略縦断面図である。

30

【図15】図12(A)に示す装置の接面圧付与機構について、更に他の実施の形態の要部略縦断面図である。

【図16】(A)は図12(A)に示す装置の更に他の実施の形態の要部略横断面であり、(B)(C)(E)～(G)は当該装置のまた他の実施の形態の要部略横断面図であり、(D)は当該装置のまた他の実施の形態の一部切欠要部略縦断面図である。

【図17】図12(A)に示す装置の更に他の実施の形態の要部略縦断面図である。

【図18】(A)は本願発明の実施に用いる装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図であり、(B)は当該装置の一部切欠要部説明図である。

【図19】(A)は図12(A)に示す装置の第1処理用部の平面図であり、(B)はその要部縦断面図である。

40

【図20】(A)は図12(A)に示す装置の第1及び第2処理用部の要部縦断面図であり、(B)は微小間隔が開けられた上記第1及び第2処理用部の要部縦断面図である。

【図21】(A)は上記第1処理用部の他の実施の形態の平面図であり、(B)はその要部略縦断面図である。

【図22】(A)は上記第1処理用部の更に他の実施の形態の平面図であり、(B)はその要部略縦断面図である。

【図23】(A)は第1処理用部のまた他の実施の形態の平面図であり、(B)は第1処理用部の更にまた他の実施の形態の平面図である。

【図24】(A)(B)(C)は、夫々、処理後の被処理物の分離方法について、上記以外の実施の形態を示す説明図である。

50

【図 2 5】本願発明の装置の概要を説明するための縦断面の概略図である。

【図 2 6】(A) は図 2 5 に示す装置の第 1 処理用面の略平面図であり、(B) は図 2 5 に示す装置の第 1 処理用面の要部拡大図である。

【図 2 7】(A) は第 2 導入路の断面図であり、(B) は第 2 導入路を説明するための処理用面の要部拡大図である。

【図 2 8】(A) 及び (B) は、夫々、処理用部に設けられた傾斜面を説明するための要部拡大断面図である。

【図 2 9】処理用部に設けられた受圧面を説明するための図であり、(A) は第 2 処理用部の底面図、(B) は第 1 及び第 2 処理用部の要部拡大断面図である。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0034】

本発明は、特許文献 1 及び 2 に係る発明と同様、半導体原料を流体中において析出・沈殿させて半導体微粒子を作製するものであるが、上記の流体を、接近・離反可能に互に対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において半導体原料を析出・沈殿させることが特徴である。

【0035】

また、本発明のうち還元反応によるものは、特許文献 3 及び 5 に係る発明と同様、半導体元素を含む化合物を流体中において還元剤と反応させて半導体微粒子を作製するものであるが、上記の流体を、接近・離反可能に互に対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において半導体元素を含む化合物を流体中において還元剤と反応させることが特徴である。

20

【0036】

より具体的には、少なくとも 2 種類の流体を用い、そのうちで少なくとも 1 種類の流体については、半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも 1 種類含んでおり、上記処理用面の間で上記各流体を合流させて薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記半導体原料である元素を反応させて半導体微粒子を得るものである。

【0037】

また、本発明のうち還元反応によるものは、少なくとも 2 種類の流体を用い、そのうちで少なくとも 1 種類の流体については、半導体元素を含む化合物を少なくとも 1 種類含んでおり、他方については還元剤を含む流体であり、上記処理用面の間で上記各流体を合流させて薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記半導体元素を含む化合物を流体中において還元剤と反応させて半導体微粒子を得るものである。なお、半導体元素とは具体的には、シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、炭素 (C)、および錫 (Sn) となる群から選ばれた元素である。また、本発明において、「半導体微粒子」には半導体性 n 型半導体微粒子と半導体性 p 型半導体微粒子が含まれる。つまり、シリコン微粒子の場合には、半導体性 n 型シリコン微粒子と半導体性 p 型シリコン微粒子が含まれる。また、シリコン微粒子はポーラスシリコン微粒子であっても良い。

30

【0038】

本発明で用いる、接近・離反可能に互に対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する方法としては、例えば本願出願人による、特開 2004-49957 号公報に記載されたものと同原理である装置を使用できる。

40

【0039】

以下、この方法の実施に適した流体処理装置について説明する。

図 1 (A) へ示す通り、この装置は、対向する第 1 及び第 2 の、2 つの処理用部 10, 20 を備え、少なくとも一方の処理用部が回転する。両処理用部 10, 20 の対向する面が、夫々処理用面 1, 2 として、両処理用面間にて、被処理流動体の処理を行う。第 1 処理用部 10 は第 1 処理用面 1 を備え、第 2 処理用部 20 は第 2 処理用面 2 を備える。

両処理用面 1, 2 は、被処理流動体の流路に接続され、被処理流動体の流路の一部を構

50

成する。

より詳しくは、この装置は、少なくとも2つの被処理流動体の流路を構成すると共に、各流路を、合流させる。

即ち、この装置は、第1の被処理流動体の流路に接続され、当該第1被処理流動体の流路の一部を形成すると共に、第1被処理流動体とは別の、第2被処理流動体の流路の一部を形成する。そして、この装置は、両流路を合流させて、処理用面1，2間において、両流動体を混合し、反応を伴う場合においては反応させる。図1（A）へ示す実施の形態において、上記の各流路は、密閉されたものであり、液密（被処理流動体が液体の場合）・気密（被処理流動体が気体の場合）とされている。

【0040】

10

具体的に説明すると、図1（A）に示す通り、この装置は、上記の第1処理用部10と、上記の第2処理用部20と、第1処理用部10を保持する第1ホルダ11と、第2処理用部20を保持する第2ホルダ21と、接面圧付与機構4と、回転駆動部と、第1導入部d1と、第2導入部d2と、流体圧付与機構p1と、第2流体供給部p2と、ケース3とを備える。

尚、回転駆動部は図示を省略する。

第1処理用部10と第2処理用部20とは、少なくとも何れか一方が、少なくとも何れか他方に、接近・離反可能となっており、両処理用面1，2は、接近・離反できる。

この実施の形態では、第1処理用部10に対して、第2処理用部20が接近・離反する。但し、これとは逆に、第1処理用部10が、第2処理用部20に対して接近・離反するものであってもよく、両処理用部10，20が互いに接近・離反するものであってもよい。

20

【0041】

第2処理用部20は、第1処理用部10の上方に配置されており、第2処理用部20の、下方を臨む面即ち下面が、上記の第2処理用面2であり、第1処理用部10の、上方を臨む面即ち上面が、上記の第1処理用面1である。

図1（A）へ示す通り、この実施の形態において、第1処理用部10及び第2処理用部20は、夫々環状体、即ちリングである。以下、必要に応じて第1処理用部10を第1リング10と呼び、第2処理用部20を第2リング20と呼ぶ。

この実施の形態において、両リング10，20は、金属製の一端が鏡面研磨された部材であり、当該鏡面を第1処理用面1及び第2処理用面2とする。即ち、第1リング10の上端面が第1処理用面1として、鏡面研磨されており、第2リング20の下端面が第2処理用面2として、鏡面研磨されている。

30

【0042】

少なくとも一方のホルダは、回転駆動部にて、他方のホルダに対して相対的に回転することができる。図1（A）の50は、回転駆動部の回転軸を示している。回転駆動部には電動機を採用することができる。回転駆動部にて、一方のリングの処理用面に対して、他方のリングの処理用面を相対的に回転させることができる。

この実施の形態において、第1ホルダ11は、回転軸50にて、回転駆動部から駆動力を受けて、第2ホルダ21に対して回転するものであり、これにて、第1ホルダ11と一体となっている第1リング10が第2リング20に対して回転する。第1リング10の内側において、回転軸50は、平面視、円形の第1リング10の中心と同心となるように、第1ホルダ11に設けられている。

40

第1リング10の回転は、第1リング10の軸心を中心とする。図示はしないが、軸心は、第1リング10の中心線を指し、仮想線である。

【0043】

上記の通り、この実施の形態において、第1ホルダ11は、第1リング10の第1処理用面1を上方に向けて、第1リング10を保持し、第2ホルダ21は、第2リング20の第2処理用面2を下方に向けて、第2リング20を保持している。

具体的には、第1及び第2ホルダ11，21は、夫々は、凹状のリング収容部を備える

50

。この実施の形態において、第1ホルダ11のリング収容部に、第1リング10が嵌合し、第1ホルダ11のリング収容部から出脱しないように、第1リング10はリング収容部に固定されている。

【0044】

即ち、上記の第1処理用面1は、第1ホルダ11から露出して、第2ホルダ21側を臨む。

第1リング10の材質は、金属の他、セラミックや焼結金属、耐磨耗鋼、その他金属に硬化処理を施したものや、硬質材をライニングやコーティング、メッキなどを施工したものを採用する。特に、回転するため、軽量の素材にて第1処理用部10を形成するのが望ましい。第2リング20の材質についても、第1リング10と同様のものを採用して実施

10

【0045】

一方、第2ホルダ21が備えるリング収容部41は、第2リング20の処理用面2を出没可能に収容する。

この第2ホルダ21が備えるリング収容部41は、第2リング20の、主として処理用面2側と反対側の部位を収容する凹部であり、平面視において、円を呈する、即ち環状に形成された、溝である。

リング収容部41は、第2リング20の寸法より大きく形成され、第2リング20との間に十分なクリアランスを持って、第2リング20を収容する。

このクリアランスにより、当該第2リング20は、このリング収容部41内にて、環状のリング収容部41の軸方向について、更に、当該軸方向と交差する方向について、変位することができる。言い換えれば、このクリアランスにより、当該第2リング20は、リング収容部41に対して、第2リング20の中心線を、上記リング収容部41の軸方向と平行の関係を崩すようにも変位できる。

20

以下、第2ホルダ21の、第2リング20に囲まれた部位を、中央部分22と呼ぶ。

上記について、換言すると、当該第2リング20は、このリング収容部41内にて、リング収容部41のスラスト方向即ち上記出脱する方向について、更に、リング収容部41の中心に対して偏心する方向について、変位することが可能に収容されている。また、リング収容部41に対して、第2リング20の周方向の各位置にて、リング収容部41からの出脱の幅が夫々異なるようにも変位可能に即ち芯振れ可能に、当該第2リング20は収容されている。

30

【0046】

上記の3つの変位の自由度、即ち、リング収容部41に対する第2リング20の、軸方向、偏心方向、芯振れ方向についての自由度を備えつつも、第2リング20は、第1リング10の回転に追従しないように第2ホルダ21に保持される。図示しないが、この点については、リング収容部41と第2リング20との夫々に、リング収容部41に対してその周方向に対する回転を規制する適当な当たりを設けて実施すればよい。但し、当該当たりは、上記3つの変位の自由度を損なうものであってはならない。

【0047】

上記の接面圧付与機構4は、第1処理用面1と第2処理用面2とを接近させる方向に作用させる力を、処理用部に付与する。この実施の形態では、接面圧付与機構4は、第2ホルダ21に設けられ、第2リング20を第1リング10に向けて付勢する。

40

接面圧付与機構4は、第2リング20の周方向の各位置即ち第2処理用面2の各位置を均等に、第1リング10へ向けて付勢する。接面圧付与機構4の具体的な構成については、後に詳述する。

図1(A)へ示す通り、上記のケース3は、両リング10、20外周面の外側に配置されたものであり、処理用面1、2間にて生成され、両リング10、20の外側に排出される生成物を収容する。ケース3は、図1(A)へ示すように、第1ホルダ11と第2ホルダ21を、収容する液密な容器である。但し、第2ホルダ21は、当該ケース3の一部としてケース3と一体に形成されたものとして実施することができる。

50

上記の通り、ケース 3 の一部とされる場合は勿論、ケース 3 と別体に形成される場合も、第 2 ホルダ 2 1 は、両リング 1 0、2 0 間の間隔、即ち、両処理用面 1、2 間の間隔に影響を与えるようには可動となっていない。言い換えると、第 2 ホルダ 2 1 は、両処理用面 1、2 間の間隔に影響を与えない。

ケース 3 には、ケース 3 の外側に生成物を排出するための排出口 3 2 が設けられている。

【0048】

第 1 導入部 d 1 は、両処理用面 1、2 間に、第 1 の被処理流動体¹⁰を供給する。

上記の流体圧付与機構 p 1 は、直接或いは間接的に、この第 1 導入部 d 1 に接続されて、第 1 被処理流動体に、流体圧を付与する。流体圧付与機構 p 1 には、コンプレッサ、その他のポンプを採用することができる。

この実施の形態において、第 1 導入部 d 1 は、第 2 ホルダ 2 1 の上記中央部分 2 2 の内部に設けられた流体の通路であり、その一端が、第 2 ホルダ 2 1 の、第 2 リング 2 0 が平面視において呈する円の中心位置にて、開口する。また、第 1 導入部 d 1 の他の一端は、第 2 ホルダ 2 1 の外部即ちケース 3 の外部において、上記流体圧付与機構 p 1 と接続されている。

【0049】

第 2 導入部 d 2 は、第 1 の被処理流動体と混合させる第 2 の流動体を処理用面 1、2 間へ供給する。この実施の形態において、第 2 導入部は、第 2 リング 2 0 の内部に設けられた流体の通路であり、その一端が、第 2 処理用面 2 にて開口し、他の一端に、第 2 流体供給部 p 2 が接続されている。²⁰

第 2 流体供給部 p 2 には、コンプレッサ、その他のポンプを採用することができる。

【0050】

流体圧付与機構 p 1 により、加圧されている、第 1 の被処理流動体は、第 1 導入部 d 1 から、両リング 1 0、2 0 の内側の空間に導入され、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 との間を通り、両リング 1 0、2 0 の外側に通り抜けようとする。

このとき、第 1 被処理流動体の送圧を受けた、第 2 リング 2 0 は、接面圧付与機構 4 の付勢に抗して、第 1 リング 1 0 から遠ざかり、両処理用面間に微小な間隔を開ける。両処理用面 1、2 の接近・離反による、両面 1、2 間の間隔について、後に詳述する。

両処理用面 1、2 間において、第 2 導入部 d 2 から第 2 の被処理流動体が供給され、第 1 の被処理流動体と合流し、処理用面の回転により、混合（反応）が促進される。そして、両流動体の混合（反応）による生成物が両処理用面 1、2 から、両リング 1 0、2 0 の外側に排出される。両リング 1 0、2 0 の外側に排出された生成物は、最終的に、ケース 3 の排出口 3 2 からケース 3 の外部に排出される（自己排出）。³⁰

上記の被処理流動体の混合及び反応（反応を伴う場合）は、第 2 処理用部 2 0 に対する第 1 処理用部 1 0 の回転駆動部による回転にて、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 とによって行われる。

第 1 及び第 2 の処理用面 1、2 間において、第 2 導入部 d 2 の開口部 m 2 の下流側が、上記の第 1 の被処理流動体と第 2 の被処理流動体とを混合させる処理室となる。具体的には、両処理用面 1、2 間において、第 2 リング 2 0 の底面を示す図 1 1（C）にて、斜線で示す、第 2 リング 2 0 の径の内外方向 r 1 について、第 2 導入部の開口部 m 2 即ち第 2 開口部 m 2 の外側の領域 H が、上記の処理室として機能する。従って、この処理室は、両処理用面 1、2 間において、第 1 導入部 d 1 と第 2 導入部 d 2 の両開口部 m 1、m 2 の下流側に位置する。⁴⁰

第 1 開口部 m 1 からリングの内側の空間を経て両処理用面 1、2 間へ導入された第 1 の被処理流動体に対して、第 2 開口部 m 2 から、両処理用面 1、2 間に導入された第 2 の被処理流動体が、上記処理室となる領域 H にて、混合され、反応を伴う場合においては両被処理流動体は反応する。流体圧付与機構 p 1 により送圧を受けて、流動体は、両処理用面 1、2 間の微小な隙間にて、リングの外側に移動しようとするが、第 1 リング 1 0 は回転しているので、上記領域 H において、混合された流動体は、リングの径の内外方向につい⁵⁰

て内側から外側へ直線的に移動するのではなく、処理用面を平面視した状態において、リングの回転軸を中心として、渦巻き状にリングの内側から外側へ移動する。このように、混合（反応）を行う領域Hにて、渦巻き状に内側から外側へ移動することによって、両処理用面1，2間の微小間隔にて、十分な混合（反応）に要する区間を確保することができ、均一な混合を促進することができる。

また、混合（反応）にて生ずる生成物は、上記の微小な第1及び第2の処理用面1，2間にて、均質な生成物となり、特に晶析や析出の場合微粒子となる。

少なくとも、上記の流体圧付与機構p1が負荷する送圧と、上記の接面圧付与機構4の付勢力と、リングの回転による遠心力のバランスの上に、両処理用面1，2間の間隔を好ましい微小な間隔にバランスさせることができ、更に、流体圧付与機構p1が負荷する送圧とリングの回転による遠心力を受けた被処理流動体が、上記の処理用面1，2間の微小な隙間を、渦巻き状に移動して、混合（反応）が促進される。

上記の混合（反応）は、流体圧付与機構p1が負荷する送圧やリングの回転により、強制的に行われる。即ち、混合（反応）は、接近・離反可能に互いに対向して配設され且つ少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1，2間で、強制的に、均一に起こる。

従って、特に、反応による生成物の晶出又は析出は、流体圧付与機構p1が負荷する送圧の調整や、リングの回転速度即ちリングの回転数の調整という、比較的コントロールしやすい方法により、制御できる。

このように、この流体処理装置は、送圧や遠心力の調整にて、生成物の大きさに影響を与える処理用面1，2間の間隔の制御を行え、更に、生成物の均一な生成に影響を与える上記領域Hにて移動する距離の制御が行える点で優れたものである。

また、上記の処理は、生成物が析出するものに限らず、液体の場合も含む。また、生成物が微粒子などの微細な固まりである場合、生成物が処理後の流体中に沈殿するものであっても良く、また、連続相中に分散相が存在する分散液の状態にあるものであっても良い。

尚、回転軸50は、鉛直に配置されたものに限定されるものではなく、水平方向に配位されたものであってもよく、傾斜して配位されたものであってもよい。処理中、両処理用面1，2間の微細な間隔にて混合（反応）がなされるものであり、実質的に重力の影響を排除できるからである。

図1（A）にあっては、第1導入部d1は、第2ホルダ21において、第2リング20の軸心と一致し、上下に鉛直に伸びたものを示している。但し、第1導入部d1は、第2リング20の軸心と一致しているものに限定されるものではなく、両リング10，20に囲まれた空間に、第1被処理流動体を供給できるものであれば、第2ホルダ21の中央部分22の他の位置に設けられていてもよく、更に、鉛直でなく、斜めに伸びるものであってもよい。

【0051】

図12（A）へ、上記装置のより好ましい実施の形態を示す。図示の通り、第2処理用部20は、上記の第2処理用面2と共に、第2処理用面2の内側に位置して当該第2処理用面2に隣接する受圧面23とを備える。以下この受圧面23を離反用調整面23とも呼ぶ。図示の通り、この離反用調整面23は、傾斜面である。

前述の通り、第2ホルダ21の底部即ち下部には、リング収容部41が形成され、そのリング収容部41内に、第2処理用部20が受容されている。また、図示はしないが、回り止めにて、第2処理用部20は、第2ホルダ21に対して回転しないよう、受容されている。上記の第2処理用面2は、第2ホルダ21から露出する。

この実施の形態において、処理用面1，2間の、第1処理用部10及び第2処理用部20の内側が、被処理物の流入部であり、第1処理用部10及び第2処理用部20の外側が、被処理物の流出部である。

【0052】

前記の接面圧力付与機構4は、第1処理用面1に対して第2処理用面2を、圧接又は近接した状態に押圧するものであり、この接面圧力と流体圧力などの両処理用面1，2間を

10

20

30

40

50

離反させる力との均衡によって、所定厚みの薄膜流体を形成する。言い換えれば、上記力の均衡によって、両処理用面 1、2 間の間隔を所定の微小間隔に保つ。

具体的には、この実施の形態において、接面圧力付与機構 4 は、上記のリング収容部 4 1 と、リング収容部 4 1 の奥に即ちリング収容部 4 1 の最深部に設けられた発条受容部 4 2 と、スプリング 4 3 と、エア導入部 4 4 とにて構成されている。

但し、接面圧力付与機構 4 は、上記リング収容部 4 1 と、上記発条受容部 4 2 と、スプリング 4 3 と、エア導入部 4 4 の少なくとも、何れか 1 つを備えるものであればよい。

【0053】

リング収容部 4 1 は、リング収容部 4 1 内の第 2 処理用部 2 0 の位置を深く或いは浅く、即ち上下に、変位することが可能なように、第 2 処理用部 2 0 を遊嵌している。

上記のスプリング 4 3 の一端は、発条受容部 4 2 の奥に当接し、スプリング 4 3 の他端は、リング収容部 4 1 内の第 2 処理用部 2 0 の前部即ち上部と当接する。図 1 において、スプリング 4 3 は、1 つしか現れていないが、複数のスプリング 4 3 にて、第 2 処理用部 2 0 の各部を押圧するものとするのが好ましい。即ち、スプリング 4 3 の数を増やすことによって、より均等な押圧力を第 2 処理用部 2 0 に与えることができるからである。従って、第 2 ホルダ 2 1 については、スプリング 4 3 が数本から数十本取付けられたマルチ型とするのが好ましい。

【0054】

この実施の形態において、上記エア導入部 4 4 にて他から、空気をリング収容部 4 1 内に導入することを可能としている。このような空気の導入により、リング収容部 4 1 と第 2 処理用部 2 0 との間を加圧室として、スプリング 4 3 と共に、空気圧を押圧力として第 2 処理用部 2 0 に与えることができる。従って、エア導入部 4 4 から導入する空気圧を調整することにて、運転中に第 1 処理用面 1 に対する第 2 処理用面 2 の接面圧力を調整することが可能である。尚空気圧を利用するエア導入部 4 4 の代わりに、油圧などの他の流体圧にて押圧力を発生させる機構を利用しても実施可能である。

接面圧力付与機構 4 は、上記の押圧力即ち接面圧力の一部を供給し調節する他、変位調整機構と、緩衝機構とを兼ねる。

詳しくは、接面圧力付与機構 4 は、変位調整機構として、始動時や運転中の軸方向への伸びや磨耗による軸方向変位にも、空気圧の調整によって追従し、当初の押圧力を維持できる。また、接面圧力付与機構 4 は、上記の通り、第 2 処理用部 2 0 を変位可能に保持するフローティング機構を採用することによって、微振動や回転アライメントの緩衝機構としても機能するのである。

【0055】

次に、上記の構成を採る処理装置の使用の状態について、図 1 (A) に基づいて説明する。

まず、第 1 の被処理流動体が、流体圧付与機構 p 1 からの送圧を受けて、密閉されたケースの内部空間へ、第 1 導入部 d 1 より導入される。他方、回転駆動部による回転軸 5 0 の回転によって、第 1 処理用部 1 0 が回転する。これにより、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 とは微小間隔を保った状態で相対的に回転する。

第 1 の被処理流動体は、微小間隔を保った両処理用面 1、2 間で、薄膜流体となり、第 2 導入部 d 2 から導入された第 2 被処理流動体は、両処理用面 1、2 間において、当該薄膜流体と合流して、同様に薄膜流体の一部を構成する。この合流により、第 1 及び第 2 の被処理流動体が混合されて生成物が形成される。そして反応を伴う場合にあっては、両流動体が反応して、均一な反応が促進されて、その反応生成物が形成される。これにより、析出を伴う場合にあっては比較的均一で微細な粒子の生成が可能となり、析出を伴わない場合にあっては、均一な混合状態（反応を伴う場合にあっては均一な反応）が実現される。なお、析出した生成物は、第 1 処理用面 1 の回転により第 2 処理用面 2 との間で剪断を受けることにて、さらに微細化される場合もあると考えられる。ここで、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 とは、1 μm から 1 mm、特に 1 μm から 10 μm の微小間隔に調整されることにより、均一な混合状態（反応を伴う場合にあっては均一な反応）を実現すると

共に、数 μm 単位の超微粒子の生成をも可能とする。

生成物は、両処理用面 1, 2 間から出て、ケース 3 の排出口 3 2 からケース外部へ排出される。排出された生成物は、周知の減圧装置にて、真空或いは減圧された雰囲気内にて霧状にされ、雰囲気内の他に当たることによって流動体として流れ落ちたものが脱気後の液状物として回収することができる。

尚、この実施の形態において、処理装置は、ケースを備えるものとしたが、このようなケースを設けずに実施することもできる。例えば、脱気するための減圧タンク即ち真空タンクを設け、そのタンク内部に、処理装置を配置して、実施することが可能である。その場合、当然上記の排出口は、処理装置には備えられない。

【0056】

10

上記のように、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 とは、機械的なクリアランスの設定では不可能とされた μm 単位の微小間隔に調整され得るものであるが、そのメカニズムを次に説明する。

第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 とは、相対的に接近・離反可能であり、且つ相対的に回転する。この例では、第 1 処理用面 1 が回転し、第 2 処理用面 2 が軸方向に移動可能な構造（フローティング構造）を持って第 1 処理用面 1 に対して接近・離反する。

よって、この例では、第 2 処理用面 2 の軸方向位置が、力即ち、前述の接面圧力と離反力のバランスによって、 μm 単位の精度で設定されることにより、両処理用面 1, 2 間の微小間隔の設定がなされる。

【0057】

20

図 1 2 (A) へ示す通り、接面圧力としては、接面圧力付与機構 4 において、エア導入部 4 4 から空気圧即ち正圧を付与した場合の当該圧力、スプリング 4 3 の押圧力を挙げることができる。

尚、図 1 2 ~ 1 5, 1 7 に示す実施の形態において、図面の煩雑を避けるため、第 2 導入部 d 2 は、省略して描いてある。この点について、第 2 導入部 d 2 が設けられていない位置の断面と考えればよい。また、図中、U は上方を、S は下方を、夫々示している。

他方、離反力としては、離反側の受圧面、即ち第 2 処理用面 2 及び離反用調整面 2 3 に作用する流体圧と、第 1 処理用部 1 0 の回転による遠心力と、エア導入部 4 4 に負圧を掛けた場合の当該負圧とを挙げることができる。

尚、装置を洗浄するに際して、上記のエア導入部 4 4 に掛ける負圧を大きくすることにより、両処理用面 1, 2 を大きく離反させることができ、洗浄を容易に行うことができる。

30

そして、これらの力の均衡によって、第 2 処理用面 2 が第 1 処理用面 1 に対して所定の微小間隔を隔てた位置にて安定することにより、 μm 単位の精度での設定が実現する。

【0058】

離反力をさらに詳しく説明する。

まず、流体圧に関しては、密閉された流路中にある第 2 処理用部 2 0 は、流体圧付与機構 p 1 から被処理流動体の送り込み圧力即ち流体圧を受ける。その際、流路中の第 1 処理用面に対向する面、即ち第 2 処理用面 2 と離反用調整面 2 3 が離反側の受圧面となり、この受圧面に流体圧が作用して、流体圧による離反力が発生する。

40

次に、遠心力に関しては、第 1 処理用部 1 0 が高速に回転すると、流体に遠心力が作用し、この遠心力の一部は両処理用面 1, 2 を互いに遠ざける方向に作用する離反力となる。

更に、上記のエア導入部 4 4 から負圧を第 2 処理用部 2 0 へ与えた場合には、当該負圧が離反力として作用する。

以上、本願の説明においては、第 1 第 2 の処理用面 1, 2 を互いに離反させる力を離反力として説明するものであり、上記に示した力を離反力から排除するものではない。

【0059】

上述のように、密閉された被処理流動体の流路において、処理用面 1, 2 間の被処理流動体を介し、離反力と、接面圧力付与機構 4 が奏する接面圧力とが均衡した状態を形成す

50

ることにより、両処理用面 1, 2 間に、均一な混合状態を実現し、反応を伴う場合にあっては均一な反応を実現すると共に、微細な生成物の晶出・析出を行うのに適した薄膜流体を形成する。このように、この装置は、処理用面 1, 2 間に強制的に薄膜流体を介することにより、従来の機械的な装置では不可能であった微小な間隔を、両処理用面 1, 2 の間に維持することを可能として、生成物として微粒子を、高精度に生成することを実現したのである。

【0060】

言い換えると処理用面 1, 2 間における薄膜流体の厚みは、上述の離反力と接面圧力の調整により、所望の厚みに調整し、必要とする均一な混合状態（反応を伴う場合にあっては均一な反応）の実現と、微細な生成物の生成処理を行うことができる。従って、薄膜流体の厚みを小さくしようとする場合、離反力に対して相対的に接面圧力が大きくなるように、接面圧力或いは離反力を調整すればよく、逆に薄膜流体の厚みを大きくしようとするれば、接面圧力に対して相対的に離反力が大きくなるように、離反力或いは接面圧力を調整すればよい。

10

接面圧力を増加させる場合、接面圧力付与機構 4 において、エア導入部 44 から空気圧即ち正圧を付与し、又は、スプリング 43 を押圧力の大きなものに変更或いはその個数を増加させればよい。

離反力を増加させる場合、流体圧付与機構 p 1 の送り込み圧力を増加させ、或いは第 2 処理用面 2 や離反用調整面 23 の面積を増加させ、またこれに加えて、第 1 処理用部 10 の回転を調整して遠心力を増加させ或いはエア導入部 44 からの圧力を低減すればよい。もしくは負圧を付与すればよい。スプリング 43 は、伸びる方向に押圧力を発する押し発条としたが、縮む方向に力を発する引き発条として、接面圧力付与機構 4 の構成の一部又は全部とすることが可能である。

20

離反力を減少させる場合、流体圧付与機構 p 1 の送り込み圧力を減少させ、或いは第 2 処理用面 2 や離反用調整面 23 の面積を減少させ、またこれに加えて、第 1 処理用部 10 の回転を調整して遠心力を減少させ或いはエア導入部 44 からの圧力を増加させればよい。もしくは負圧を低減すればよい。

【0061】

さらに、接面圧力及び離反力の増加減少の要素として、上記の他に粘度などの被処理流動体の性状も加えることができ、このような被処理流動体の性状の調整も、上記の要素の調整として、行うことができる。

30

【0062】

なお、離反力のうち、離反側の受圧面即ち、第 2 処理用面 2 及び離反用調整面 23 に作用する流体圧は、メカニカルシールにおけるオープニングフォースを構成する力として理解される。

メカニカルシールにあっては、第 2 処理用部 20 がコンプレッションリングに相当するが、この第 2 処理用部 20 に対して流体圧が加えられた場合に、第 2 処理用部 20 を第 1 処理用部 10 から離反する力が作用する場合、この力がオープニングフォースとされる。

より詳しくは、上記の第 1 の実施の形態のように、第 2 処理用部 20 に離反側の受圧面即ち、第 2 処理用面 2 及び離反用調整面 23 のみが設けられている場合には、送り込み圧力の全てがオープニングフォースを構成する。なお、第 2 処理用部 20 の背面側にも受圧面が設けられている場合、具体的には、後述する図 12 (B) 及び図 17 の場合には、送り込み圧力のうち、離反力として働くものと接面圧力として働くものとの差が、オープニングフォースとなる。

40

【0063】

ここで、図 12 (B) を用いて、第 2 処理用部 20 の他の実施の形態について説明する。

図 12 (B) に示す通り、この第 2 処理用部 20 のリング収容部 41 より露出する部位であり且つ内周面側に、第 2 処理用面 2 と反対側即ち上方側を臨む接近用調整面 24 が設けられている。

50

即ち、この実施の形態において、接面圧力付与機構 4 は、リング収容部 4 1 と、エア導入部 4 4 と、上記接近用調整面 2 4 とにて構成されている。但し、接面圧力付与機構 4 は、上記リング収容部 4 1 と、上記発条受容部 4 2 と、スプリング 4 3 と、エア導入部 4 4 と、上記接近用調整面 2 4 の少なくとも、何れか 1 つを備えるものであればよい。

【0064】

この接近用調整面 2 4 は、被処理流動体 に掛けた所定の圧力を受けて第 1 処理用面 1 に第 2 処理用面 2 を接近させる方向に移動させる力を発生させ、接近用接面圧力付与機構 4 の一部として、接面圧力 の供給側の役目を担う。一方第 2 処理用面 2 と前述の離反用調整面 2 3 とは、被処理流動体 に掛けた所定の圧力を受けて第 1 処理用面 1 から第 2 処理用面 2 を離反させる方向に移動させる力を発生させ、離反力 の一部についての供給側の役目を担うものである。

10

接近用調整面 2 4 と、第 2 処理用面 2 及び離反用調整面 2 3 とは、共に前述の被処理流動体 の送圧を受ける受圧面であり、その向きにより、上記接面圧力 の発生と、離反力 の発生という異なる作用を奏する。

【0065】

処理用面の接近・離反 の方向、即ち第 2 リング 2 0 の出沒方向と直交する仮想平面上に投影した接近用調整面 2 4 の投影面積 A 1 と、当該仮想平面に投影した第 2 処理用部 2 0 の第 2 処理用面 2 及び離反側受圧面 2 3 との投影面積の合計面積 A 2 との、面積比 A 1 / A 2 は、バランス比 K と呼ばれ、上記のオープニングフォース の調整に重要である。

接近用調整面 2 4 の先端と離反側受圧面 2 3 の先端とは、共に環状の第 2 処理用部 2 0 の内周面 2 5 即ち先端線 L 1 に規定されている。このため、接近用調整面 2 4 の基端線 L 2 をどこに置くかの決定で、バランス比 K の調整が行われる。

20

即ち、この実施の形態において、被処理流動体 の送り出しの圧力をオープニングフォース として利用する場合、第 2 処理用面 2 及び離反用調整面 2 3 との合計投影面積を、接近用調整面 2 4 の投影面積より大きいものとすることによって、その面積比率に応じたオープニングフォース を発生させることができる。

【0066】

上記のオープニングフォース については、上記バランスライン、即ち接近用調整面 2 4 の面積 A 1 を変更することで、被処理流動体 の圧力、即ち流体圧により調整できる。

摺動面実面圧 P、即ち、接面圧力 のうち流体圧によるものは次式で計算される。

30

$$P = P_1 \times (K - k) + P_s$$

ここで P 1 は、被処理流動体 の圧力即ち流体圧を示し、K は上記のバランス比 を示し、k はオープニングフォース係数 を示し、P s はスプリング及び背圧力 を示す。

このバランスライン の調整により摺動面実面圧 P を調整することで処理用面 1、2 間を所望の微小隙間量にし被処理流動体 による薄膜流体 を形成させ、生成物を微細とし、また、均一な混合（反応）処理を行うのである。

【0067】

通常、両処理用面 1、2 間の薄膜流体 の厚みを小さくすれば、生成物をより細かくすることができる。逆に、当該薄膜流体 の厚みを大きくすれば、処理が粗くなり単位時間あたりの処理量が増加する。従って、上記の摺動面実面圧 P の調整により、両処理用面 1、2 間の隙間を調整して、所望の均一な混合状態（反応を伴う場合にあっては均一な反応）を実現すると共に微細な生成物を得ることができる。以下、摺動面実面圧 P を面圧 P と呼ぶ。

40

この関係を纏めると、上記の生成物 を粗くする場合、バランス比 を小さくし、面圧 P を小さくし、上記隙間 を大きくして、上記薄膜流体の厚み を大きくすればよい。逆に、上記の生成物 をより細かくする場合、バランス比 K を大きくし、面圧 P を大きくし、上記隙間 を小さくし、上記薄膜流体の厚み を小さくする。

このように、接面圧力付与機構 4 の一部として、接近用調整面 2 4 を形成して、そのバランスライン の位置にて、接面圧力 の調整、即ち処理用面間の隙間を調整するものとしても実施できる。

50

【0068】

上記の隙間の調整には、既述の通り、他に、前述のスプリング43の押圧力や、エア導入部44の空気圧を考慮して行う。また、流体圧即ち被処理流動体の送り圧力の調整や、更に、遠心力の調整となる、第1処理用部10即ち第1ホルダ11の回転の調整も、重要な調整の要素である。

上述の通り、この装置は、第2処理用部20と、第2処理用部20に対して回転する第1処理用部10とについて、被処理流動体の送り込み圧力と当該回転遠心力、また接面圧力で圧力バランスを取り両処理用面に所定の薄膜流体を形成させる構成にしている。またリングの少なくとも一方をフローティング構造とし芯振れなどのアライメントを吸収し接触による磨耗などの危険性を排除している。

10

【0069】

この図12(B)の実施の形態においても、上記の調整用面を備える以外の構成については、図1(A)に示す実施の形態と同様である。

また、図12(B)に示す実施の形態において、図17に示すように、上記の離反用調整面23を設けずに実施することも可能である。

図12(B)や図17に示す実施の形態のように、接近用調整面24を設ける場合、接近用調整面24の面積A1を上記の面積A2よりも大きいものとすることにより、オープニングフォースを発生させずに、逆に、被処理流動体に掛けられた所定の圧力は、全て接面圧力として働くことになる。このような設定も可能であり、この場合、他の離反力を大きくすることにより、両処理用面1, 2を均衡させることができる。

20

上記の面積比にて、流体から受ける力の合力として、第2処理用面2を第1処理用面1から離反させる方向へ作用させる力が定まる。

【0070】

上記の実施の形態において、既述の通り、スプリング43は、摺動面即ち処理用面に均一な応力を与える為に、取付け本数は、多いほどよい。但し、このスプリング43については、図13へ示すように、シングルコイル型スプリングを採用することも可能である。これは、図示の通り、中心を環状の第2処理用部20と同心とする1本のコイル型スプリングである。

第2処理用部20と第2ホルダ21との間は、気密となるようにシールし、当該シールには、周知の手段を採用することができる。

30

【0071】

図14に示すように、第2ホルダ21には、第2処理用部20を、冷却或いは加熱して、その温度を調整することが可能な温度調整用ジャケット46が設けられている。また、図14の3は、前述のケースを示しており、このケース3にも、同様の目的の温度調整用ジャケット35が設けられている。

第2ホルダ21の温度調整用ジャケット46は、第2ホルダ21内において、リング収容部41の側面に形成された水回り用の空間であり、第2ホルダ21の外部に通じる通路47, 48と連絡している。通路47, 48は、何れか一方が温度調整用ジャケット46に、冷却用或いは加熱用の媒体を導入し、何れか他方が当該媒体を排出する。

また、ケース3の温度調整用ジャケット35は、ケース3の外周を被覆する被覆部34にて、ケース3の外周面と当該被覆部34との間に設けられた、加熱用水或いは冷却水を通す通路である。

40

この実施の形態では、第2ホルダ21とケース3とが、上記の温度調整用のジャケットを備えるものとしたが、第1ホルダ11にも、このようなジャケットを設けて実施することが可能である。

【0072】

接面圧力付与機構4の一部として、上記以外に、図15に示すシリンダ機構7を設けて実施することも可能である。

このシリンダ機構7は、第2ホルダ21内に設けられたシリンダ空間部70と、シリンダ空間部70をリング収容部41と連絡する連絡部71と、シリンダ空間部70内に収容

50

され且つ連絡部 7 1 を通じて第 2 処理用部 2 0 と連結されたピストン体 7 2 と、シリンダ空間部 7 0 上部に連絡する第 1 ノズル 7 3 と、シリンダ空間部 7 0 下部に連絡する第 2 ノズル 7 4 と、シリンダ空間部 7 0 上部とピストン体 7 2 との間に介された発条などの押圧体 7 5 とを備えたものである。

【0073】

ピストン体 7 2 は、シリンダ空間部 7 0 内にて上下に摺動可能であり、ピストン体 7 2 の当該摺動にて第 2 処理用部 2 0 が上下に摺動して、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 との間の隙間を変更することができる。

図示はしないが、具体的には、コンプレッサなどの圧力源と第 1 ノズル 7 3 とを接続し、第 1 ノズル 7 3 からシリンダ空間部 7 0 内のピストン体 7 2 上方に空気圧即ち正圧を掛けることにて、ピストン体 7 2 を下方に摺動させ、第 1 及び第 2 処理用面 1, 2 間の隙間を狭めることができる。また図示はしないが、コンプレッサなどの圧力源と第 2 ノズル 7 4 とを接続し、第 2 ノズル 7 4 からシリンダ空間部 7 0 内のピストン体 7 2 の下方に空気圧即ち正圧を掛けることにて、ピストン体 7 2 を上方に摺動させ、第 2 処理用部 2 0 を移動させて第 1 及び第 2 処理用面 1, 2 間の隙間を広げる、即ち開く方向に移動させることができる。このように、ノズル 7 3, 7 4 にて得た空気圧で、接面圧力を調整できるのである。

10

【0074】

リング収容部 4 1 内における第 2 処理用部 2 0 の上部と、リング収容部 4 1 の最上部との間に余裕があっても、ピストン体 7 2 がシリンダ空間部 7 0 の最上部 7 0 a と当接するように設定することにより、このシリンダ空間部 7 0 の最上部 7 0 a が、両処理用面 1, 2 間の隙間の幅の上限を規定する。即ち、ピストン体 7 2 とシリンダ空間部 7 0 の最上部 7 0 a とが、両処理用面 1, 2 の離反を抑止する離反抑止部として、更に言い換えると、両処理用面 1, 2 間の隙間の最大開き量を規制する機構として機能する。

20

【0075】

また、両処理用面 1, 2 同士が当接していなくても、ピストン体 7 2 がシリンダ空間部 7 0 の最下部 7 0 b と当接するように設定することにより、このシリンダ空間部 7 0 の最下部 7 0 b が、両処理用面 1, 2 間の隙間の幅の下限を規定する。即ち、ピストン体 7 2 とシリンダ空間部 7 0 の最下部 7 0 b とが、両処理用面 1, 2 の近接を抑止する近接抑止部として、更に言い換えると、両処理用面 1, 2 間の隙間の最小開き量を規制する機構として機能する。

30

このように上記隙間の最大及び最小の開き量を規制しつつ、ピストン体 7 2 とシリンダ空間部 7 0 の最上部 7 0 a との間隔 z_1 、換言するとピストン体 7 2 とシリンダ空間部 7 0 の最下部 7 0 b との間隔 z_2 を上記ノズル 7 3, 7 4 の空気圧にて調整する。

【0076】

ノズル 7 3, 7 4 は、別個の圧力源に接続されたものとしてもよく、一つの圧力源を切り換えて或いはつなぎ換えて接続するものとしてもよい。

また圧力源は、正圧を供給するものでも負圧を供給するものでも何れでも実施可能である。真空などの負圧源と、ノズル 7 3, 7 4 とを接続する場合、上記の動作は反対になる。

40

前述の他の接面圧力付与機構 4 に代え或いは前述の接面圧力付与機構 4 の一部として、このようなシリンダ機構 7 を設けて、被処理流動体の粘度や性状によりノズル 7 3, 7 4 に接続する圧力源の圧力や間隔 z_1 , z_2 の設定を行い薄膜流体の厚みを所望値にしせん断力をかけて均一な混合状態（反応を伴う場合にあっては均一な反応）を実現し、微細な粒子を生成させることができる。特に、このようなシリンダ機構 7 にて、洗浄時や蒸気滅菌時など摺動部の強制開閉を行い洗浄や滅菌の確実性を上昇させることも可能とした。

【0077】

図 16 (A) ~ (C) に示すように、第 1 処理用部 1 0 の第 1 処理用面 1 に、第 1 処理用部 1 0 の中心側から外側に向けて、即ち径方向について伸びる溝状の凹部 1 3...1 3 を形成して実施してもよい。この場合、図 16 (A) へ示すように、凹部 1 3...1 3 は

50

、第1処理用面1上をカーブして或いは渦巻き状に伸びるものとして実施可能であり、図16(B)へ示すように、個々の凹部13がL字状に屈曲するものであっても実施可能であり、また、図16(C)に示すように、凹部13...13が真っ直ぐ放射状に伸びるものであっても実施可能である。

【0078】

また、図16(D)へ示すように、図16(A)～(C)の凹部13は、第1処理用面1の中心側に向かう程深いものとなるように勾配をつけて実施するのが好ましい。また、溝状の凹部13は、連続したもの他、断続するものであっても実施可能である。

この様な凹部13を形成することにより被処理流動体の吐出量の増加または発熱量の減少への対応や、キャビテーションコントロールや流体軸受け効果などの効果がある。

10

上記の図16に示す各実施の形態において、凹部13は、第1処理用面1に形成するものとしたが、第2処理用面2に形成するものとしても実施可能であり、更には、第1及び第2の処理用面1, 2の双方に形成するものとしても実施可能である。

【0079】

処理用面に、上記の凹部13やテーパを設けない場合、若しくは、これらを処理用面の一部に偏在させた場合、処理用面1, 2の面粗度が被処理流動体に与える影響は、上記凹部13を形成するものに比して、大きいものとなる。従って、このような場合、被処理流動体の粒子が小さくなればなるほど、面粗度を下げる、即ちきめの細かいものとする必要がある。特に均一な混合(反応)を目的とする場合、その処理用面の面粗度については、既述の鏡面即ち鏡面加工を施した面とするほうが均一な混合状態(反応を伴う場合にあっては均一な反応)を実現し、微粒子を得る事を目的とする場合には、微細で単分散な生成物の晶出・析出を実現する上で有利である。

20

図12乃至図17に示す実施の形態においても、特に明示した以外の構成については図1(A)又は図11(C)に示す実施の形態と同様である。

【0080】

また、上記の各実施の形態において、ケース内は全て密封されたものとしたが、この他、第1処理用部10及び第2処理用部20の内側のみ密封され、その外側は開放されたものとしても実施可能である。即ち、第1処理用面1及び第2処理用面2との間を通過するまでは流路は密封され、被処理流動体は送圧を全て受けるものとするが、通過後は、流路は開放され処理後の被処理流動体は送圧を受けないものとしてもよい。

30

流体圧付与機構p1には、加圧装置として、既述のとおり、コンプレッサを用いて実施するのが好ましいが、常に被処理流動体に所定の圧力を掛けることが可能であれば、他の手段を用いて実施することもできる。例えば、被処理流動体の自重を利用して、常に一定の圧力を被処理流動体に付与するものとしても実施可能である。

【0081】

上記の各実施の形態における処理装置について総括すると、被処理流動体に所定の圧力を付与し、この所定の圧力を受けた被処理流動体が流される密封された流体流路に、第1処理用面1及び第2処理用面2の少なくとも2つの接近・離反可能な処理用面を接続し、両処理用面1, 2を接近させる接面圧力を付与し、第1処理用面1と第2処理用面2とを相対的に回転させることにより、メカニカルシールにおいてシールに利用される薄膜流体を、被処理流動体を用いて発生させ、メカニカルシールと逆に(薄膜流体をシールに利用するのではなく)、当該薄膜流体を第1処理用面1及び第2処理用面2の間から敢えて漏らして、混合(反応)の処理を、両面間1, 2にて膜とされた被処理流動体間にて実現し、回収することを特徴とするものである。

40

このような画期的な方法により、両処理用面1, 2間の間隔を1μmから1mmとする調整、特に、1～10μmとする調整を可能とした。

【0082】

上記の実施の形態において、装置内は密閉された流体の流路を構成するものであり、処理装置の(第1被処理流動体の)導入部側に設けた流体圧付与機構p1にて、被処理流動体は加圧されたものであった。

50

この他、このような流体圧付与機構 p 1 を用いて加圧するものではなく、被処理流動体の流路は開放されたものであっても実施可能である。

図 18 乃至図 20 へ、そのような処理装置の一実施の形態を示す。尚、この実施の形態において、処理装置として、生成されたものから、液体を除去し、目的とする固体（結晶）のみを最終的に確保する機能を備えた装置を例示する。

図 18 (A) は処理装置の略縦断面図であり、図 18 (B) はその一部切欠拡大断面図である。図 19 は、図 18 に示す処理装置が備える第 1 処理用部 1 の平面図である。図 20 は、上記処理装置の第 1 及び第 2 処理用部 1, 2 の一部切欠要部略縦断面図である。

【0083】

この図 18 乃至図 20 に示す装置は、上記の通り、大気圧下で、処理の対象となる流体即ち被処理流動体或いはこのような処理の対象物を搬送する流体が投入されるものである。

尚、図 18 (B) 及び図 20 において、図面の煩雑を避けるため、第 2 導入部 d 2 は、省略して描いてある（第 2 導入部 d 2 が設けられていない位置の断面と考えればよい）。

図 18 (A) に示す通り、この流体処理装置は、混合装置 G と、減圧ポンプ Q とを備えたものである。この混合装置 G は、回転する部材である第 1 処理用部 101 と、当該処理用部 101 を保持する第 1 ホルダ 111 と、ケースに対して固定された部材である第 2 処理用部 102 と、当該第 2 処理用部 102 が固定された第 2 ホルダ 121 と、付勢機構 103 と、動圧発生機構 104 (図 19 (A)) と、第 1 ホルダ 111 と共に第 1 処理用部 101 を回転させる駆動部と、ハウジング 106 と、第 1 被処理流動体を供給（投入する）する第 1 導入部 d 1 と、流体を減圧ポンプ Q へ排出する排出部 108 とを備える。駆動部については図示を省略する。

【0084】

上記の第 1 処理用部 101 と第 2 処理用部 102 は、夫々、円柱の中心をくり抜いた形状の環状体である。両処理用部 101, 102 は、両処理用部 101, 102 の夫々が呈する円柱の一底面を処理用面 110, 120 とする部材である。

上記の処理用面 110, 120 は、鏡面研磨された平坦部を有する。この実施の形態において、第 2 処理用部 102 の処理用面 120 は、面全体に鏡面研磨が施された平坦面である。また、第 1 処理用部 101 の処理用面 110 は、面全体を第 2 処理用部 102 と同様の平坦面とするが、図 19 (A) へ示す通り、平坦面中に、複数の溝 112...112 を有する。この溝 112...112 は、第 1 処理用部 101 が呈する円柱の中心を中心側として円柱の外周方向へ、放射状に伸びる。

上記の第 1 及び第 2 の処理用部 101, 102 の処理用面 110, 120 についての、鏡面研磨は、面粗度 Ra を 0.01~1.0 μm とするのが好ましい。この鏡面研磨については、Ra を 0.03~0.3 μm とするのがより好ましい。

処理用部 101, 102 の材質については、硬質且つ鏡面研磨が可能なものを採用する。処理用部 101, 102 のこの硬さについて、少なくともビッカース硬さ 1500 以上が好ましい。また、線膨張係数が小さい素材を、若しくは、熱伝導の高い素材を、採用するのが好ましい。処理にて熱を発する部分と他の部分との間で、膨張率の差が大きいと歪みが発生して、適正なクリアランスの確保に影響するからである。

このような処理用部 101, 102 の素材として、特に、SIC 即ちシリコンカーバイドでビッカース硬さ 2000~2500 のもの、表面に DLC 即ちダイヤモンドライクカーボンでビッカース硬さ 3000~4000 のもの、コーティングが施された SIC、WC 即ちタングステンカーバイドでビッカース硬さ 1800 のもの、表面に DLC コーティングが施された WC、ZrB₂ や BTC, B₄C に代表されるボロン系セラミックでビッカース硬さ 4000~5000 のものなどを採用するのが好ましい。

【0085】

図 18 に示されるハウジング 106 は、底部の図示は省略するが、有底の筒状体であり、上方が上記の第 2 ホルダ 121 に覆われている。第 2 ホルダ 121 は、下面に上記第 2 処理用部 102 が固定されており、上方に上記導入部 d 1 が設けられている。導入部 d 1

は、外部から流体や被処理物を投入するためのホッパ170を備える。

図示はしないが、上記の駆動部は、電動機などの動力源と、当該動力源から動力の供給を受けて回転するシャフト50とを備える。

図18(A)に示すように、シャフト50は、ハウジング106の内部に配され上下に伸びる。そして、シャフト50の上端部に上記の第1ホルダ111が、設けられている。第1ホルダ111は、第1処理用部101を保持するものであり、上記の通りシャフト50に設けられることにより、第1処理用部101の処理用面110を第2処理用部102の処理用面120に対応させる。

【0086】

第1ホルダ111は、円柱状体であり、上面中央に、第1処理用部101が固定されている。第1処理用部101は、第1ホルダ111と一体となるように、固着され、第1ホルダ111に対してその位置を変えない。

一方、第2ホルダ121の上面中央には、第2処理用部102を受容する受容凹部124が形成されている。

上記の受容凹部124は、環状の横断面を有する。第2処理用部102は、受容凹部124と、同心となるように円柱状の受容凹部124内に収容される。

この受容凹部124の構成は、図1(A)に示す実施の形態と同様である(第1処理用部101は第1リング10と、第1ホルダ111は第1ホルダ11と、第2処理用部102は第2リング20と、第2ホルダ121は第2ホルダ21と対応する)。

【0087】

そして、この第2ホルダ121が、上記の付勢機構103を備える。付勢機構103は、バネなどの弾性体を用いるのが好ましい。付勢機構103は、図1(A)の接面圧付と機構4と対応し、同様の構成を採る。即ち、付勢機構103は、第2処理用部102の処理用面120と反対側の面即ち底面を押圧し、第1処理用部101側即ち下方に第2処理用部102の各位置を均等に付勢する。

【0088】

一方、受容凹部124の内径は、第2処理用部102の外径よりも大きく、これにて、上記の通り同心に配設した際、第2処理用部102の外周面102bと受容凹部124の内周面との間には、図18(B)に示すように、隙間t1が設定される。

同様に、第2処理用部102の内周面102aと受容凹部124の中心部分22の外周面との間には、図18(B)に示すように、隙間t2が設定される。

上記隙間t1、t2の夫々は、振動や偏芯挙動を吸収するためのものであり、動作寸法以上確保され且つシールが可能となる大きさに設定する。例えば、第1処理用部101の直径が100mmから400mmの場合、当該隙間t1、t2の夫々は、0.05~0.3mmとするのが好ましい。

第1ホルダ111は、シャフト50へ一体に固定され、シャフト50と共に回転する。また、図示しないが、回り止めによって、第2ホルダ121に対して、第2処理用部102は回らない。しかし、両処理用面110、120間に、処理に必要な0.1~10μmのクリアランス、即ち図20(B)に示す微小な間隔tを確保するため、図18(B)に示すように、受容凹部124の底面、即ち天部と、第2処理用部102の天部124a、即ち上面との間に隙間t3が設けられる。この隙間t3については、上記のクリアランスと共に、シャフト50の振れや伸びを考慮して設定する。

【0089】

上記のように、隙間t1~t3の設定により、第1処理用部101は、図18(B)に示すように、第2処理用部102に対して接近・離反する方向z1に可変であるのみならず、その処理用面110の傾き方向z2についても可変としている。

即ち、この実施の形態において、付勢機構103と、上記隙間t1~t3とが、フローティング機構を構成し、このフローティング機構によって、少なくとも第2処理用部102の中心や傾きを、数μmから数mmの程度の僅かな量、可変としている。これにて、回転軸の芯振れ、軸膨張、第1処理用部101の面振れ、振動を吸収する。

【0090】

第1処理用部101の処理用面110が備える前記の溝112について、更に詳しく説明する。溝112の後端は、第1処理用部101の内周面101aに達するものであり、その先端を第1処理用部101の外側y即ち外周面側に向けて伸ばす。この溝112は、図19(A)へ示すように、その横断面積を、環状の第1処理用部101の中心x側から、第1処理用部101の外側y即ち外周面側に向かうにつれて、漸次減少するものとしている。

溝112の左右両側面112a, 112bの間隔w1は、第1処理用部101の中心x側から、第1処理用部101の外側y即ち外周面側に向かうにつれて小さくなる。また、溝112の深さw2は、図19(B)へ示すように、第1処理用部101の中心x側から、第1処理用部101の外側y即ち外周面側に向かうにつれて、小さくなる。即ち、溝112の底112cは、第1処理用部101の中心x側から、第1処理用部101の外側y即ち外周面側に向かうにつれて、浅くなる。

このように、溝112は、その幅及び深さの双方を、外側y即ち外周面側に向かうにつれて、漸次減少するものとして、その横断面積を外側yに向けて漸次減少させている。そして、溝112の先端即ちy側は、行き止まりとなっている。即ち、溝112の先端即ちy側は、第1処理用部101の外周面101bに達するものではなく、溝112の先端と外周面101bとの間には、外側平坦面113が介在する。この外側平坦面113は、処理用面110の一部である。

【0091】

この図19へ示す実施の形態において、このような溝112の左右両側面112a, 112bと底112cとが流路制限部を構成している。この流路制限部と、第1処理用部101の溝112周囲の平坦部と、第2処理用部102の平坦部とが、動圧発生機構104を構成している。

但し、溝112の幅及び深さの何れか一方についてののみ、上記の構成を採るものとして、断面積を減少させるものとしてよい。

上記の動圧発生機構104は、第1処理用部101の回転時、両処理用部101, 102間を通り抜けようとする流体によって、両処理用部101, 102の間に所望の微小間隔を確保することを可能とする、両処理用部101, 102を離反させる方向に働く力を発生させる。このような動圧の発生により、両処理用面110, 120間に、0.1~10 μ mの微小間隔を発生させることができる。このような微小間隔は、処理の対象によって、調整し選択すればよいのであるが、1~6 μ mとするのが好ましく、より好ましくは、1~2 μ mである。この装置においては、上記のような微小間隔による従来にない均一な混合状態（反応を伴う場合にあっては均一な反応）の実現と微細な粒子の生成が可能である。

【0092】

溝112...112の夫々は、真っ直ぐ、中心x側から外側yに伸びるものであっても実施可能である。但し、この実施の形態において、図19(A)に示すように、第1処理用部101の回転方向rについて、溝112の中心x側が、溝112の外側yよりも、先行するように即ち前方に位置するように、湾曲して溝112を伸びるものとしている。

このように溝112...112が湾曲して伸びることにより、動圧発生機構104による離反力の発生をより効果的に行うことができる。

【0093】

次に、この装置の動作について説明する。

図18(A)に示すように、ホッパ170から投入され、第1導入部d1を通ってくる第1被処理流動体Rは、環状の第2処理用部102の中空部を通り、第1処理用部101の回転による遠心力を受け、両処理用部101, 102間に入り、回転する第1処理用部101の処理用面110と、第2処理用部102の処理用面120との間にて、均一な混合（反応）と、場合により微細な粒子の生成が行われ、その後、両処理用部101, 102の外側に出て、排出部108から減圧ポンプQ側へ排出される（以下必要に応じて第1被

処理流動体Rを単に流体Rと呼ぶ)。

上記において、環状の第2処理用部102の中空部に入った流体Rは、図20(A)へ示すように、先ず、回転する第1処理用部101の溝112に入る。一方、鏡面研磨された、平坦部である両処理用面110、120は、空気や窒素などの気体を通して気密性が保たれている。従って、回転による遠心力を受けても、そのままでは、付勢機構103によって押し合わされた両処理用面110、120の間に、溝112から流体Rは入り込むことはできない。しかし、流路制限部として形成された溝112の上記両側面112a、112bや底112cに、流体Rは徐々に突き当たり、両処理用面110、120を離反させる方向に働く動圧を発生させる。図20(B)へ示すように、これによって、流体Rが溝112から平坦面に滲み出し、両処理用面110、120の間に微小間隔t即ちクリアランスを確保することができる。そして、このような鏡面研磨された平坦面の間で、均一な混合(反応)と、場合により微細な粒子の生成が行われる。また上述の溝112の湾曲が、より確実に流体へ遠心力を作用させ、上記動圧の発生をより効果的にしている。

10

このように、この流体処理装置は、動圧と付勢機構103による付勢力との均衡にて、両鏡面即ち処理用面110、120間に、微細で均一な間隔即ちクリアランスを確保することを可能とした。そして、上記の構成により、当該微小間隔は、1μm以下の超微細なものとすることができる。

また、上記フローティング機構の採用により、処理用面110、120間のアライメントの自動調整が可能となり、回転や発生した熱による各部の物理的な変形に対して、処理用面110、120間の各位置における、クリアランスのばらつきを抑制し、当該各位置における上記の微小間隔の維持を可能とした。

20

【0094】

尚、上記の実施の形態において、フローティング機構は、第2ホルダ121にのみ設けられた機構であった。この他、第2ホルダ121に代え、或いは第2ホルダ121と共に、フローティング機構を、第1ホルダ111にも設けるものとして実施することも可能である。

【0095】

図21乃至図23に、上記の溝112について、他の実施の形態を示す。

図21(A)(B)に示すように、溝112は、流路制限部の一部として、先端に平らな壁面112dを備えるものとして実施することができる。また、この図21に示す実施の形態では、底112cにおいて、第1壁面112dと、内周面101aとの間に段差112eが設けられており、この段差112eも流路制限部の一部を構成する。

30

図22(A)(B)に示すように、溝112は、複数に分岐する枝部112f...112fを備えるものとし、各枝部112fがその幅を狭めることにより流路制限部を備えるものとしても実施可能である。

図21及び図22の実施の形態においても、特に示した以外の構成については、図1(A)、図11(C)、図18乃至図20に示す実施の形態と同様である。

【0096】

また、上記の各実施の形態において、溝112の幅及び深さの少なくとも何れか一方について、第1処理用部101の内側から外側に向けてその寸法を漸次小さくすることにて、流路制限部を構成するものとした。この他、図23(A)や図23(B)へ示す通り、溝112の幅や深さを変化させずに、溝112に終端面112fを設けることによって、このような溝112の終端面112fを流路制限部とすることができる。図19、図21及び図22に示す実施の形態において示した通り、動圧発生は、溝112の幅及び深さを既述の通り変化させることによって溝112の底や両側面を傾斜面とすることで、この傾斜面が流体に対する受圧部になり動圧を発生させた。一方図23(A)(B)に示す実施の形態では、溝112の終端面が流体に対する受圧部になり動圧を発生させる。

40

また、この図23(A)(B)に示す場合、溝112の幅及び深さの少なくとも何れか一方の寸法を漸次小さくすることも併せて実施することができる。

尚、溝112の構成について、上記の図19、図21乃至図23に示すものに限定され

50

るものではなく、他の形状の流路制限部を備えたものとして実施することが可能である。

例えば、図19、図21乃至図23に示すものでは、溝112は、第1処理用部101の外側に突き抜けるものではなかった。即ち、第1処理用部101の外周面と、溝112との間には、外側平坦面113が存在した。しかし、このような実施の形態に限定されるものではなく、上述の動圧を発生されることが可能であれば、溝112は、第1処理用部101の外周面側に達するものであっても実施可能である。

例えば、図23(B)に示す第1処理用部101の場合、点線で示すように、溝112の他の部位よりも断面積が小さな部分を、外側平坦面113に形成して実施することができる。

また、溝112を、上記の通り内側から外側へ向けて漸次断面積を小さくするように形成し、溝112の第1処理用部101の外周に達した部分(終端)を、最も断面積が小さいものとするればよい(図示せず)。但し、動圧を効果的に発生させる上で、図19、図21乃至図23に示すように、溝112は、第1処理用部101の外周面側に突き抜けないほうが好ましい。

【0097】

ここで、上記図18乃至図23に示す各実施の形態について、総括する。

この流体処理装置は、平坦処理用面を有する回転部材と同じく平坦処理用面を有する固定部材とをそれらの平坦処理用面で同心的に相対向させ、回転部材の回転下に固定部材の開口部より被処理原料を供給しながら両部材の対向平面処理用面間にて処理する流体処理装置において機械的にクリアランスを調整するのではなく、回転部材に増圧機構を設けて、その圧力発生によりクリアランスを保持し、かつ、機械的クリアランス調整では不可能であった1~6 μ mの微小クリアランスを可能とし、混合(反応)の均一化及び、場合により生成粒子の微細化の能力が著しく向上出来たものである。

即ち、この流体処理装置は、回転部材と固定部材がその外周部に平坦処理用面を有しその平坦処理用面において、面上の密封機能を有することで、流体静力学的な即ちハイドロスタティックな力、流体動力学的な即ちハイドロダイナミックな力、或いは、エアロスタティック-エアロダイナミックな力を発生させる高速回転式の流体処理装置を提供しようとするものである。上記の力は、上記密封面間に僅かな間隙を発生させ、また非接触で機械的に安全で高度な混合(反応)の均一化の機能を有した流体処理装置を提供することができる。この僅かな隙間が形成されうる要因は、一つは、回転部材の回転速度によるものであり、もう一つは、被処理物(流体)の投入側と排出側の圧力差によるものである。投入側に圧力付与機構が付設されていない場合即ち大気圧下で被処理物(流体)を投入される場合、圧力差が無いわけであるから回転部材の回転速度だけで密封面間の分離を生じさせる必要がある。これは、ハイドロダイナミックもしくはエアロダイナミック力として知られている。

【0098】

図18(A)に示す装置において、減圧ポンプQを上記混合装置Gの排出部に接続したものを示したが、既述の通りハウジング106を設けず、また減圧ポンプQを設けずに、図24(A)に示すように処理装置を減圧用のタンクTとして、当該タンクTの中に、混合装置Gを配設することにて実施することが可能である。

この場合、タンクT内を真空或いは真空に近い状態に減圧することにて、混合装置Gにて生成された被処理物をタンクT内に霧状に噴射せしめ、タンクTの内壁にぶつかって流れ落ちる被処理物を回収すること、或いはこのような流れ落ちる被処理物に対して気体(蒸気)として分離されタンクT内上部に充満するものを回収することにて、処理後の目的物を得ることができる。

また、減圧ポンプQを用いる場合も、図24(B)へ示すように、混合装置Gに、減圧ポンプQを介して、気密なタンクTを接続することにより、当該タンクT内にて、処理後の被処理物を霧状にして、目的物の分離・抽出を行うことができる。

更に、図24(C)へ示すように、減圧ポンプQを直接タンクTに接続し、当該タンクTに、減圧ポンプQと、減圧ポンプQとは別の流体Rの排出部とを接続して、目的物の分

10

20

30

40

50

離を行うことができる。この場合、気化部については、減圧ポンプQに吸いよせられ、液体R（液状部）は排出部より、気化部とは別に排出される。

【0099】

上述してきた各実施の形態では、第1及び第2の2つの被処理流動体を、夫々第2ホルダ21、121及び第2リング20、102から、導入して、混合（反応）させるものを示した。

次に、装置への被処理流動体の導入に関する他の実施の形態について、順に説明する。

【0100】

図1（B）へ示す通り、図1（A）へ示す処理装置に、第3導入部d3を設けて第3の被処理流動体を、両処理用面1、2間へ導入して、第2被処理流動体と同様第1被処理流動体へ混合（反応）させるものとしても実施できる。

10

第3導入部d3は、第1の被処理流動体と混合させる第3の被処理流動体を処理用面1、2間へ供給する。この実施の形態において、第3導入部d3は、第2リング20の内部に設けられた流体の通路であり、その一端が第2処理用面2にて開口し、他の一端に第3流体供給部p3が接続されている。

第3流体供給部p3には、コンプレッサ、その他のポンプを採用することができる。

第3導入部d3の第2処理用面2における開口部は、第2導入部d2の開口部よりも、第1処理用面1の回転の中心の外側に位置する。即ち、第2処理用面2において、第3導入部d3の開口部は、第2導入部d2の開口部よりも、下流側に位置する。第3導入部d3の開口部と第2導入部d2の開口部との間には、第2リング20の径の内外方向について、間隔が開けられている。

20

この図1（B）へ示す装置も、第3導入部d3以外の構成については、図1（A）へ示す実施の形態と同様である。尚、この図1（B）、更に、以下に説明する、図1（C）、図1（D）、図2～図11において、図面の煩雑を避けるため、ケース3を省略する。尚、図9（B）（C）、図10、図11（A）（B）においては、ケース3の一部を描いてある。

【0101】

更に、図1（C）へ示すように、図1（B）へ示す処理装置に、第4導入部d4を設けて第4の被処理流動体を、両処理用面1、2間へ導入して、第2及び第3の被処理流動体と同様第1被処理流動体へ混合（反応）させるものとしても実施できる。

30

第4導入部d4は、第1の被処理流動体と混合させる第4の被処理流動体を処理用面1、2間へ供給する。この実施の形態において、第4導入部d4は、第2リング20の内部に設けられた流体の通路であり、その一端が第2処理用面2にて開口し、他の一端に第4流体供給部p4が接続されている。

第4流体供給部p4には、コンプレッサ、その他のポンプを採用することができる。

第4導入部d4の第2処理用面2における開口部は、第3導入部d3の開口部よりも、第1処理用面1の回転の中心の外側に位置する。即ち、第2処理用面2において、第4導入部d4の開口部は、第3導入部d3の開口部よりも、下流側に位置する。

この図1（C）へ示す装置について、第4導入部d4以外の構成については、図1（B）へ示す実施の形態と同様である。

40

また、図示はしないが、更に、第5導入部や、第6導入部など、5つ以上の導入部を設けて、夫々5種以上の被処理流動体を、混合（反応）させるものとしても実施できる。

【0102】

また、図1（D）へ示す通り、図1（A）の装置では、第2ホルダ21に設けられていた第1導入部d1を、第2ホルダ21に設ける代わりに、第2導入部d2同様、第2処理用面2に設けて実施することができる。この場合、第2処理用面2において、第1導入部d1の開口部は、第2導入部d2よりも、回転の中心側即ち上流側に位置する。

上記の図1（D）へ示す装置では、第2導入部d2の開口部と、第3導入部d3の開口部は、共に第2リング20の第2処理用面2に配置されるものであった。しかし、導入部の開口部は、このような処理用面に対する配置に限定されるものではない。特に、図2（

50

A)へ示す通り、第2導入部d2の開口部を、第2リング20の内周面の、第2処理用面2に隣接する位置に設けて実施することもできる。この図2(A)へ示す装置において、第3導入部d3の開口部は、図1(B)へ示す装置と同様、第2処理用面2に配置されているが、第2導入部d2の開口部を、このように第2処理用面2の内側であって、第2処理用面2へ隣接する位置に配置することによって、第2の被処理流動体を処理用面に直ちに導入できる。

【0103】

このように第1導入部d1の開口部を第2ホルダ21に設け、第2導入部d2の開口部を第2処理用面2の内側であって、第2処理用面2へ隣接する位置に配置することで(この場合、上記第3導入部d3を設けることは必須ではない)、特に複数の被処理流動体を反応させる場合において、第1導入部d1から導入される被処理流動体と第2導入部d2から導入される被処理流動体とを反応させない状態で両処理用面1,2間へ導入し、両処理用面1,2間において両者を初めて反応させることができる。よって、上記構成は、特に反応性の高い被処理流動体を用いる場合に適している。

【0104】

なお、上記の「隣接」とは、第2導入部d2の開口部を、図2(A)に示すように第2リング20の内側側面に接するようにして設けた場合に限られるものではない。第2リング20から第2導入部d2の開口部までの距離が、複数の被処理流動体が両処理用面1,2間へ導入される前に混合(反応)が完全になされない程度とされていれば良く、例えば、第2ホルダ21の第2リング20に近い位置に設けたものであっても良い。また、第2導入部d2の開口部を第1リング10あるいは第1ホルダ11の側に設けても良い。

【0105】

更に、上記の図1(B)へ示す装置において、第3導入部d3の開口部と第2導入部d2の開口部との間には、第2リング20の径の内外方向について、間隔が開けられていたが、図2(B)へ示す通り、そのような間隔を設けずに、両処理用面1,2間に第2及び第3の被処理流動体を導入されると直ちに両流動体が合流するものとしても実施できる。処理の対象によって、このような図2(B)へ示す装置を選択すればよい。

また、上記の図1(D)へ示す装置についても、第1導入部d1の開口部と第2導入部d2の開口部との間には、第2リング20の径の内外方向について、間隔が開けられていたが、そのような間隔を設けずに、両処理用面1,2間に第1及び第2の被処理流動体を導入すると直ちに両流動体が合流するものとしても実施できる(図示しない)。処理の対象によって、このような開口部の配置を選択すればよい。

上記の図1(B)及び図1(C)に示す実施の形態では、第2処理用面2において、第3導入部d3の開口部を、第2導入部d2の開口部の下流側、言い換えると、第2リング20の径の内外方向について第2導入部d2の開口部の外側に配置するものとした。この他、図2(C)及び図3(A)へ示す通り、第2処理用面2において、第3導入部d3の開口部を、第2導入部d2の開口部と、第2リング20の周方向r0について異なる位置に配置するものとしても実施できる。図3において、m1は第1導入部d1の開口部即ち第1開口部を、m2は第2導入部d2の開口部即ち第2開口部を、m3は第3導入部d3の開口部(第3開口部)を、r1はリングの径の内外方向を、夫々示している。

また、第1導入部d1を第2リング20に設ける場合も、図2(D)へ示す通り、第2処理用面2において、第1導入部d1の開口部を、第2導入部d2の開口部と、第2リング20の周方向について異なる位置に配置するものとしても実施できる。

【0106】

上記の図3(A)へ示す装置では、第2リング20の処理用面2において、周方向r0の異なる位置に2つの導入部の開口部が配置されたものを示したが、図3(B)へ示す通り、リングの周方向r0の異なる位置に3つの導入部の開口部を配置し、或いは図3(C)へ示す通り、リングの周方向r0の異なる位置に4つの導入部の開口部を配置して実施することもできる。尚、図3(B)(C)において、m4は、第4導入部の開口部を示し、図3(C)においてm5は第5導入部の開口部を示している。また、図示はしないが、

導入部の開口部を、リングの周方向 r_0 の異なる位置に5つ以上設けて実施することもできる。

上記に示す装置において、第2導入部乃至第5導入部は、夫々異なる被処理流動体即ち、第2、第3、第4、第5の被処理流動体を、導入することができる。一方、第2～第5の開口部 $m_2 \sim m_5$ から、全て同種の即ち、第2被処理流動体を処理用面間に導入するものとしても実施できる。図示はしないが、この場合、第2導入部乃至第5導入部は、リング内部にて連絡しており、一つの流体供給部、即ち第2流体供給部 p_2 に接続されているものとして実施できる。

また、リングの周方向 r_0 の異なる位置に導入部の開口部を複数設けたものと、リングの径方向即ち径の内外方向 r_1 の異なる位置に導入部の開口部を複数設けたものを、複合して実施することもできる。

10

例えば、図3(D)へ示す通り、第2処理用面2に8つの導入部の開口部 $m_2 \sim m_9$ が設けられており、そのうち4つである $m_2 \sim m_5$ は、リングの周方向 r_0 の異なる位置であり且つ径方向 r_1 について同じ位置に設けられたものであり、他の4つである $m_6 \sim m_9$ はリングの周方向 r_0 の異なる位置であり且つ径方向 r_1 について同じ位置に設けられている。そして、当該他の開口部 $m_6 \sim m_9$ は、径方向 r_1 について、上記4つの開口部 $m_2 \sim m_5$ の径方向の外側に配置されている。また、この外側の開口部は、夫々、内側の開口部と、リングの周方向 r_0 について同じ位置に設けてもよいが、リングの回転を考慮して、図3(D)へ示すように、リングの周方向 r_0 の異なる位置に設けて実施することもできる。また、その場合も、開口部について、図3(D)に示す配置や数に限定されるものではない。

20

例えば、図3(E)へ示す通り、径方向外側の開口部が多角形の頂点位置、即ちこの場合四角形の頂点位置に配置され、当該多角形の辺上に、径方向内側の開口部が位置するように配置することもできる。勿論この他の配置を採ることもできる。

また、第1開口部 m_1 以外の開口部は、何れも第2被処理流動体を処理用面間に導入するものとした場合、各第2被処理流動体を導入する当該開口部を、処理用面の周方向 r_0 について、点在させるのではなく、図3(F)へ示す通り、周方向 r_0 について、連続する開口部として実施することもできる。

【0107】

尚、処理の対象によっては、図4(A)へ示す通り、図1(A)に示す装置において、第2リング20に設けていた第2導入部 d_2 を、第1導入部 d_1 と同様、第2ホルダ21の中央部分22へ設けて実施することもできる。この場合、第2リング20の中心に位置する第1導入部 d_1 の開口部に対し、その外側に、間隔を開けて、第2導入部 d_2 の開口部が位置する。また、図4(B)へ示す通り、図4(A)へ示す装置について、第2リング20に第3導入部 d_3 を設けて実施することもできる。図4(C)へ示す通り、図4(A)へ示す装置において、第1導入部 d_1 の開口部と第2導入部 d_2 の開口部との間に間隔を設けず、第2リング20の内側の空間へ第1及び第2の被処理流動体を導入されると直ちに両流動体が合流するものとしても実施できる。更にまた、処理の対象によっては、図4(D)へ示す通り、図4(A)へ示す装置において、第2導入部 d_2 同様、第3導入部 d_3 も第2ホルダ21に設けて実施することができる。図示はしないが、4つ以上の導入部を第2ホルダ21に設けて実施することもできる。

30

40

また、処理の対象によっては、図5(A)へ示す通り、図4(D)へ示す装置において、第2リング20に第4導入部 d_4 を設けて第4の被処理流動体を両処理用面1, 2間へ導入するものとしても実施できる。

【0108】

図5(B)へ示す通り、図1(A)へ示す装置において、第2導入部 d_2 を、第1リング10へ設け、第1処理用面1に第2導入部 d_2 の開口部を備えるものとしても実施できる。

図5(C)へ示す通り、図5(B)へ示す装置において、第1リング10に第3導入部 d_3 を設けて、第1処理用面1において、第3導入部 d_3 の開口部を、第2導入部 d_2 の

50

開口部と、第1リング10の周方向について異なる位置に配置するものとしても実施できる。

図5(D)へ示す通り、図5(B)へ示す装置において、第2ホルダ21へ第1導入部d1を設ける代わりに、第2リング20へ第1導入部d1を設け、第2処理用面2に、第1導入部d1の開口部を配置するものとしても実施できる。この場合、第1及び第2の導入部d1、d2の両開口部は、リングの径の内外方向について、同じ位置に配置されている。

【0109】

また、図6(A)へ示す通り、図1(A)へ示す装置において、第3導入部d3を、第1リング10へ設け、第1処理用面1へ第3導入部d3の開口部を配置するものとしても実施できる。この場合、第2及び第3の導入部d2、d3の両開口部は、リングの径の内外方向について、同じ位置に配置されている。但し、上記の両開口部を、リングの径の内外方向について、異なる位置に配置するものとしてもよい。

図5(C)へ示す装置において、第2及び第3の導入部d2、d3の両開口部を、第1リング10の径の内外方向について同じ位置に設けると共に、第1リング10の周方向即ち回転方向について異なる位置に設けたが、当該装置において、図6(B)へ示す通り、第2及び第3導入部d2、d3の両開口部を、第1リング10の周方向について同じ位置に設けると共に、第1リング10の径の内外方向について異なる位置に設けて実施することができる。この場合図6(B)へ示す通り、第2及び第3導入部d2、d3の両開口部の間には、第1リング10の径の内外方向に間隔を開けておくものとしても実施でき、または図示はしないが、当該間隔を開けずに直ちに、第2被処理流動体と第3被処理流動体とが合流するものとしても実施できる。

また、図6(C)へ示す通り、第2ホルダ21へ第1導入部d1を設ける代わりに、第2導入部d2と共に、第1リング10へ第1導入部d1を設けて実施することもできる。この場合、第1処理用面1において、第1導入部d1の開口部を、第2導入部d2の開口部の、上流側(第1リング10の径の内外方向について内側)に設ける。第1導入部d1の開口部と第2導入部d2の開口部との間には、第1リング10の径の内外方向について、間隔を開けておく。但し図示はしないが、このような間隔を開けずに実施することもできる。

また、図6(D)へ示す通り、図6(C)へ示す装置の第1処理用面1にあって、第1リング10の周方向の異なる位置に、第1導入部d1と第2導入部d2夫々の開口部を配置するものとしても実施することができる。

また、図示はしないが、図6(C)(D)へ示す実施の形態において、第1リング10へ3つ以上の導入部を設けて、第2処理用面2において、周方向の異なる位置に、或いは、リングの径の内外方向の異なる位置に、各開口部を配置するものとしても実施することもできる。例えば、第2処理用面2において採った、図3(B)～図3(F)に示す開口部の配置を第1処理用面1においても採用することができる。

【0110】

図7(A)へ示す通り、図1(A)へ示す装置において、第2導入部d2を第2リング20へ設ける代わりに、第1ホルダ11へ設けて実施することができる。この場合、第1ホルダ11上面の第1リング10に囲まれた部位において、第1リング10の回転の中心軸の中心に第2導入部d2の開口部を配置するのが好ましい。

図7(B)へ示す通り、図7(A)へ示す実施の形態において、第3導入部d3を、第2リング20へ設けて、第3導入部d3の開口部を第2処理用面2へ配置することができる。

また、図7(C)へ示す通り、第1導入部d1を第2ホルダ21へ設ける代わりに、第1ホルダ11へ設けて実施することができる。この場合、第1ホルダ11上面の第1リング10に囲まれた部位において、第1リング10の回転の中心軸に第1導入部d1の開口部を配置するのが好ましい。また、この場合、図示の通り、第2導入部d2を第1リング10へ設けて、第1処理用面1へ、その開口部を配置することができる。また、図示はし

ないが、この場合、第2導入部d2を第2リング20へ設けて、第2処理用面2へ、その開口部を配置することができる。

更に、図7(D)へ示す通り、図7(C)へ示す第2導入部d2を、第1導入部d1と共に、第1ホルダ11へ設けて実施することもできる。この場合、第1ホルダ11上面の第1リング10に囲まれた部位において、第2導入部d2の開口部を配置する。また、この場合、図7(C)において、第2リング20へ設けた第2導入部d2を、第3導入部d3とすればよい。

【0111】

上記の図1～図7に示す各実施の形態において、第1ホルダ11及び第1リング10が、第2ホルダ21及び第2リング20に対して回転するものとした。この他、図8(A)へ示す通り、図1(A)へ示す装置において、第2ホルダ21に、回転駆動部から回転力を受けて回転する回転軸51を設けて、第1ホルダ11とは逆方向に第2ホルダ21を回転させるものとしても実施できる。回転軸51についての回転駆動部は、第1ホルダ11の回転軸50を回転させるものと別に設けるものとしてもよく、或いはギアなどの動力伝達手段により、第1ホルダ11の回転軸50を回転させる駆動部から動力を受けるものとしても実施できる。この場合第2ホルダ21は、前述のケースと別体に形成されて、第1ホルダ11と同様、当該ケース内に回転可能に収容されたものとする。

また、図8(B)へ示す通り、図8(A)に示す装置において、第2リング20に第2導入部d2を設ける代わりに、図7(B)の装置と同様に第1ホルダ11に第2導入部d2を設けて実施することができる。

また、図示はしないが、図8(B)へ示す装置において、第2導入部d2を、第1ホルダ11に代え第2ホルダ21へ設けて実施することもできる。この場合、第2導入部d2は、図4(A)の装置と同様である。図8(C)へ示す通り、図8(B)へ示す装置において、第2リング20に第3導入部d3を設けて、当該導入部d3の開口部を、第2処理用面2に配置して実施することもできる。

更に、図8(D)へ示す通り、第1ホルダ11を回転させずに、第2ホルダ21のみを回転させるものとしても実施できる。図示はしないが、図1(B)～図7に示す装置においても、第1ホルダ11と共に第2ホルダ21を回転させるものや、或いは第2ホルダ21のみ単独で回転させるものとしても実施できる。

【0112】

図9(A)へ示すように、第2処理用部20はリングとし、第1処理用部10をリングでなく、他の実施の形態の第1ホルダ11と同様の、直接回転軸50を備えて回転する部材とすることができる。この場合、第1処理用部10の上面を第1処理用面1とし、当該処理用面は環状でなく、即ち中空部分を備えない、一様に平らな面とする。また、この図9(A)に示す装置において、図1(A)の装置と同様、第2導入部d2を、第2リング20に設け、その開口部を第2処理用面2に配置している。

【0113】

図9(B)へ示す通り、図9(A)へ示す装置において、第2ホルダ21を、ケース3と独立したものとし、ケース3と当該第2ホルダ21との間に、第2リング20が設けられた第1処理用部10へ接近・離反させる弾性体などの接面圧付与機構4を設けて実施することもできる。この場合、図9(C)へ示すように、第2処理用部20をリングとするのではなく、上記の第2ホルダ21に相当する部材とし、当該部材の下面を第2処理用面2として形成することができる。更に、図10(A)へ示す通り、図9(C)へ示す装置において、第1処理用部10もリングとするのではなく、図9(A)(B)へ示す装置と同様他の実施の形態において第1ホルダ11に相当する部位を第1処理用部10とし、その上面を第1処理用面1として実施することができる。

【0114】

上記の各実施の形態において、少なくとも第1の被処理流動体は、第1処理用部10と第2処理用部20即ち、第1リング10と第2リング20の中心部から供給され、他の被処理流動体による処理、即ち混合(反応)後、その径の内外方向について外側へ排出され

10

20

30

40

50

るものとした。

この他、図10(B)へ示す通り、第1リング10及び第2リング20の外側から、内側に向けて、第1の被処理流動体を供給するものとしても実施できる。この場合、図示の通り、第1ホルダ11及び第2ホルダ21の外側をケース3にて密閉し、第1導入部d1を当該ケース3に直接設けて、ケースの内側であって、両リング10、20の突合せ位置と対応する部位に、当該導入部の開口部を配置する。そして、図1(A)の装置において第1導入部d1が設けられていた位置、即ち第1ホルダ11におけるリング1の中心となる位置に、排出部36を設ける。また、ホルダの回転の中心軸を挟んで、ケースの当該開口部の反対側に、第2導入部d2の開口部を配置する。但し、第2導入部d2の開口部は、第1導入部d1の開口部と同様、ケースの内側であって、両リング10、20の突合せ位置と対応する部位に配置するものであればよく、上記のように、第1導入部d1の開口部の反対側に形成するのに限定されるものではない。

10

この場合、両リング10、20の径の外側が、上流となり、両リング10、20の内側が下流側となる。

【0115】

このように、被処理流動体の移動を外側から内側に向けて行う場合、図16(E)に示すように、第1処理用部10の第1処理用面1に、第1処理用部10の外側から中心側に向けて伸びる溝状の凹部13...13を形成して実施することも可能である。このような凹部13...13を形成することにより、前述のバランス比Kについては、100%以上のアンバランス型とするのが好ましい。この結果、回転時に、上記の溝状の凹部13...13に動圧が発生し、両処理用面1、2は確実に非接触で回転でき、接触による磨耗などの危険がなくなる。この図16(E)に示す実施の形態において、被処理流動体の圧力による離反力は、凹部13の内端13aにて発生する。

20

【0116】

図10(C)に示す通り、図10(B)へ示す装置において、ケース3の側部に設けた第2導入部d2を、当該位置に代え、第1リング10に設けて、その開口部を第1処理用面1に配置するものとしても実施できる。この場合において、図10(D)に示す通り、第1処理用部10をリングとして形成するのではなく、図9(A)、図9(B)や図10(A)に示す装置と同様、他の実施の形態において第1ホルダ11に相当する部位を、第1処理用部10とし、その上面を第1処理用面1とし、更に、当該第1処理用部10内に第2導入部d2を設けて、その開口部を第1処理用面1に配置するものとしても実施できる。

30

【0117】

図11(A)へ示す通り、図10(D)へ示す装置において、第2処理用部20もリングとして形成するのではなく、他の実施の形態において第2ホルダ21に相当する部材を第2処理用部20とし、その下面を第2処理用面2として実施することができる。そして、第2処理用部20を、ケース3と独立した部材とし、ケース3と第2処理用部20との間に、図9(B)(C)、図10(A)に示す装置と同じ接面圧付与機構4を設けて実施することができる。

また、図11(B)へ示す通り、図11(A)に示す装置の第2導入部d2を第3導入部d3とし、別途第2導入部d2を設けるものとしても実施できる。この場合、第2処理用面2において第2導入部d2の開口部を第3導入部d3の開口部よりも下流側に配置する。

40

前述の図4に示す各装置、図5(A)、図7(A)(B)(D)、図8(B)(C)に示す装置は、処理用面1、2間に達する前に、第1の被処理流動体に対して、他の被処理流動体が合流するものであり、晶出や析出の反応の速いものには適さない。しかし、反応速度の遅いものについては、このような装置を採用することもできる。

【0118】

本願発明に係る方法の発明の実施に適した流体処理装置について、以下に纏めておく。

前述の通り、この流体処理装置は、被処理流動体に所定の圧力を付与する流体圧付与機構と、この所定圧力の被処理流動体が流される密封された流体流路に設けられた第1処理

50

用部 10 と第 1 処理用部 10 に対して相対的に接近・離反可能な第 2 処理用部 20 の少なくとも 2 つの処理用部と、これらの処理用部 10、20 において互いに対向する位置に設けられた第 1 処理用面 1 及び第 2 処理用面 2 の少なくとも 2 つの処理用面と、第 1 処理用部 10 と第 2 処理用部 20 とを相対的に回転させる回転駆動機構とを備え、両処理用面 1、2 間にて、少なくとも 2 種の被処理流動体の混合の処理を行う（反応を伴う場合にあっては反応の処理も行う）ものである。第 1 処理用部 10 と第 2 処理用部 20 のうち少なくとも第 2 処理用部 20 は、受圧面を備えるものであり、且つ、この受圧面の少なくとも一部が第 2 処理用面 2 により構成され、受圧面は、流体圧付与機構が被処理流動体の少なくとも一方に付与する圧力を受けて第 1 処理用面 1 から第 2 処理用面 2 を離反させる方向に移動させる力を発生させる。そして、この装置にあって、接近・離反可能且つ相対的に回転する第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 との間に上記の圧力を受けた被処理流動体を通されることにより、各被処理流動体が所定厚みの薄膜流体を形成しながら両処理用面 1、2 間を通過することで、当該被処理流動体間において、所望の混合状態（反応）が生じる。

10

【0119】

また、この流体処理装置において、第 1 処理用面 1 及び第 2 処理用面 2 の少なくとも一方の、微振動やアライメントを調整する緩衝機構を備えたものを採用するのが好ましい。

【0120】

また、この流体処理装置において、第 1 処理用面 1 及び第 2 処理用面 2 の一方又は双方の、磨耗などによる軸方向の変位を調整して、両処理用面 1、2 間の薄膜流体の厚みを維持することを可能とする変位調整機構を備えたものを採用するのが好ましい。

20

【0121】

更に、この流体処理装置にあっては、上記の流体圧付与機構として、被処理流動体に対して一定の送り込み圧を掛けるコンプレッサなどの加圧装置を採用することができる。

尚、上記の加圧装置は、送り込み圧の増減の調整を行えるものを採用する。この加圧装置は、設定した圧力を一定に保つことができる必要があるが、処理用面間の間隔を調整するパラメータとして、調整を行える必要があるからである。

【0122】

また、この流体処理装置には、上記の第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 との間の最大間隔を規定し、それ以上の両処理用面 1、2 の離反を抑止する離反抑止部を備えるものを採用することができる。

30

【0123】

更にまた、この流体処理装置には、上記の第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 との間の最小間隔を規定し、それ以上の両処理用面 1、2 の近接を抑止する近接抑止部を備えたものを採用することができる。

【0124】

更に、この流体処理装置には、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 の双方が、互いに逆の方向に回転するものを採用することができる。

【0125】

また、この流体処理装置には、上記第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 の一方或いは双方の温度を調整する、温度調整用のジャケットを備えたものを採用することができる。

40

【0126】

また更に、この流体処理装置には、上記第 1 処理用面 1 及び第 2 処理用面 2 の一方或いは双方の少なくとも一部は、鏡面加工されたものを採用するのが好ましい。

【0127】

この流体処理装置には、上記第 1 処理用面 1 及び第 2 処理用面 2 の一方或いは双方は、凹部を備えたものを採用することができる。

【0128】

更に、この流体処理装置には、一方の被処理流動体に混合（反応）させる他方の被処理流動体の供給手段として、一方の被処理流動体の通路とは独立した別途の導入路を備え、上記第 1 処理用面と第 2 処理用面の少なくとも何れ一方に、上記の別途の導入路に通じる

50

開口部を備え、当該別途の導入路から送られてきた他方の被処理流動体を、上記一方の被処理流動体に導入することができるものを採用するのが好ましい。

【0129】

また、本願発明を実施する流体処理装置として、被処理流動体に所定の圧力を付与する流体圧付与機構と、この所定圧力の被処理流動体が流される密封された流体流路に接続された第1処理用面1及び第2処理用面2の少なくとも2つの相対的に接近・離反可能な処理用面と、両処理用面1，2間に接面圧力を付与する接面圧力付与機構と、第1処理用面1と第2処理用面2とを相対的に回転させる回転駆動機構と、を備えることにより、両処理用面1，2間にて、少なくとも2種の被処理流動体の混合（反応）処理を行うものであって、接面圧力が付与されつつ相対的に回転する第1処理用面1と第2処理用面2との間に、流体圧付与機構から圧力を付与された少なくとも一種の被処理流動体を通され、更に、他の一種の被処理流動体を通されることにより、流体圧付与機構から圧力を付与された上記一種の被処理流動体が所定厚みの薄膜流体を形成しながら両処理用面1，2間を通過する際に、当該他の一種の被処理流動体が混合され、被処理流動体間にて、所望の混合状態（反応）を生じさせるものを採用することができる。

10

この接面圧付与機構が、前述の装置における、微振動やアライメントを調整する緩衝機構や、変位調整機構を構成するものとして実施することができる。

【0130】

更に、本願発明を実施する流体処理装置として、混合（反応）させる2種の被処理流動体のうち少なくとも一方の被処理流動体を当該装置に導入する第1導入部と、第1導入部に接続されて当該一方の被処理流動体に圧力を付与する流体圧付与機構pと、混合（反応）させる2種の被処理流動体のうち少なくとも他の一方を当該装置に導入する第2導入部と、当該一方の被処理流動体が流される密封された流体流路に設けられた第1処理用部10と第1処理用部10に対して相対的に接近・離反可能な第2処理用部20の少なくとも2つの処理用部と、これらの処理用部10，20において互いに対向する位置に設けられた第1処理用面1及び第2処理用面2の少なくとも2つの処理用面と、第2処理用面2が露出するように第2処理用部20を受容するホルダ21と、第1処理用部10と第2処理用部20とを相対的に回転させる回転駆動機構と、第1処理用面1に対して第2処理用面2を圧接又は近接した状態に第2処理用部20を押圧する接面圧付与機構4とを備え、両処理用面1，2間にて、被処理流動体間の混合（反応）処理を行い、上記ホルダ21が、上記第1導入部の開口部を備えると共に、処理用面1，2間の隙間に影響を与えるようには可動でないものであり、第1処理用部10と第2導入部20の少なくとも一方が、上記第2導入部の開口部を備え、第2処理用部20が、環状体であり、第2処理用面2がホルダ21に対して摺動して第1処理用面1に接近・離反するものであり、第2処理用部20が受圧面を備え、受圧面は、流体圧付与機構pが被処理流動体に付与する圧力を受けて第1処理用面1から第2処理用面2を離反させる方向に移動させる力を発生させ、上記受圧面の少なくとも一部は、第2処理用面2にて構成され、接近・離反可能且つ相対的に回転する第1処理用面1と第2処理用面2との間に圧力が付与された一方の被処理流動体を通されると共に、他の一方の被処理流動体が、両処理用面1，2間に供給されることにより、両被処理流動体が所定厚みの薄膜流体を形成しながら両処理用面1，2間を通過し、通過中の被処理流動体が混合させることで、被処理流動体間における、所望の混合（反応）を促進させるものであり、接面圧力付与機構4の接面圧力と、流体圧付与機構pが付与する流体圧力の両処理用面1，2間を離反させる力との均衡によって、上記の所定厚みの薄膜流体を発生させる微小間隔を両処理用面1，2間に保つものを採用することができる。

20

30

40

【0131】

この流体処理装置において、第2導入部も、第1導入部に接続されたのと同様の、別途の流体圧付与機構に接続されて、加圧されるものとしても実施できる。また、第2導入部から導入される被処理流動体は、別途の流体圧付与機構にて加圧されるのではなく、第1導入部にて導入される被処理流動体の流体圧にて第2導入部内に生じる負圧により、両処理用面1，2間に吸引されて供給されるものとしても実施できる。更に、当該他方の被処

50

理流動体は、第2導入部内を、自重にて移動即ち上方より下方に流れて、処理用面1, 2間に供給されるものとしても実施できる。

上記のように、一方の被処理流動体の装置内への供給口となる第1導入部の開口部を第2ホルダに設けるものに限定されるものではなく、第1導入部の当該開口部を第1ホルダに設けるものとしてもよい。また、第1導入部の当該開口部を、両処理用面の少なくとも一方に形成して実施することもできる。但し、反応によって、先に処理用面1, 2間に導入しておく必要のある被処理流動体を、第1導入部から供給する必要がある場合において、他方の被処理流動体の装置内への供給口となる第2導入部の開口部は、何れかの処理用面において、上記第1導入部の開口部よりも、下流側に配置する必要がある。

【0132】

更に、本願発明の実施に用いる流体処理装置として、次のものを採用することができる。

この流体処理装置は、混合（反応）させる2種以上の被処理流動体を別々に導入する複数の導入部と、当該2種以上の被処理流動体の少なくとも一つに圧力を付与する流体圧付与機構pと、この被処理流動体が流される密封された流体流路に設けられた第1処理用部10と第1処理用部10に対して相対的に接近・離反可能な第2処理用部20の少なくとも2つの処理用部と、これらの処理用部10, 20において互いに対向する位置に設けられた第1処理用面1及び第2処理用面2の少なくとも2つの処理用面1, 2と、第1処理用部10と第2処理用部20とを相対的に回転させる回転駆動機構とを備え、両処理用面1, 2間にて、被処理流動体間の混合（反応）処理を行うものであって、第1処理用部10と第2処理用部20のうち少なくとも第2処理用部20は、受圧面を備えるものであり、且つ、この受圧面の少なくとも一部が第2処理用面2により構成され、受圧面は、流体圧付与機構が被処理流動体に付与する圧力を受けて第1処理用面1から第2処理用面2を離反させる方向に移動させる力を発生させ、更に、第2処理用部20は、第2処理用面2と反対側を向く接近用調整面24を備えるものであり、接近用調整面24は、被処理流動体に掛けた所定の圧力を受けて第1処理用面1に第2処理用面2を接近させる方向に移動させる力を発生させ、上記接近用調整面24の接近・離反方向の投影面積と、上記受圧面の接近・離反方向の投影面積との面積比により、被処理流動体から受ける全圧力の合力として、第1処理用面1に対する第2処理用面2の離反方向へ移動する力が決まるものであり、接近・離反可能且つ相対的に回転する第1処理用面1と第2処理用面2との間に圧力が付与された被処理流動体を通され、当該被処理流動体に混合（反応）させる他の被処理流動体が両処理用面間において混合され、混合された被処理流動体が所定厚みの薄膜流体を形成しながら両処理用面1, 2間を通過することで、処理用面間の通過中に所望の生成物を得るものである。

【0133】

また、本願発明に係る流体処理方法について纏めると、この流体処理方法は、第1の被処理流動体に所定の圧力を付与し、この所定の圧力を受けた被処理流動体が流される密封された流体流路へ、第1処理用面1及び第2処理用面2の少なくとも2つの相対的に接近・離反可能な処理用面を接続し、両処理用面1, 2を接近させる接面圧力を付与し、第1処理用面1と第2処理用面2とを相対的に回転させ且つこれらの処理用面1, 2間に被処理流動体を導入するものであり、当該被処理流動体と混合（反応）する第2の被処理流動体を上記と別途の流路により、上記処理用面1, 2間に導入し、両被処理流動体を混合（反応）させるものであり、少なくとも第1の被処理流動体に付与した上記の所定の圧力を両処理用面1, 2を離反させる離反力とし、当該離反力と上記接面圧力とを、処理用面1, 2間の被処理流動体を介して均衡させることにより、両処理用面1, 2間を所定の微小間隔に維持し、被処理流動体を所定の厚みの薄膜流体として両処理用面1, 2間を通過させて、この通過中に両被処理流動体の混合（反応）を均一に行い、析出を伴う反応の場合にあっては所望の反応生成物を晶出または析出させるものである。

【0134】

以下、本願発明のその他の実施形態について説明する。図25は接近・離反可能な少な

10

20

30

40

50

くとも一方が他方に対して相対的に回転する処理用面の間で被処理物を処理する流体処理装置の略断面図である。図 26 の (A) は図 25 に示す装置の第 1 処理用面の略平面図であり、(B) は図 25 に示す装置の処理用面の要部拡大図である。図 27 の (A) は第 2 導入路の断面図であり、(B) は第 2 導入路を説明するための処理用面の要部拡大図である。

図 25 において U は上方を、S は下方をそれぞれ示している。図 26 (A)、図 27 (B) において R は回転方向を示している。図 27 (B) において C は遠心力方向 (半径方向) を示している。

【0135】

この装置は、少なくとも 2 種類の流体を用いるものであり、そのうちで少なくとも 1 種類の流体については被処理物を少なくとも 1 種類含むものであり、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間で上記の各流体を合流させて薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記の被処理物を処理する装置である。なお、前記の「処理」とは、被処理物が反応する形態に限られず、反応を伴わずに混合・分散のみがなされる形態も含む。

【0136】

図 25 に示す通り、この装置は、第 1 ホルダ 11 と第 1 ホルダ 11 の上方に配置された第 2 ホルダ 21 と共に流体圧付与機構 P と接面圧付与機構とを備える。接面圧力付与機構は、スプリング 43 と、エア導入部 44 とにて構成されている。

第 1 ホルダ 11 には第 1 処理用部 10 と回転軸 50 が設けられている。第 1 処理用部 10 はメインテナンスリングと呼ばれる環状体であり鏡面加工された第 1 処理用面 1 を備える。回転軸 50 は第 1 ホルダ 11 の中心にボルトなどの固定具 81 にて固定されたものであり、その後端が電動機などの回転駆動装置 82 (回転駆動機構) と接続され、回転駆動装置 82 の駆動力を第 1 ホルダ 11 に伝えて当該第 1 ホルダ 11 を回転させる。第 1 処理用部 10 は上記第 1 ホルダ 11 と一体となって回転する。

【0137】

第 1 ホルダ 11 の上部には、第 1 処理用部 10 を受容する事が可能な受容部が設けられており、当該受容部内にはめ込む事にて、第 1 ホルダ 11 への第 1 処理用部 10 の上記取り付けが行われている。さらに第 1 処理用部 10 は回り止めピン 83 にて第 1 ホルダ 11 に対して回転しないように固定されている。ただし、回り止めピン 83 に代え、焼き嵌めなどの方法にて回転しないように固定するものとしても良い。

上記の第 1 処理用面 1 は、第 1 ホルダ 11 から露出して、第 2 ホルダ 21 を臨む。第 1 処理用面の材質は、セラミックや焼結金属、対磨耗鋼、その他金属に硬化処理を施したものや、硬質材をライニングやコーティング、鍍金などを施工したものを採用する。

【0138】

第 2 ホルダ 21 には、第 2 処理用部 20 と、処理用部内側より流体が導入する第 1 導入部 d1 と、上記の接面圧付与機構としてスプリング 43 と、エア導入部 44 とが設けられている。

【0139】

第 2 処理用部 20 は、コンプレッションリングと呼ばれる環状体であり、鏡面加工された第 2 処理用面 2 と、第 2 処理用面 2 の内側に位置して当該第 2 処理用面 2 に隣接する受圧面 23 (以下離反用調整面 23 と呼ぶ。) とを備える。図示の通り、この離反用調整面 23 は傾斜面である。第 2 処理用面 2 に施す鏡面加工は、上記の第 1 処理用面 1 と同様の方法を採用する。また、第 2 処理用部 20 の素材についても、上記の第 1 処理用部 10 と同様のものを採用する。離反用調整面 23 は、環状の第 2 処理用部 20 の内周面 25 と隣接する。

【0140】

第 2 ホルダ 21 の底部 (下部) には、リング収容部 41 が形成され、そのリング収容部 41 内に、Oリングと共に第 2 処理用部 20 が受容されている。また、回り止め 84 にて、第 2 処理用部 20 は、第 2 ホルダ 21 に対して回転しないよう受容されている。上記の

第2処理用面2は、第2ホルダ21から露出する。この状態において、第2処理用面2は、第1処理用部10の第1処理用面1と対面する。

この第2ホルダ21が備えるリング収容部41は、第2リング20の、主として処理用面2側と反対側の部位を収容する凹部であり、平面視において、環状に形成された溝である。

リング収容部41は、第2リング20の寸法より大きく形成され、第2リング20との間に十分なクリアランスを持って、第2リング20を収容する。

【0141】

このクリアランスにより、当該第2処理用部20はこのリング収容部41内にて収容部41の軸方向について、さらに、当該軸方向と交差する方向について変位することができるように収容されている。またリング収容部41に対して第2処理用部20の中心線（軸方向）を上記リング収容部41の軸方向と平行ではなくなるように変位可能に当該第2処理用部20は収容されている。

少なくとも第2ホルダ21のリング収容部41には、処理用部付勢部としてスプリング43が設けられている。スプリング43は第2処理用部20を第1処理用部10に向けて付勢する。さらに他の付勢方法として、空気導入部44などの空気圧またはその他の流体圧を供給する加圧手段を用いて第2ホルダ21が保持する第2処理用部20を第1処理用部10へ近づける方向に付勢する方法でもよい。

スプリング43及び空気導入部44などの接面圧付機構は第2処理用部20の周方向の各位置（処理用面の各位置）を均等に、第1処理用部10へ向けて付勢する。

この第2ホルダ21の中央に上記の第1導入部d1が設けられ、第1導入部d1から処理用部外周側へ圧送されてくる流体は、まず当該第2ホルダ21が保持する第2処理用部20と第1処理用部10と当該第1処理用部10を保持する第1ホルダ11とに囲まれた空間内に導かれる。そして第1処理用部10から第2処理用部20を付勢部の付勢に抗して離反させる方向に、第2処理用部20に設けられた受圧面23に流体圧付与機構Pによる上記流体の送圧（供給圧）を受ける。

なお、他の箇所においては説明を簡略にするため、受圧面23についてのみ説明をしているが、正確に言えば、図29（A）（B）に示すように、上記の受圧面23と共に、後述する溝状の凹部13の第2処理用部20に対する軸方向投影面のうちで、上記受圧面23が設けられていない部分23Xも受圧面として、流体圧付与機構Pによる上記流体の送圧（供給圧）を受ける。

【0142】

上記受圧面23を設けずに実施する事もできる。その場合、図26（A）に示されたように、接面圧力付与機構が機能するように形成された溝状の凹部13を備えた第1処理用面1が回転する事によって得られる処理用面間への被処理流動体の導入効果（マイクロポンプ効果）を用いても良い。ここでのマイクロポンプ効果とは、第1処理用面1が回転する事で凹部内の流体が凹部13の外周方向先端へと速度を持って進み、次に凹部13の先端に送り込まれた流体がさらに凹部13の内周方向からの圧力を受け、最終的に処理用面を離反させる方向への圧力となり、同時に流体が処理用面間に導入される効果である。さらに回転していない場合であっても、第1処理用面1に設けられた凹部13内の流体が受けた圧力は最終的に離反側に作用する受圧面として第2処理用面2に作用する。

処理用面に設けられた凹部13については、被処理物及び生成物を含む流体の物性に対応してその深さ、処理用面に対して水平方向への総面積、本数、及び形状を実施できる。

なお、上記受圧面23と上記凹部13とを一装置内に共に設けても実施できる。

【0143】

この凹部13は、深さについては $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ とし、前記処理用面に設けられた凹部であって、処理用面に対して水平方向への総面積が処理用面全体に対して5%～50%、好ましくは15%～25%とし、さらに、その本数が3～50本、好ましくは8～24本とし、形状が処理用面上をカーブ、もしくは渦巻状で伸びるもの、またはL字状に屈曲するものとする。さらに深さに勾配を持たせる事で高粘度域から低粘

度域まで、またマイクロポンプ効果を用いて導入する流体が固体を含む場合にも安定的に処理用面間に流体を導入できる。また、処理用面に設けられた凹部13は導入側つまり処理用面内側で各凹部同士がつながっていても良いし、分断されていても良い。

【0144】

上記のように受圧面23は傾斜面とされている。この傾斜面（受圧面23）は、被処理流動体の流れ方向を基準とした上流側端部での、凹部13が設けられた処理用部の処理用面に対する軸方向における距離が、下流側端部での同距離に比べて大きくなるように形成される。そしてこの傾斜面は、被処理流動体の流れ方向を基準とした下流側端部が上記凹部13の軸方向投影面上に設置されたものとするのが好ましい。

【0145】

具体的には図28（A）に示すように、上記傾斜面（受圧面23）の下流側端部60が上記凹部13の軸方向投影面上となるように設置する。上記傾斜面の第2処理用面2に対する角度 $\theta 1$ は 0.1° から 85° の範囲である事が好ましく、 10° から 55° の範囲がより好ましく、 15° から 45° の範囲がさらに好ましい。この角度 $\theta 1$ は、被処理物の処理前の性状によって適宜変更できる。また、上記傾斜面の下流側端部60は、第1処理用面1に設けられた凹部13の上流側端部13-bから下流側に 0.01mm 離れた位置より、下流側端部13-cから上流側に 0.5mm 離れた位置までの領域内に設けられる。より好ましくは、上流側端部13-bから下流側に 0.05mm 離れた位置より、下流側端部13-cから上流側に 1.0mm 離れた位置までの領域内に設けられる。上記傾斜面の角度と同様、この下流側端部60の位置についても、被処理物の性状に応じて適宜変更できる。また、図28（B）に示すように、傾斜面（受圧面23）をアール面としても実施できる。これにより、被処理物の導入をさらに均一に行うことができる。

【0146】

凹部13は上記のように連続したもの他、断続するものであっても実施可能である。断続する場合にあっては、断続する凹部13の、第1処理用面1の最も内周側における上流側端部が上記13-bとなり、同じく第1処理用面1の最も外周側における上流側端部が上記13-cとなる。

【0147】

また、上記では凹部13を第1処理用面1に形成するものとし、受圧面23を第2処理用面2に形成するものとしたが、逆に、凹部13を、第2処理用面2に形成するものとし、受圧面23を第1処理用面1に形成するものとしても実施可能である。

【0148】

更には、凹部13を第1処理用面1と第2処理用面2の両方に形成し、凹部13と受圧面23を各処理用面1, 2の周方向に交互に設けることによって、第1処理用面1に形成した凹部13と第2処理用面2に形成した受圧面23とが対向し、同時に、第1処理用面1に形成した受圧面23と第2処理用面2に形成した凹部13とが対向するものとする 것도可能である。

【0149】

処理用面に、凹部13とは異なる溝を施す事もできる。具体的な例としては図16（F）や図16（G）のように凹部13よりも径方向外側（図16（F））もしくは径方向内側（図16（G））に、放射状に伸びる新規な凹部14を施す事ができる。これは、処理用面間の滞留時間を延ばしたい場合や、高粘稠物の流体を処理する場合に有利である。

尚、凹部13とは異なる溝については、形状、面積、本数、深さに関しては特に限定されない。目的に応じて当該溝を施す事ができる。

【0150】

上記の第2処理用部20には上記処理用面に導入された流体の流路とは独立し、処理用面間に通じる開口部d20を備える第2導入部d2が形成されている。

具体的には、第2導入部d2は、図27（A）に示すように、上記の第2処理用面2の開口部d20からの導入方向が、第2処理用面2に対して所定の仰角（ $\theta 1$ ）で傾斜している。この仰角（ $\theta 1$ ）は、 0 度を超えて 90 度未満に設定されており、さらに反応速度

10

20

30

40

50

が速い反応の場合には1度以上45度以下で設置されるのが好ましい。

また、図27(B)に示すように、上記の第2処理用面2の開口部d20からの導入方向が、上記の第2処理用面2に沿う平面において、方向性を有するものである。この第2流体の導入方向は、処理用面の半径方向の成分にあっては中心から遠ざかる外方向であって、且つ、回転する処理用面間における流体の回転方向に対しての成分にあっては順方向である。言い換えると、開口部d20を通る半径方向であって外方向の線分を基準線gとして、この基準線gから回転方向Rへの所定の角度($\theta 2$)を有するものである。

この角度($\theta 2$)についても、0度を超えて90度未満に設定されており、図27(B)の網かけ部分に向けて開口部d20から吐出される。さらに反応速度が速い反応の場合には、当該角度($\theta 2$)は小さいものであってもよく、反応速度が遅い場合には、当該角度($\theta 2$)も大きく設定することが好ましい。また、この角度は、流体の種類、反応速度、粘度、処理用面の回転速度などの種々の条件に応じて、変更して実施することができる。

10

【0151】

開口部d20の口径は、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ ~ $3000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ とする。また実質的には、開口部d20の径が流体の流れに影響を及ぼさない場合には、第2導入部d2の径が当該範囲内に設定されればよい。また、直進性を求める場合と、拡散性を求める場合とで、開口部d20の形状などを変化させることも好ましく、これらは流体の種類、反応速度、粘度、処理用面の回転速度などの種々の条件に応じて、変更して実施することができる。

20

【0152】

さらに、前記別流路における開口部d20は、第1処理用面1に設けられた凹部からマイクロポンプ効果によって導入される際の流れ方向が処理用面間で形成されるスパイラル状で層流の流れ方向に変換される点よりも外径側に設置すればよい。つまり図26(B)において、第1処理用面1に設けられた凹部13の最も処理用面径方向外側から径方向外側への距離nを0.5mm以上とするのが好ましい。さらに開口部を同じ流体に対して複数個設ける場合には同心円上に設置するのが好ましい。また、開口部を異なる流体に対して複数個設ける場合には半径の異なる同心円上に設置するのが好ましい。(1) $A+B\rightarrow C$ (2) $C+D\rightarrow E$ のような反応が順番どおり実行され、 $A+B+C\rightarrow F$ のような本来同時反応すべきでは無い反応が起こることや、被処理物が効率よく接触せず反応が実行されないというような問題を回避するのに効果的である。

30

また上記処理用部を流体中に浸し、上記処理用面間にて混合(反応)させて得られた流体を直接処理用部の外部にある液体、もしくは空気以外の気体に投入して実施できる。

さらに処理用面間もしくは処理用面から吐出された直後の被処理物に超音波エネルギーを付加する事もできる。

【0153】

次に、上記第1処理用面1と第2処理用面2との間、つまり処理用面間に温度差を生じさせるために、第1処理用部10及び第2処理用部20の少なくとも一つに温調機構(温度調整機構)J1, J2を設けた場合について説明する。

この温調機構は特に限定されないが、冷却が目的の場合には処理用部10, 20に冷却部を設ける。具体的には、温調用媒体としての氷水や各種の冷媒を通す配管、あるいはペルチェ素子などの、電気的もしくは化学的に冷却作用をなすことのできる冷却素子を処理用部10, 20に取り付ける。

40

加熱が目的の場合には処理用部10, 20に加熱部を設ける。具体的には、温調用媒体としてのスチームや各種の温媒を通す配管、あるいは電気ヒーターなどの、電気的もしくは化学的に発熱作用をなすことのできる発熱素子を処理用部10, 20に取り付ける。

また、リング収容部に処理用部と直接接する事の出来る新たな温調用媒体用の収容部を設けても良い。それらにより、処理用部の熱伝導を用いて処理用面を温調する事ができる。また、処理用部10, 20の中に冷却素子や発熱素子を埋め込んで通電させたり、冷温媒通過用通路を埋め込んでその通路に温調用媒体(冷温媒)を通す事で、内側より処理用

50

面を温調する事もできる。なお、図25に示した温調機構J1, J2は、その一例であって、各処理用部10, 20の内部に設けられた温調用媒体を通す配管(ジャケット)である。

【0154】

上記温調機構J1, J2を利用して、一方の処理用面が他方の処理用面よりも温度が高いものとし、処理用面間に温度差を発生させる。例えば、第1処理用部10を上記いずれかの方法で60℃に加熱し、第2処理用部20を上記いずれかの方法で15℃とする。この際、処理用面間に導入された流体の温度は第1処理用面1から第2処理用面2に向かって60℃から15℃に変化する。つまり、この処理用面間における流体に温度勾配が発生する。そして、処理用面間の流体はその温度勾配によって対流し始め、処理用面に対して垂直方向の流れが発生する事になる。なお、上記「垂直方向の流れ」とは、流れの方向成分に、少なくとも上記処理用面に対して垂直方向の成分が含まれるものを指す。

10

【0155】

第1処理用面1もしくは第2処理用面2が回転している場合にも、その処理用面に対して垂直方向の流れは継続されるので、処理用面が回転する事による処理用面間のスパイラル状で層流の流れに、垂直方向の流れを付加する事ができる。この処理用面間の温度差は1~400度、好ましくは5~100度で実施できる。

【0156】

尚、本装置における回転軸50は、鉛直に配置されたものに限定されるものではない。例えば斜めに配置されていてもよい。処理中、両処理用面1, 2間に形成される流体の薄膜により、実質的に重力の影響を排除できるからである。図25に示す通り、第1導入部d1は、第2ホルダ21において、第2リング20の軸心と一致し、上下に鉛直に伸びる。但し、第1導入部d1は、第2リング20の軸心と一致しているものに限定されるものではなく、両リング10, 20に囲まれた空間に、第1被処理流動体を供給できるものであれば、第2ホルダ21の中央部分22において、上記軸心以外の位置に設けられていてもよく、更に、鉛直でなく、斜めに伸びるものであってもよい。そのどの配置角度の場合であっても、処理用面間の温度勾配によって処理用面に対して垂直な流れを発生させる事を可能としている。

20

【0157】

上記処理用面間における流体の温度勾配において、その温度勾配が小さければ流体に熱伝導が行われるだけであるが、温度勾配がある臨界値を越えると、流体中にベナール対流という現象が発生する。その現象は、処理用面間の距離をL、重力の加速度をg、流体の体積熱膨張率を β 、流体の動粘性率を ν 、流体の温度伝導率を α 、処理用面間の温度差を ΔT とすると、

30

$$Ra = L^3 \cdot g \cdot \beta \cdot \Delta T / (\alpha \cdot \nu)$$

で定義される無次元数であるレイリー数Raによって支配される。ベナール対流が生じ始める臨界レイリー数は処理用面と被処理物流体との境界面の性質によって異なるが約1700とされている。それより大きな値ではベナール対流が発生する。さらに、そのレイリー数Raが 10^{10} 付近より大きな値の条件となると流体は乱流状態となる。つまり、その処理用面間の温度差 ΔT もしくは処理用面の距離Lを、レイリー数Raが1700以上になるようにして本装置を調節する事で、処理用面間に処理用面に対して垂直方向の流れを発生する事ができ、上記混合(反応)操作を実施できる。

40

【0158】

しかし上記ベナール対流は、1~10 μm 程度の処理用面間の距離においては発生しにくい。厳密には10 μm 以下の間隔中の流体に上記レイリー数を適用し、ベナール対流発生条件を検討すると、水の場合でその温度差に数千℃以上を必要とする事になり、現実的には難しい。ベナール対流は流体の温度勾配における密度差による対流、つまり重力に関係する対流である。10 μm 以下の処理用面の間は微小重力場である可能性が高く、そのような場所では浮力対流は抑制される。つまり、この装置で現実的にベナール対流が発生するのは、処理用面間の距離が10 μm を超える場合である。

50

【0159】

処理用面間の距離が1～10 μm程度では、密度差による対流ではなく、温度勾配による流体の表面張力差によって対流が発生している。そのような対流がマランゴニ対流であり、処理用面間の距離をL、流体の動粘性率をν、流体の温度伝導率をα、処理用面間の温度差をΔT、流体の密度をρ、表面張力の温度係数（表面張力の温度勾配）をσとするとき、

$$Ma = \sigma \cdot \Delta T \cdot L / (\rho \cdot \nu \cdot \alpha)$$

で定義される無次元数であるマランゴニ数によって支配される。マランゴニ対流が発生し始める臨界マランゴニ数は80付近であり、その値よりも大きな値となる条件ではマランゴニ対流が発生する。つまり、その処理用面間の温度差ΔTもしくは処理用面の距離Lを、マランゴニ数Maが80以上になるようにして本装置を調節する事で、10 μm以下の微小流路であっても処理用面間に処理用面に対して垂直方向の流れを発生させる事ができ、上記混合（反応）操作を実施できる。

10

【0160】

レイリー数の計算には以下の式を用いた。

【数1】

$$Ra = \frac{L^3 \cdot \beta \cdot g}{\nu \cdot \alpha} \Delta T$$

$$\Delta T = (T_1 - T_0)$$

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot C_p}$$

20

L：処理用面間の距離[m]，β：体積熱膨張率[1/K]，g：重力加速度[m/s²]

ν：動粘性率[m²/s]，α：温度伝導率[(m²/s)]，ΔT：処理用面間の温度差[K]

ρ：密度[kg/m³]，Cp：定圧比熱[J/kg・K]，k：熱伝導率[W/m・K]

T₁：処理用面における高温側の温度[K]，T₀：処理用面における低温側の温度[K]

30

【0161】

ベナール対流の発生し始めるときのレイリー数を臨界レイリー数Ra_Cとした場合、そのときの温度差ΔT_{C1}は以下のように求められる。

【数2】

$$\Delta T_{C1} = \frac{Ra_C \cdot \nu \cdot \alpha}{L^3 \cdot \beta \cdot g}$$

【0162】

マランゴニ数の計算には以下の式を用いた。

40

【数 3】

$$Ma = \frac{\sigma_t \cdot L}{\rho \cdot \nu \cdot \alpha} \Delta T$$

$$\Delta T = (T_1 - T_0)$$

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot C_p}$$

10

L: 処理用面間の距離[m], ν : 動粘性率[m²/s], α : 温度伝導率[(m²/s)]

ΔT : 処理用面間の温度差[K], ρ : 密度[kg/m³], C_p : 定圧比熱[J/kg・K]

k: 熱伝導率[W/m・K], σ_t : 表面張力温度係数[N/m・K]

T_1 : 処理用面における高温側の温度[K], T_0 : 処理用面における低温側の温度[K]

【0163】

マランゴニ対流の発生し始めるマランゴニ数を臨界マランゴニ数 Ma_c とした場合、そのときの温度差 ΔT_{c2} は以下のように求められる。

【数 4】

$$\Delta T_{c2} = \frac{Ma_c \cdot \rho \cdot \nu \cdot \alpha}{\sigma_t \cdot L}$$

20

【0164】

接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の材質は、特に制限されないが、セラミックや焼結金属、耐磨耗鋼、その他金属に硬化処理を施したものや、硬質材をライニングやコーティング、メッキなどを施工したもの等で作成することが出来る。本発明での、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間の距離は、0.1 μ m~100 μ mであり、特に1~10 μ mが好ましい。

30

【0165】

以下に、本発明の半導体微粒子が生成する反応をより詳細に説明する。

【0166】

この反応は、図1(A)に示す装置の、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間で強制的に均一混合しながら起こる。

【0167】

まず、一つの流路である第1導入部d1より、第1流体として半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含む第一の流体を、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間に導入して、この処理用面間に第1流体から構成された薄膜流体を作る。

40

【0168】

次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体として、前記第一の流体に含まれるイオンとは異なる種類の、半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含む第二の流体を、上記処理用面1, 2間に作られた第1流体から構成された薄膜流体に直接導入する。

【0169】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を固定された処理用面1, 2間にて、第1流体と第2流体とが合流して薄膜流

50

体となる。その薄膜流体中で第1流体と第2流体とが混合され、上記2種のイオンを反応させる。より具体的には、共沈・析出により半導体微粒子が生成する反応を行うことが出来る。

【0170】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行うことが出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。

【0171】

また、第1流体と第2流体のいずれかにのみ半導体原料である元素を有するイオンが含まれたものであっても良い。そして、第1流体と第2流体の両方に同一のイオンが含まれたものであっても良い。

【0172】

得られる半導体微粒子の粒子径や単分散度、又は結晶型の制御は、処理用面1, 2の回転数や処理用面1, 2間の距離、及び、薄膜流体の流速や温度又は原料濃度等を変えることにより調節することができる。

【0173】

また上記第1流体として、有機溶媒に分散剤（下記に例示）と半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含む水溶液とを加えて得られた第1の逆ミセル溶液と、上記第2流体として、前記第1の逆ミセル溶液に含まれるイオンとは異なる、半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含む第2の逆ミセル溶液とを用いても良い。つまり、逆ミセル法を用いて半導体微粒子を作製することもできる。

【0174】

本発明ので得られる半導体微粒子は特に限定されないが、好ましくは、II-VI族化合物半導体、III-V族化合物半導体、IV族化合物半導体、I-III-VI族化合物半導体のいずれかの化合物半導体微粒子、具体的には、 ZnO 、 ZnS 、 $ZnSe$ 、 $ZnTe$ 、 CdO 、 CdS 、 $CdMnS$ 、 $CdSe$ 、 $CdMnSe$ 、 $CdTe$ 、 $CdMnTe$ 、 HgS 、 $HgSe$ 、 $HgTe$ 、 InP 、 $InAs$ 、 $InSb$ 、 InN 、 GaN 、 GaP 、 $GaAs$ 、 $GaSb$ 、 TiO_2 、 WO_3 、 PbS 、 $PbSe$ 、 $MgTe$ 、 SiC 、 $SiGe$ 、 $AlAs$ 、 AlP 、 $AlSb$ 、 AlS 、 $AlGaAs$ 、 $InGaAs$ 、 $InGaP$ 、 $InAlAs$ 、 $InGaAlP$ 、 $InGaAsP$ 、 $InGaN$ が挙げられる。

【0175】

さらに本発明で得られる半導体微粒子は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫等の周期表第14族元素の単体、リン（黒リン）等の周期表第15族元素の単体、セレン、テルル等の周期表第16族元素の単体、炭化ケイ素（ SiC ）等の複数の周期表第14族元素からなる化合物、酸化錫（IV）（ SnO_2 ）、硫化錫（II, IV）（ $Sn(II)Sn(IV)S_3$ ）、硫化錫（IV）（ SnS_2 ）、硫化錫（II）（ SnS ）、セレン化錫（II）（ $SnSe$ ）、テルル化錫（II）（ $SnTe$ ）、硫化鉛（II）（ PbS ）、セレン化鉛（II）（ $PbSe$ ）、テルル化鉛（II）（ $PbTe$ ）等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、窒化ホウ素（ BN ）、リン化ホウ素（ BP ）、砒化ホウ素（ BA_s ）、窒化アルミニウム（ AlN ）、リン化アルミニウム（ AlP ）、砒化アルミニウム（ $AlAs$ ）、アンチモン化アルミニウム（ $AlSb$ ）、窒化ガリウム（ GaN ）、リン化ガリウム（ GaP ）、砒化ガリウム（ $GaAs$ ）、アンチモン化ガリウム（ $GaSb$ ）、窒化インジウム（ InN ）、リン化インジウム（ InP ）、砒化インジウム（ $InAs$ ）、アンチモン化インジウム（ $InSb$ ）等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物、硫化アルミニウム（ Al_2S_3 ）、セレン化アルミニウム（ Al_2Se_3 ）、硫化ガリウム（ Ga_2S_3 ）、セレン化ガリウム（ Ga_2Se_3 ）、テルル化ガリウム（ Ga_2Te_3 ）、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、硫化インジウム（ In_2S_3 ）、セレン化インジウム（ In_2Se_3 ）、テ

10

20

30

40

50

ルル化インジウム (In_2Te_3) 等の周期表第 13 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、塩化タリウム (I) (TlCl)、臭化タリウム (I) (TlBr)、ヨウ化タリウム (I) (TlI) 等の周期表第 13 族元素と周期表第 17 族元素との化合物、酸化亜鉛 (ZnO)、硫化亜鉛 (ZnS)、セレン化亜鉛 (ZnSe)、テルル化亜鉛 (ZnTe)、酸化カドミウム (CdO)、硫化カドミウム (CdS)、セレン化カドミウム (CdSe)、テルル化カドミウム (CdTe)、硫化水銀 (HgS)、セレン化水銀 (HgSe)、テルル化水銀 (HgTe) 等の周期表第 12 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、硫化砒素 (III) (As_2S_3)、セレン化砒素 (III) (As_2Se_3)、テルル化砒素 (III) (As_2Te_3)、硫化アンチモン (III) (Sb_2S_3)、セレン化アンチモン (III) (Sb_2Se_3)、テルル化アンチモン (III) (Sb_2Te_3)、硫化ビスマス (III) (Bi_2S_3)、セレン化ビスマス (III) (Bi_2Se_3)、テルル化ビスマス (III) (Bi_2Te_3) 等の周期表第 15 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化銅 (I) (Cu_2O) 等の周期表第 11 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、塩化銅 (I) (CuCl)、臭化銅 (I) (CuBr)、ヨウ化銅 (I) (CuI)、塩化銀 (AgCl)、臭化銀 (AgBr) 等の周期表第 11 族元素と周期表第 17 族元素との化合物、酸化ニッケル (II) (NiO) 等の周期表第 10 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化コバルト (II) (CoO)、硫化コバルト (II) (CoS) 等の周期表第 9 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、四酸化三鉄 (Fe_3O_4)、硫化鉄 (II) (FeS) 等の周期表第 8 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化マンガン (II) (MnO) 等の周期表第 7 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、硫化モリブデン (IV) (MoS_2)、酸化タングステン (IV) (WO_2) 等の周期表第 6 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化バナジウム (II) (VO)、酸化バナジウム (IV) (VO_2)、酸化タンタル (V) (Ta_2O_5) 等の周期表第 5 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化チタン (TiO_2 、 Ti_2O_5 、 Ti_2O_3 、 Ti_5O_9 等) 等の周期表第 4 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、硫化マグネシウム (MgS)、セレン化マグネシウム (MgSe) 等の周期表第 2 族元素と周期表第 16 族元素との化合物、酸化カドミウム (II) クロム (III) (CdCr_2O_4)、セレン化カドミウム (II) クロム (III) (CdCr_2Se_4)、硫化銅 (I) クロム (III) (CuCr_2S_4)、セレン化水銀 (II) クロム (III) (HgCr_2Se_4) 等のカルコゲンスピネル類、バリウムチタネート (BaTiO_3) 等が挙げられる。

【0176】

上記に例示した元素単体あるいは化合物を構成する元素が即ち、半導体原料である元素であり、流体中では当該元素を含むイオンとして存在する。なお、本発明では、この半導体原料である元素が下記 ZnS 微粒子における硫黄 (S) 源である、 H_2S のような気体のように、イオン以外の形態で流体中に存在していることも許容される。

【0177】

本発明において、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中における半導体微粒子の製造方法に共沈法を用いる場合、例えば、 ZnS 微粒子を作製する場合には、まず第 1 流体として水系溶媒に亜鉛 (Zn) の酢酸塩あるいは硝酸塩等を溶解した水溶液を用い、第 2 流体に硫化ナトリウム (Na_2S) のような硫黄 (S) 源を溶解した水溶液もしくは硫化水素 (H_2S) の様な気体の硫黄 (S) 源を用いることにより、 ZnS 微粒子が合成できる。その際、上記の水溶液に付活元素としてマンガン (Mn)、銅 (Cu)、銀 (Ag)、テルビウム (Tb)、ツリウム (Tm)、ユーロピウム (Eu)、サマリウム (Sm)、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、アルミニウム (Al) 等を添加しておけば、これらの元素が ZnS 微粒子に付活剤として添加されるので、それぞれ固有の発光特性を持たせることができる。また上記水系溶媒としては特に限定されないが、イオン交換水や純水などの精製水を用いることができ、さらに共沈反応後の生成物の溶解度を調節するためにメタノールなどのアルコール類など、水溶性有機溶媒を添加しても実施できる。

【0178】

また、上記の流体に分散剤を添加することもできる。上記の場合において、この分散剤

はZnS微粒子の表面に配位される。分散剤としては、特に限定されないが、ヘキサリン酸、オクタリン酸、テトラリン酸、トリリン酸等のポリリン酸類、酢酸、アクリル酸やメタクリル酸などの高分子有機酸やポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールやヘキサメタリン酸ナトリウムのような高分子有機物、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、2-メルカプトエチルアミン、 β -チオジグリコール、2, 2'-チオ二酢酸等のチオール類、またはポリスチレンや、ホスフィンオキシド類の様な水溶性有機物、またはスルホコハク酸ジイソオクチルナトリウム(AOT)やその他、一般に市販されている分散剤及び界面活性剤を用いて実施できる。

【0179】

さらに、有機配位子の配位を促進するために、処理用面間を加熱(加温)したり、処理用面間に紫外線(UV)を照射したりしてもかまわない。特に、第1処理用面1と第2処理用面2とで温度差を設けた場合は、薄膜流体中で対流を発生させることができるため、これにより反応を促進させることができるという利点がある。

【0180】

また同時に、反応時のpHを調整するためにpH調整剤を添加できる。反応条件をアルカリ性とする場合には、pH調整剤として水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム溶液、水酸化カルシウム水溶液、水酸化バリウム水溶液、アンモニア水などの強アルカリ性や弱アルカリ性の水溶液を用いることができる。

【0181】

反応条件を酸性とする場合には、pH調整剤として塩酸水溶液や硝酸溶液、酢酸水溶液やクエン酸水溶液などの強酸性や弱酸性の水溶液を用いることができる。

【0182】

このようにして、水系溶媒中に平均一次粒子径が1~30nm、好ましくは1~10nm、より好ましくは2~7nmのZnS微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができる。さらに、Znの酢酸塩あるいは硝酸塩等を溶解した水溶液に上記の分散剤を添加した場合には、表面に分散剤が配位されたZnS微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができ、得られた半導体微粒子の再分散性が非常に良くなる。

【0183】

前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、pH調整剤、半導体原料である元素を有するイオンの水溶液、分散剤をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、半導体微粒子が生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

【0184】

ここで、Znの塩の代わりに、カドミウム(Cd)等の塩を用いれば、硫化カドミウム(CdS)等硫化物からなる半導体微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができる。また、硫化ナトリウム(Na_2S)のような硫黄(S)源の代わりに、セレン化ナトリウム(Na_2Se)のようなセレン(Se)源を添加することにより、セレン化亜鉛(ZnSe)、セレン化カドミウム(CdSe)等のセレン化物からなる半導体微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができる。

【0185】

さらに、硫化ナトリウム(Na_2S)のような硫黄(S)源の代わりに、水酸化ナトリウム(NaOH)のような酸素(O)源を添加することにより、酸化亜鉛(ZnO)、酸化カドミウム(CdO)等の酸化物からなる半導体微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができる。

【0186】

また、本発明において、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中における半導体微粒子の製造方法

10

20

30

40

50

に逆ミセル法を用いる場合も、上記共沈法の場合とほぼ同じであるが、例えば、ZnS微粒子を作製する場合には、第1流体として適当な有機溶媒、たとえばヘプタンに水と適当な分散剤、例えばビス(2-エチレンヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム（以下、AOT）を入れ、逆ミセル溶液を作製する。その逆ミセル溶液に酢酸亜鉛水溶液を入れ亜鉛を含む逆ミセル溶液を作製する。次に第2流体として硫化ナトリウム（ Na_2S ）のような硫黄（S）源を含む逆ミセル溶液を用いることにより、ZnS微粒子を含むサスペンションが得られる。その際、上記の逆ミセル溶液に付活元素としてマンガン（Mn）、銅（Cu）、銀（Ag）、テルビウム（Tb）、ツリウム（Tm）、ユーロピウム（Eu）、サマリウム（Sm）、フッ素（F）、塩素（Cl）、アルミニウム（Al）等を添加しておけば、これらの元素がZnS微粒子に付活剤として添加されるので、それぞれ固有の発光特性を持たせることができる。

10

【0187】

次に、本発明のうち還元反応によるものにつき、半導体微粒子が生成する反応をより詳細に説明する。

【0188】

この反応は上記と同様、図1（A）に示す装置の、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1，2間で強制的に均一混合しながら起こる。

【0189】

まず、一つの流路である第1導入部d1より、第1流体として還元剤を少なくとも1種類含む第一の流体を、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1，2間に導入して、この処理用面間に第1流体膜を作る。

20

【0190】

次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体として、半導体元素を含む化合物を少なくとも1種類含む第二の流体を、上記処理用面1，2間に作られた第1流体膜に直接導入する。

【0191】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を制御された処理用面1，2間にて薄膜流体ができる。そして、この薄膜流体中で第1流体と第2流体とが合流して混合され、上記半導体元素を含む化合物と還元剤を反応させる。より具体的には、半導体元素を還元して半導体微粒子が生成する反応を行うことができる。

30

【0192】

なお、処理用面1，2間にて上記反応を行うことが出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。

【0193】

また、第1流体と第2流体のいずれかにのみ半導体元素を含む化合物が含まれたものであっても良いし、第1流体と第2流体の両方に同一の半導体元素を含む化合物が含まれたものであっても良い。

40

【0194】

得られる半導体微粒子の粒子径や単分散度、又は結晶型の制御は、処理用面1，2の回転数や処理用面1，2間の距離、及び、薄膜流体の流速や温度又は原料濃度、原料種等を変えることにより調節することができる。

【0195】

また上記第1流体として、有機溶媒に分散剤（下記に例示）と還元剤を少なくとも1種類含む水溶液（極性液）とを加えて得られた第1の逆ミセル溶液と、上記第2流体として、有機溶媒に分散剤と半導体元素を含む化合物を少なくとも1種類含む水溶液（極性液）

50

とを加えて得られた第2の逆ミセル溶液とを用いても良い。つまり、逆ミセル法を用いて半導体微粒子を作製することもできる。

【0196】

本発明において、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中における半導体微粒子の製造方法の形態としては、例えば、シリコン微粒子を作製する場合には、まず第1流体として硫酸ヒドラジン等を水などの溶媒に溶解した還元剤溶液を用い、第2流体に四塩化ケイ素 (SiCl_4) のようなシリコン化合物を溶解した溶液を用いることにより、単元系のシリコン微粒子が合成できる。

【0197】

還元剤としては、特に限定されないが、前記硫酸ヒドラジン以外に、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、遷移金属元素のイオン（三価のチタンイオン、二価のコバルトイオン等）やメタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコールや、あるいはアスコルビン酸等を挙げることができる他、エチレングリコール、グルタチオン、有機酸類（クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等）、還元性糖類（グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、スクロース、マルトース、ラフィノース、スタキオース等）、および糖アルコール類やソルビトールなどがあげられる。また還元剤としてアミンを使用してもよく、係るアミンとしては例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族アミン、ピペリジン、N-メチルピペリジン、ピペラジン、N, N'-ジメチルピペラジン、ピロリジン、N-メチルピロリジン、モルホリン等の脂環式アミン、アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、トルイジン、アニシジン、フェネチジン等の芳香族アミン、ベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、フェネチルアミン、キシリレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルキシリレンジアミン等のアラルキルアミン等を挙げることができる。また、上記アミンとして、例えば、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、2-(3-アミノプロピルアミノ)エタノール、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン、ジメチルアミノプロパノール等のアルカノールアミンも挙げることができる。また、アルカリ金属・ナフタレン錯体や、 EI_2 (E=サマリウム、イッテルビウム、ユーロピウムのような希土類元素)、さらに M^+Z^- (Z=芳香族分子から選ばれる電子吸引分子、M=アルカリ金属)である金属錯体を用いても実施できる。具体的には特に限定されない2価、アルカリ金属・ナフタレン錯体の他に、アルカリ金属・ビフェニル錯体、アルカリ金属・4, 4'-ジターシャールブチルビフェニル錯体などの、アルカリ金属原子（リチウム、ナトリウム、カリウム等）と芳香族分子からなるアルカリ金属アレーニド、二ヨウ化サマリウム (SmI_2)、二ヨウ化イッテルビウム (YbI_2)、二ヨウ化ユーロピウム (EuI_2) などの希土類ヨウ化物を挙げることができる。このほかに、マグネシウム・アントラセン錯体も用いることができる。また、これらの還元剤を組み合わせることもできる。また、 LiBH_4 や LiAlH_4 、 $\text{LiBH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ などを用いても実施できる。これらのうち、目的に応じて適宜使い分ければ良い。さらに、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、のような不均一系の固体触媒を用いても実施できるが、処理用面間での均一性の面から、好ましくは均一系触媒を用いる。

【0198】

シリコン化合物としては、特に限定されないが、シリコン元素を含む、四塩化ケイ素 (SiCl_4)、臭化シラン (SiBr_4) などのハロゲン化シラン (SiX_4 , X=ハロゲン元素)、テトラエトキシシラン (SiOEt_4 , OEt =エトキシ基) などのアル

10

20

30

40

50

コキシシラン (SiOR_4 、 OR =アルコキシ基) を用いることができる。シリコン以外の半導体微粒子を製造する場合には、特に限定されないが、半導体化合物として、ハロゲン化ゲルマニウム (GeX_4)、アルコキシゲルマニウム (GeOR_4)、ハロゲン化錫 (SnX_4)、アルコキシ錫 (SnOR_4)、四臭化炭素などのハロゲン化炭素 (CX_4) などを用いることができる。

【0199】

また、半導体微粒子を製造する際、上記のシリコン、ゲルマニウム、炭素、および錫からなる群から選ばれた半導体元素を含んでなる化合物に、付活元素としてその他の元素を含む化合物を組み合わせることができる。前記その他の元素としては、得に限定されないが、たとえば、鉛、チタニウム、バナジウム、ジルコニウム、およびハフニウム、リン、ホウ素からなる群から選ばれる金属元素を含む化合物を組み合わせることで、それらの金属元素を含む半導体微粒子を製造することもできる。

10

鉛、チタニウム、バナジウム、ジルコニウム、およびハフニウム、リン、ホウ素元素の供給源としては、特に限定されないが、ハロゲン化鉛 (PbX_4)、アルコキシ鉛 (PbOR_4)、ハロゲン化チタン (TiX_4)、アルコキシチタン (TiOR_4)、ハロゲン化バナジウム (VX_4)、ハロゲン化ジルコニウム (ZrX_4)、アルコキシジルコニウム (ZrOR_4)、ハロゲン化ハフニウム (HfX_4)、アルコキシハフニウム (HfOR_4)、ハロゲン化ホウ素 (BX_3) などの化合物を用いることができる。

【0200】

その際、例えばシリコンからなる半導体元素を含んでなる化合物を含む流体に、ゲルマニウム、炭素、および錫や、上記のその他の元素を含んでなる化合物を同時に含むことで多元系の半導体微粒子を得ても実施できる。さらに、第1流体に還元剤、第2流体にシリコンからなる半導体元素を含んでなる化合物を含む流体を用い、第3流体としてシリコン以外の半導体元素を含む流体を用いる事で、シリコン微粒子表面を他の半導体元素からなる半導体で被覆しても実施できる。

20

【0201】

また、溶媒として、水、イオン交換水、超純水等の水系溶媒やトルエン、キシレン、アルコールなどの有機溶媒を用いても実施できる。

【0202】

さらに、有機溶媒系で半導体微粒子を作製する場合には、上述した還元剤や塩化シリコンとは反応しない不活性有機溶媒を用いても実施でき、前記した化合物に対応して適宜選択される。そのような有機溶媒として、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル(以下 *glyme* と表記)、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エーテル結合を有する溶媒を用いることができる。

30

【0203】

さらに、処理用面間を加熱(加温)もしくは冷却したり、処理用面間に紫外線(UV)を照射したり、マイクロウェーブを照射してもよい、また処理用面間に超音波エネルギーを与えてもかまわない。特に、半導体微粒子は生成時の温度環境によって、その粒子径または結晶型に大きく影響を与えられる物質であり、薄膜である処理用面間を直接加熱もしくは冷却することで反応条件における温度管理を厳密に行うことができ、効果的である。また、第1処理用面1と第2処理用面2とで温度差を設けた場合は、薄膜流体中で対流を発生させることができるため、これにより反応を促進させることができるという利点がある。

40

【0204】

より具体的に、加熱(加温)については、上記でも既に説明したように、例えば各処理用部10、20の少なくとも一方にヒーターや熱媒を通すジャケットを設けることにより、薄膜流体を加熱(加温)できるようにする。また、紫外線(UV)を照射することについては、例えば各処理用部10、20の少なくとも一方或いは双方に紫外線を照射するランプなどの素子を設け、対応する処理用面から薄膜流体に紫外線(UV)を照射できるようにする。また、各処理用部10、20の少なくとも一方或いは双方にマイクロウェーブ

50

を照射する為の、マグネトロンなどのマイクロ波発生装置を備えることにより、処理流体の加熱、反応促進を行う。また、超音波エネルギーを与えることについては、例えば各処理用部10, 20の少なくとも一方或いは双方に超音波発振体を設けることができる。

【0205】

さらに上記反応を減圧または真空状態を確保できる容器内で行い、処理後流体（半導体微粒子分散液）が吐出される2次側を減圧または真空状態とすることで、上記薄膜流体中での各流体の合流により発生するガス並びに上記流体中に含まれるガスの脱気、もしくは上記流体の脱溶剤を行える。それにより、半導体微粒子作製処理とほぼ同時に脱溶剤処理を行う場合にも、処理用面間における半導体微粒子を含む流体が、処理用面より噴霧状態で吐出するため、その流体の表面積が増大し、脱溶剤効率が非常に高い。そのためこれまでよりも簡単に、実質1工程で半導体微粒子作製処理と脱溶剤処理が行える。

10

【0206】

上記の反応を不活性ガスを充填できる容器内で行い、不活性ガス雰囲気下に処理後の分散液を吐出させても実施できる。大気中の水分や酸素などにより起こる、半導体元素を含む化合物が本発明の意図するところでは無い反応を防ぐ事ができる。前記不活性ガスとしては、原料および反応生成物に対して不活性であるガスを目的に応じて選択すれば特に制限されないが、例えばアルゴンガスや窒素ガスなどが挙げられる。

【0207】

また、上記反応を温調できる容器内で行うことで、例えば吐出された直後の処理後流体（半導体微粒子分散液）を冷却できる。それにより、反応により得られた半導体微粒子を微粒子として安定な温度域まで迅速に冷却することができる。また、容器内を加温することにより、上記脱溶剤処理及び脱気処理の効率を向上させることもできる。

20

【0208】

また同時に、反応時のpHを調整するためにpH調整剤を添加できる。反応条件をアルカリ性とする場合には、pH調整剤として特に限定されないが、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム溶液、水酸化カルシウム水溶液、水酸化バリウム水溶液、アンモニア水などの強アルカリ性や弱アルカリ性の水溶液を用いることができる。反応条件を酸性とする場合には、pH調整剤として特に限定されないが、塩酸水溶液や硝酸溶液、酢酸水溶液やクエン酸水溶液などの強酸性や弱酸性の水溶液を用いることができる。還元反応は溶液のpHに影響を受けるため、本願発明のように半導体微粒子と還元剤を反応させる場合には効果的である。

30

【0209】

また、上記の流体に必要なに応じて分散剤を添加することもできる。上記の場合において、この分散剤は半導体微粒子の表面に配位される。分散剤としては特に限定されないが、半導体微粒子を分散液として取り扱う場合に、分散媒中で半導体微粒子が凝集しない目的、または、医薬、蛍光および発光特性を変更するなどの目的で半導体微粒子表面を保護するものであれば良い。例えば、ヘキサリン酸、オクタリン酸、テトラリン酸、トリリン酸等のポリリン酸類、酢酸、アクリル酸やメタクリル酸などの高分子有機酸やポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールやヘキサメタリン酸ナトリウムのような高分子有機物、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、2-メルカプトエチルアミン、 β -チオジグリコール、2, 2'-チオ二酢酸等のチオール類、またはポリスチレンや、ホスフィンオキシド類の様な有機物、またはスルホコハク酸ジイソオクチルナトリウム（AOT）を用いて実施できる。

40

【0210】

前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、pH調整剤、半導体元素を含む化合物の溶液、還元剤をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、半導体微粒子が生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。また、リチウム、4, 4'-ジ-

50

ターシャループチルビフェニル錯体（以下D B Bと表記）とテトラヒドロフランを原料として反応させる事で得られるリチウム・D B B錯体（以下L D B B錯体と表記）のような還元剤を処理用面間のその場で生成させて、実際の半導体元素の還元反応直前に合成することも効果的である。

【0211】

このようにして、水系溶媒中もしくは有機溶媒中に平均一次粒子径が0.8～100 nm、好ましくは1～50 nm、より好ましくは1～20 nmの半導体微粒子が分散された分散液（懸濁液）を作製することができる。さらに、還元剤あるいは半導体元素を含む化合物を溶解した溶液に上記の分散剤を添加した場合には、表面に分散剤が配位された半導体微粒子が分散された分散液（懸濁液）を作製することができ、得られた半導体微粒子の再分散性が非常に良くなる。本発明の製造方法にて得られた半導体微粒子は、太陽電池等の目的に用いることができる。また本発明の製造方法にて得られた半導体微粒子表面を親水化した半導体微粒子は、好ましくは抗原、抗体、DNA等の生体関連物質や、ダイオキシン等の環境関連物質の測定に用いることができる。また、粒度分布がシャープで単分散な半導体微粒子は分子認識系抗体のマーカー物質として用いた場合等に、極めて精度の高い測定を行うことができる。本発明の半導体ナノ粒子の用途としては、ディスプレイ装置や蛍光灯、生体関連物質検出用のマーカー物質等が挙げられる。また、シリコン等の比較的毒性の低い物質からなる場合には、細胞動態等を調べるためのセルイメージングシステムにも好適に用いることができる。

【0212】

また、本発明において、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中における半導体微粒子の製造方法に逆ミセル法を用いる場合も、上記の場合とほぼ同じであるが、例えば、シリコン微粒子を作製する場合には、第1流体としてLiAlH₄のTHF溶液を用いる。次に第2流体として適当な有機溶媒、たとえばトルエンに適当な分散剤、例えばテトラオクチルアンモニウムブロマイドと四塩化ケイ素を入れ、逆ミセル溶液を用いることにより、シリコン微粒子を含むサスペンションが得られる。その際、上記の逆ミセル溶液に付活元素として鉛、チタニウム、バナジウム、ジルコニウム、およびハフニウム、リン、ホウ素元素からなる化合物を添加しておけば、これらの元素がシリコン微粒子に付活剤として添加されるので、それぞれ固有の発光特性、蛍光特性などを持たせることができる。

【0213】

また、得られた半導体微粒子の表面安定化処理を行っても実施できる。表面安定化処理とは、例えば塩素終端半導体微粒子をそのまま大気中に取り出すことによって、表面塩素原子と大気中の水分が反応し、表面が水酸基に変わることを防ぐことに代表されるような現象を防ぐための処理である。例えば水酸基終端シリコン微粒子同士が接触すると、室温程度の熱によって容易に加水分解が起こり表面から酸化劣化してゲル状シリコンが生じるため、表面安定化処理は重要な操作である。

【0214】

表面安定化処理における方法としては、例えばまず、塩素終端シリコン微粒子分散液を0℃付近に冷やし、臭化ヘキシルマグネシウムを溶解させたジエチルエーテル溶液をゆっくり滴下する。0℃付近で反応させた後、寒剤を取り除き、室温に自然昇温させて攪拌する。こうすることで、目的物である、アルキル基（ヘキシル基）終端シリコンナノ粒子が生成する。

溶液中の副生成物からアルキル基終端シリコンナノ粒子を抽出し精製し、目的物であるアルキル基終端されたシリコンナノ粒子を得ることができる。

また、このような表面安定化処理としては、有機リチウム試薬を用いる方法などがある。塩素終端シリコンナノ粒子を含む溶液を0℃に冷やし、ヘキシルリチウムが溶けたジエチルエーテル溶液を加えて攪拌し、室温に自然昇温させ、反応させる。こうすることで、上述した臭化ヘキシルマグネシウムを用いた場合と同様の、アルキル基（ヘキシル基）終端シリコンナノ粒子を生成することができる。

【0215】

そのほか、塩素終端シリコン微粒子を一旦水素終端化した後、炭素二重結合を含む有機試薬（たとえばアルケン）で改めて表面終端する方法もある。塩素終端シリコンナノ粒子を含む溶液を0℃に冷やし、リチウムアルミニウムハイドライドを溶かしたglyme溶液を加えて攪拌し、室温に自然昇温させ、さらに反応させることで水素終端シリコン微粒子に表面改質する。次にメタノールを加えて、未反応のリチウムアルミニウムハイドライドをクエンチする。その後、反応触媒である塩化白金酸塩・イソプロパノール溶液を触媒量加え、続いてアルケンの1種であるヘキセンを、還流させながら反応させる。こうすることで、上述したグリニャール試薬や有機リチウム試薬を用いた場合と同様の、アルキル基（ヘキシル基）終端シリコンナノ粒子を生成することができる。

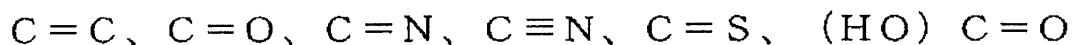
10

【0216】

このほか、表面安定化処理におけるヘキシル基以外の官能基は、特に限定されないが、以下のものが挙げられる。中でも炭素－炭素二重結合C=Cを有する化合物が好ましく用いられる。

【0217】

【化1】



20

【0218】

上記末端に炭素－炭素二重結合を有する分子としては特に限定されず、例えば、一般式 $H_2C=CH-(CH_2)_{n-1}-X$ で表される分子が挙げられる。ここで、Xは官能基を示し、nは正の整数を示す。上記官能基Xとしては、例えば、 $-NR_2$ 、 $-NR'R$ 、 $-NHR$ 、 $-NH_2$ 等のアミノ基や、 $-CR''R'R$ 、 $-CR'_2R$ 、 $-CR_3$ 、 $-CHR_2$ 、 $-CHR'R$ 、 $-CH_2R$ 、 $-CH_3$ 、 $-SR$ 、 $-SH$ 、 $-I$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ が挙げられる。なお、ここで R'' 、 R' 、 R は有機飽和化合物基、又は、粒子表面の $Si-H$ とは反応しないその他の反応性官能基を示す。この場合、更に粒子表面にその他の反応性官能基と反応する化合物により表面処理を施すことが可能となる。

【0219】

30

また、上記末端に反応性官能基を有する分子として、末端に反応性官能基を有し、かつ、親水性基を有する分子を用いれば、上記還元工程により得られた半導体微粒子を親水化することができる。上記末端に反応性官能基を有し、かつ、親水性基を有する分子としては特に限定されないが、例えば、アリルアミン等の末端に炭素－炭素二重結合を有し、かつ、親水基を有する分子等が挙げられる。

【0220】

上記還元工程により得られた半導体ナノ粒子の表面に上記末端に炭素－炭素二重結合を有する分子を反応させる際に用いる触媒としては特に限定されず、例えば、 H_2PtCl_6 等を用いることができる。還元工程における触媒の種類は、例えば、触媒添加後、室温にて攪拌するだけでも反応は進行するもの、熱や光等によって反応開始するもの等適宜選択することができる。

40

【0221】

上記のような表面安定化処理の工程について、公知の方法と同様に処理用面からの吐出された半導体微粒子分散液中の微粒子表面安定化処理を一般的なビーカーやフラスコ、タンクなどで行っても良いし、または本発明における処理用面間中で半導体微粒子の表面安定化処理まで施しても実施できる。つまり、第1流体として還元剤を含む流体、第2流体に半導体元素を含む化合物を含む流体、第3流体として表面処理安定化剤を含む流体というように、すべての処理を実質1工程で実施することもできる。

【0222】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例の

50

みに限定されるものではない。

【0223】

尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。

【0224】

(実施例1)

図1(A)に示す、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて亜鉛・マンガン混合水溶液を薄膜中で硫化ナトリウム水溶液と合流させ、薄膜中で均一混合しながら共沈反応を行う。

10

【0225】

中央から第1流体として0.2mol/L酢酸亜鉛水溶液に、亜鉛の量に対してマンガンの量が0.5原子%(atm%)になるように酢酸マンガン4水和物を添加したものを、供給圧力/背圧力=0.20MPa/0.01MPa、回転数500 rpm、送液温度25°Cで送液しながら、第2流体として0.4mol/L硫化ナトリウム水溶液に2-メルカプトエタノールを1.0mol/Lになるように添加したものを10ml/minで処理用面1, 2間に導入した。Mn添加ZnS微粒子分散液が処理用面より吐出された。

20

【0226】

次に、この分散液より透析チューブを用いてMn添加ZnS微粒子を透析、精製した後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中のMn添加ZnS微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、4nmであった。

【0227】

次いで、この分散液に真空凍結乾燥法により溶媒を除去した。得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子に334nmの波長の光を照射し、励起した発光スペクトルを蛍光分光光度計(FP-777、日本分光社製)を用いて測定した。蛍光強度は良好な値を示していた。

【0228】

さらに、その得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再びMn添加ZnS微粒子分散物を得、平均一次粒子径は真空凍結乾燥前と同じ、平均一次粒子径4nmであり、得られた半導体微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

30

【0229】

(実施例2)

中央から第1流体として0.2mol/L酢酸亜鉛水溶液に亜鉛の量に対してマンガンの量が0.5原子%(atm%)になるように酢酸マンガン4水和物を添加したものを、供給圧力/背圧力=0.40MPa/0.01MPa、回転数500 rpm、送液温度25°Cで送液しながら、第2流体として0.4mol/L硫化ナトリウム水溶液に2-メルカプトエタノールを1.0mol/Lになるように添加したものを10ml/minで処理用面1, 2間に導入した。Mn添加ZnS微粒子分散液が処理用面より吐出された。

40

【0230】

次に、この分散液より透析チューブを用いてMn添加ZnS微粒子を透析、精製した後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中のMn添加ZnS微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、6nmであった。

【0231】

さらに、実施例1と同様の方法で得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)

50

にて攪拌したところ、再びMn添加ZnS微粒子分散物を得、平均一次粒子径は真空凍結乾燥前と同じ6nmであり、得られた半導体微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

【0232】

(実施例3)

中央から第1流体として0.2mol/L酢酸亜鉛水溶液に亜鉛の量に対してマンガンの量が0.5原子%(atm%)になるように酢酸マンガンの水和物を添加したものを、供給圧力/背圧力=0.40MPa/0.01MPa、回転数500rpm、送液温度45℃で送液しながら、第2流体として0.4mol/L硫化ナトリウム水溶液に2-メルカプトエタノールを1.0mol/Lになるように添加したものを10ml/minで処理用面1,2間に導入した。Mn添加ZnS微粒子分散液が処理用面より吐出された。

10

【0233】

次に、この分散液より透析チューブを用いてMn添加ZnS微粒子を透析、精製した後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中のMn添加ZnS微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、4nmであった。

【0234】

さらに、実施例1と同様の方法で得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再びMn添加ZnS微粒子分散物を得、平均一次粒子径は真空凍結乾燥前と同じ4nmであり、得られた半導体微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

20

【0235】

(実施例4)

中央から第1流体として0.2mol/L酢酸亜鉛水溶液に亜鉛の量に対してマンガンの量が0.5原子%(atm%)になるように酢酸マンガンの水和物を添加したものを、供給圧力/背圧力=0.20MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度25℃で送液しながら、第2流体として0.4mol/L硫化ナトリウム水溶液に2-メルカプトエタノールを1.0mol/Lになるように添加したものを10ml/minで処理用面1,2間に導入した。Mn添加ZnS微粒子分散液が処理用面より吐出された。

30

【0236】

次に、この分散液より透析チューブを用いてMn添加ZnS微粒子を透析、精製した後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中のMn添加ZnS微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、10nmであった。

【0237】

さらに、実施例1と同様の方法で得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再びMn添加ZnS微粒子分散物を得、平均一次粒子径は真空凍結乾燥前と同じ10nmであり、得られた半導体微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

40

【0238】

(実施例5)

中央から第1流体として0.2mol/L酢酸亜鉛水溶液に亜鉛の量に対してマンガンの量が0.5原子%(atm%)になるように酢酸マンガンの水和物を添加したものを、供給圧力/背圧力=0.20MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度52℃で送液しながら、第2流体として0.4mol/L硫化ナトリウム水溶液に2-メルカプトエタノールを1.0mol/Lになるように添加したものを10ml/minで処理用面1,2間に導入した。Mn添加ZnS微粒子分散液が処理用面より吐出された。

【0239】

50

次に、この分散液より透析チューブを用いてMn添加ZnS微粒子を透析、精製した後、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、この分散液中のMn添加ZnS微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、4nmであった。

【0240】

さらに、実施例1と同様の方法で得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機（商品名：クレアミックス、エム・テクニク社製）にて攪拌したところ、再びMn添加ZnS微粒子分散物を得、平均一次粒子径は真空凍結乾燥前と同じ4nmであり、得られた半導体微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

【0241】

（比較例1）

0.2mol/L酢酸亜鉛水溶液に亜鉛の量に対してマンガンの量が0.5原子%（atm%）になるように酢酸マンガン4水和物を添加したもの20gを、ビーカー内、溶液温度25℃、300rpmで攪拌しながら、0.4mol/L硫化ナトリウム水溶液に2-メルカプトエタノールを1.0mol/Lになるように添加したものを20g投入した。Mn添加ZnS微粒子分散液が得られた。得られたMn添加ZnS微粒子分散液より透析チューブを用いてMn添加ZnS微粒子を透析、精製した後、透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んでこの分散液中のMn添加ZnS微粒子の平均一次粒子径を測定したところ、950nmであった。さらに、実施例1と同様の方法で得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機（商品名：クレアミックス、エム・テクニク社製）にて攪拌したところ、再びMn添加ZnS微粒子分散液が得られたが、Mn添加ZnS微粒子が強く凝集している様子が観察された。

【0242】

上記の結果を表1に示す。

【表1】

実施例	第 1 流体	第 2 流体	回転数	供給圧力	背圧力	処理温度	体積平均一次粒子径	再分散性
			[rpm]	[MPaG]	[MPaG]	[°C]	[nm]	[%]
1	酢酸亜鉛aq(0.2mol/L) 酢酸マンガナq(0.5Zn%)	硫化ナトリウムaq(0.4mol/L) 2-メルカプトエタノールaq(1.0mol/L)	500	0.2	0.01	25	4	○
2				0.4			6	○
3						45	4	○
4			1000	0.2	0.01	25	10	○
5						52	4	○
比較例1			ビーカーテスト			25	950	×

【0243】

（実施例6）

図1（A）に示す、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1，2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いてシリコン化合物を薄膜中で還元剤と合流させ、薄膜中で均一混合しながらシリコン化合物を還元し、シリコン微粒子を得る。

【0244】

（第1流体の調整）

フラスコ内に予めリチウム30ミリモルを測りとり、アルゴンガスで十分に乾燥させる。次いで、滴下ロートを介して、DBB40ミリモルが溶けた無水テトラヒドロフラン（以下THFという）溶液200mlを注入し、室温で攪拌子を用いて反応溶液を攪拌しながらLDBB錯体を生成させた（LDBB/THF溶液）。

中央から第1流体として上記にて作製したLDBB/THF溶液を、供給圧力/背圧力＝0.05MPa/0.01MPa、回転数500rpm、送液温度－50℃で送液しながら、第2流体として四塩化ケイ素を0.5ml/minで処理用面1,2間に導入した。シリコン半導体微粒子の分散液をアルゴンガス雰囲気化に吐出させた。

表面安定化処理を行うために、吐出液を0℃付近に温調し、次に臭化ヘキシルマグネシウム20ミリモルを溶解させたジエチルエーテル溶液をゆっくり滴下した。30分程度、0℃付近で反応させた後、寒剤を取り除き、室温に自然昇温させて24時間攪拌した。目的物である、アルキル基（ヘキシル基）終端シリコンナノ粒子が生成した。

溶液中からアルキル基終端シリコンナノ粒子を抽出し精製するために、次にフラスコにヘキサン100mlを注入し、十分に攪拌して、シリコンナノ粒子を完全に溶かした。ピペットで抽出したこのヘキサン溶液は、分液ロートを用いて純水で3回水洗し、残存するリチウム塩、マグネシウム塩を除去した。水洗したヘキサン溶液は硫酸マグネシウムに潜らせて脱水した。次いで、カラム分離でDBBとヘキサンをそれぞれ除去し、目的物であるアルキル基終端されたシリコン微粒子を得た。

走査電子顕微鏡観察、および透過電子顕微鏡観察から、アルキル基終端シリコンナノ粒子のシリコン部分の平均粒径はおよそ2.5nmであることが確認できた。構成元素の組成分析によれば、塩素と酸素は検出されなかったので、純度の高い微粒子が得られた。

このアルキル基終端シリコンナノ粒子のヘキサン溶液の蛍光特性は、350nmの紫外線励起によって、ピーク発光波長450nm、スペクトル半値幅約55nmの蛍光スペクトルが得られた。蛍光量子効率をローダミン6G色素を基準にして求めたところ、約44%の値が得られた。このことから、本発明の合成法により、効率よく発光するシリコン系半導体材料が得られた。

【0245】

（実施例7～9）

実施例7～9は実施例6と同様の手順で送液温度だけを変更して行った。

【0246】

上記の結果を表2に示す。

【0247】

【表2】

実施例	第1流体	第2流体	回転数	供給圧力	背圧力	処理温度	平均一次 粒子径	ピーク発光 波長	スペクトル半値幅
			[rpm]	[MPaG]	[MpaG]	[℃]	[nm]	[nm]	[nm]
6	LDBB/THF溶液	四塩化ケイ素	500	0.05	0.01	-50	2.5	450	55
7						-70	4.0	650	65
8						-80	5.6	810	75
9						-90	8.1	970	80

【0248】

（比較例2）

第1流体として上記実施例1にて作製したLDBB/THF溶液20gを、ビーカー内、溶液温度－50℃、300rpmで攪拌しながら、四塩化ケイ素を20g投入した。シリコン半導体微粒子の分散液が得られた。得られた半導体微粒子の表面安定化処理、及び分散液からのDBBとヘキサンの除去は実施例1と同様に行った。電子顕微鏡観察、および透過電子顕微鏡観察から、アルキル基終端シリコンナノ粒子のシリコン部分の平均粒径はおよそ44.2nmであることが確認できた。

【0249】

（実施例10）

図1（A）に示す、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応

装置を用いて逆ミセル法を用いてシリコン化合物を薄膜中で還元剤と合流させ、薄膜中で均一混合しながらシリコン化合物を還元し、シリコン微粒子を得る。

【0250】

中央から第1流体としてトルエン100mlに SiCl_4 、92 μl とテトラオクチルアンモニウムブロマイド1.5gを添加し、クレアミックス1.5S（エム・テクニク社製）を用いて8000rpmで10分間攪拌して得られた逆ミセル溶液を、供給圧力/背圧力=0.08MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度30℃で送液しながら、第2流体として1.0M LiAlH_4 /THF溶液を1.0ml/minで処理用面1, 2間に導入した。シリコン半導体微粒子の分散液が吐出された。

吐出されたシリコン半導体微粒子の分散液に、メタノールを加えた。得られた半導体ナノ粒子溶液に1-ヘプテン2mLと H_2PtCl_6 の0.1Mイソプロパノール0.1mL溶液とを添加しクレアミックス1.5S（エム・テクニク社製）を用いて8000rpmで3時間攪拌した。得られた溶液の精製は、まずロータリーエバポレーターにより上記溶液中のトルエンとヘプテンを除去した。次いでこれにヘキサンを添加し、さらにnメチルホルムアミド2を添加し分液ロートに移し攪拌しnメチルホルムアミドに移行した未反応の還元剤及び界面活性剤を分離することにより精製を行った。このnメチルホルムアミド添加以降の操作をさらに2回行いヘキサン中にある1-ヘプテンによりキャップされたSiからなる半導体微粒子を得た。

【0251】

（実施例11～13）

実施例11～13は実施例10と同様の手順で回転数および供給圧力を変更して行った。

【0252】

上記の結果を表3に示す。

【0253】

【表3】

実施例	第1流体	第2流体	回転数	供給圧力	背圧力	処理温度	平均一次粒子径
			[rpm]	[MPaG]	[MpaG]	[℃]	[nm]
10	1. OMLiAlH ₄ /THF溶液	トルエン/SiCl ₄ /テトラオクチルアンモニウムブロマイド逆ミセル溶液	1000	0.08	0.01	30	2
11				0.05			3.0
12			2000	0.08			1.8
13				0.05			3.4

【0254】

（比較例3）

トルエン100mlに SiCl_4 、92 μl とテトラオクチルアンモニウムブロマイド1.5gを添加し、クレアミックス1.5S（エム・テクニク社製）を用いて8000rpmで10分間攪拌して得られた逆ミセル溶液20gを、ビーカー内、溶液温度30℃、300rpmで攪拌しながら、1.0M LiAlH_4 /THF溶液を60g投入した。得られた半導体ナノ粒子溶液に1-ヘプテン2mLと H_2PtCl_6 の0.1Mイソプロパノール0.1mL溶液とを添加しクレアミックス1.5S（エム・テクニク社製）を用いて8000rpmで3時間攪拌した。得られた溶液の精製は、まずロータリーエバポレーターにより上記溶液中のトルエンとヘプテンを除去した。次いでこれにヘキサンを添加し、さらにnメチルホルムアミド2を添加し分液ロートに移し攪拌しnメチルホルムアミドに移行した未反応の還元剤及び界面活性剤を分離することにより精製を行った。このnメチルホルムアミド添加以降の操作をさらに2回行いヘキサン中にある1-ヘプテンによりキャップされたSiからなる半導体微粒子を得た。Siからなる半導体微粒子の平均粒径はおよそ44.2nmであることが確認できた。

【0255】

(実施例14)

図1(A)に示す、接近・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて逆ミセル法を用いてシリコン化合物を薄膜中で還元剤と合流させ、薄膜中で均一混合しながらシリコン化合物を還元し、シリコン微粒子を得る。

【0256】

中央から第1流体として0.1mol/L硫酸ヒドラジン水溶液を、供給圧力/背圧力=0.20MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度80℃で送液しながら、第2流体として0.1mol/L四塩化ケイ素水溶液を1.0ml/minで処理用面1, 2間に導入した。シリコン半導体微粒子の分散液が吐出された。分散液中の不純物を除去後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中のシリコン半導体微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、5.1nmであった。また、蛍光分光光度計FP-6500(日本分光社製)を用いて量子効率を計測したところ、58%であった。LUMI-COUNTER 2500を用いて、27℃での活性酸素生成速度を測定したところ、0.5ml/min/gであった。

【0257】

(実施例15~17)

実施例15~17は実施例14と同様の手順で送液温度を変更して行った。

【0258】

上記の結果を表4に示す。

【0259】

【表4】

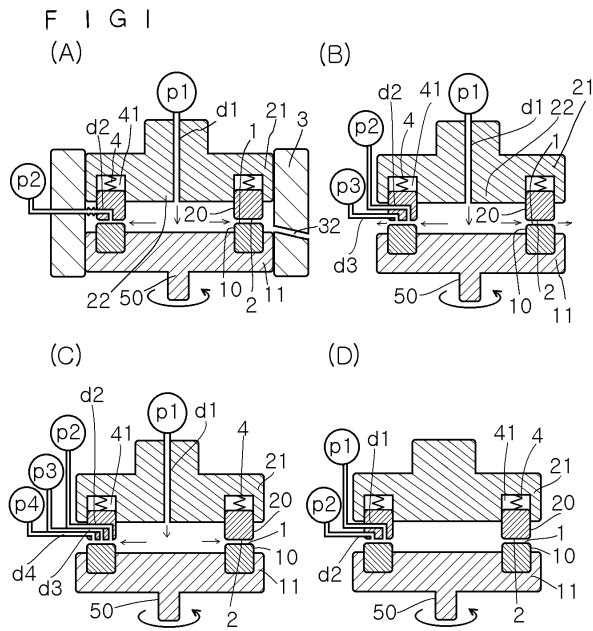
実施例	第1流体	第2流体	回転数	供給圧力	背圧力	粒子径	処理温度	量子効率	活性酸素生成速度
			[rpm]	[MPaG]	[MpaG]	[nm]	[℃]	[%]	[ml/min/g]
14	0.1mol/L硫酸ヒドラジン水溶液	0.1mol/L四塩化ケイ素水溶液	1000	0.2	0.01	5.1	80	58	0.5
15						5.1	50	45	1.1
16						5.1	40	21	2.4
17						5.1	30	2	3.1

【0260】

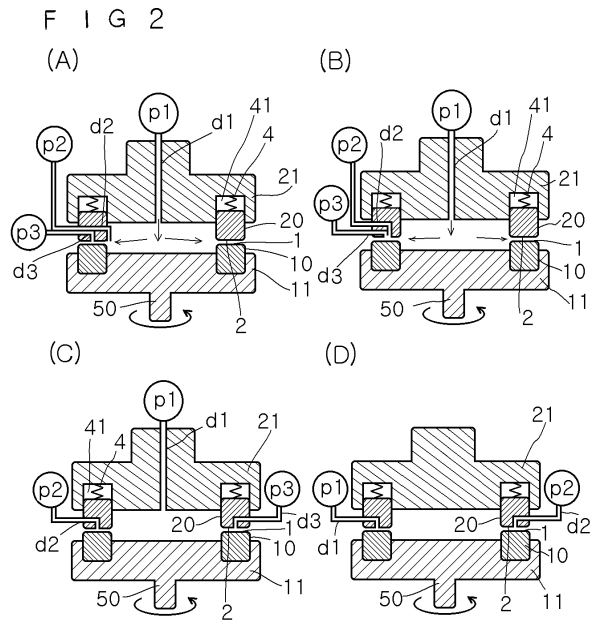
(比較例4)

0.1mol/L硫酸ヒドラジン水溶液20gを、ビーカー内、溶液温度30℃、300rpmで攪拌しながら、0.1mol/L四塩化ケイ素水溶液を20g投入した。得られたシリコン半導体微粒子の分散液中の不純物を除去後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中のシリコン半導体微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、33.5nmであった。

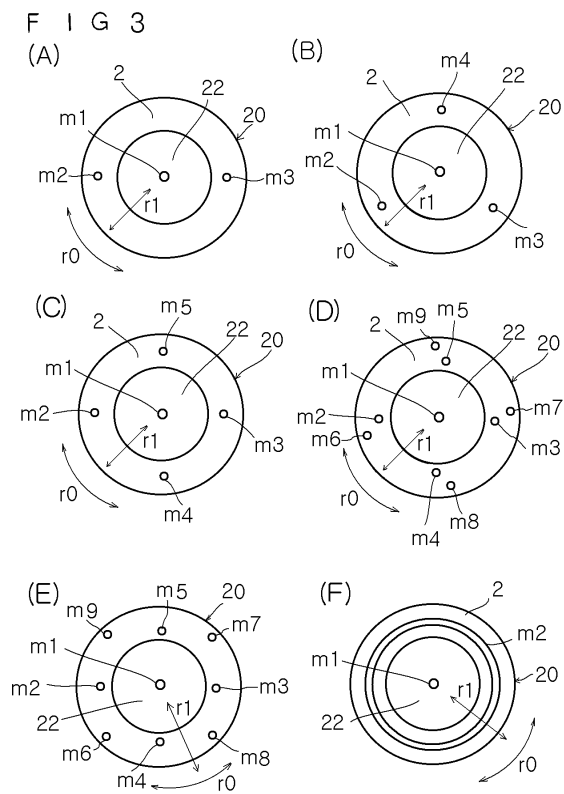
【図 1】



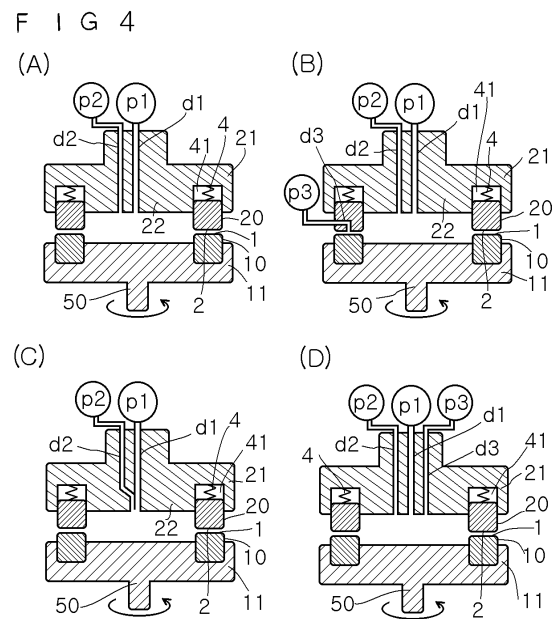
【図 2】



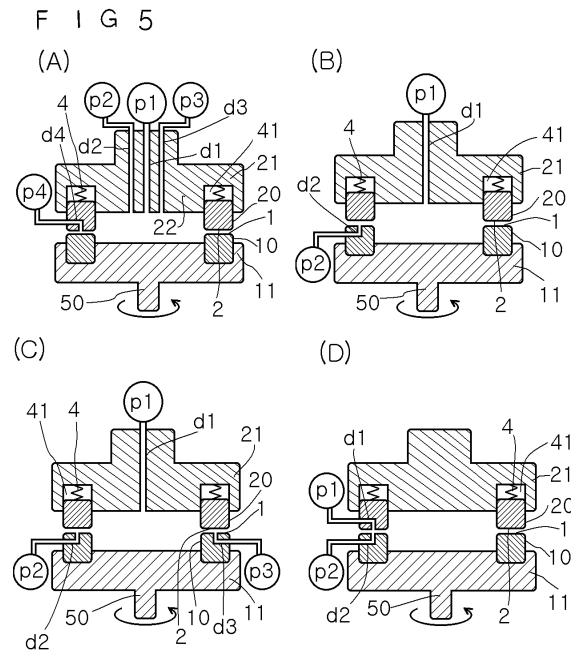
【図 3】



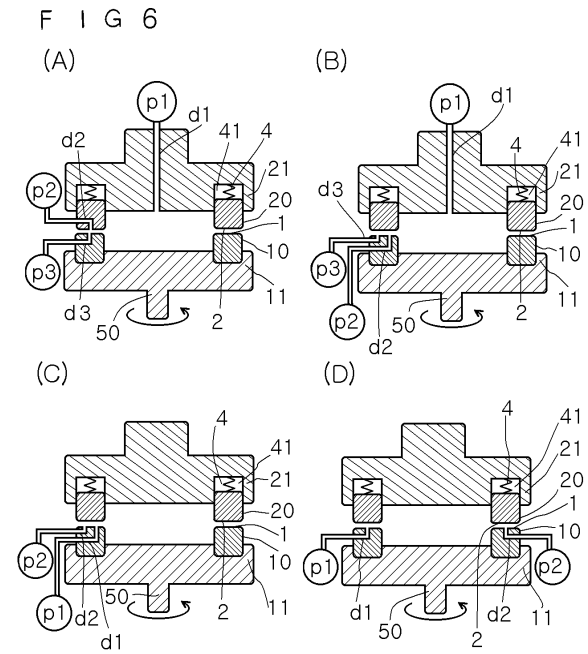
【図 4】



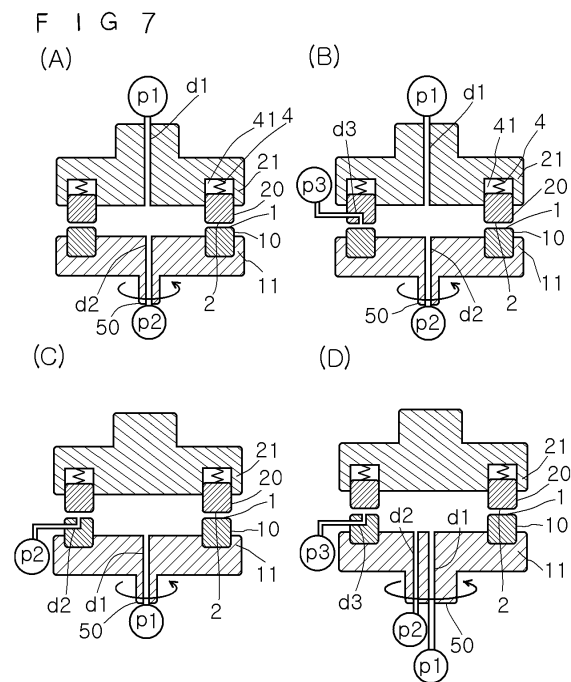
【図 5】



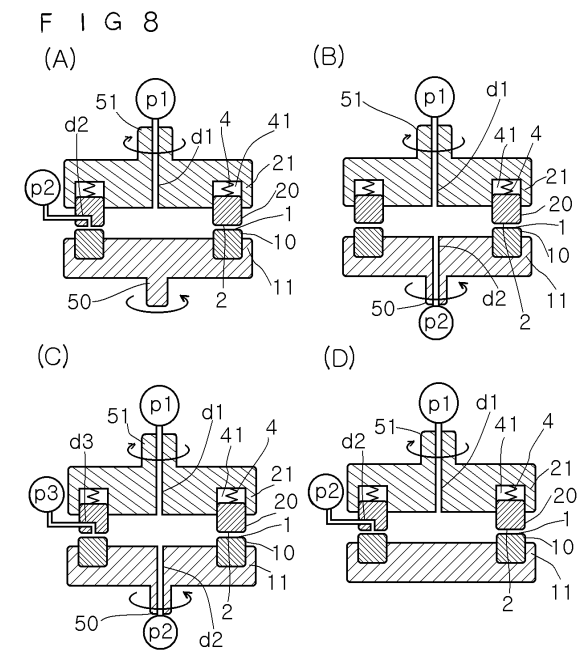
【図 6】



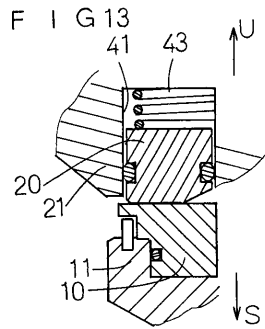
【図 7】



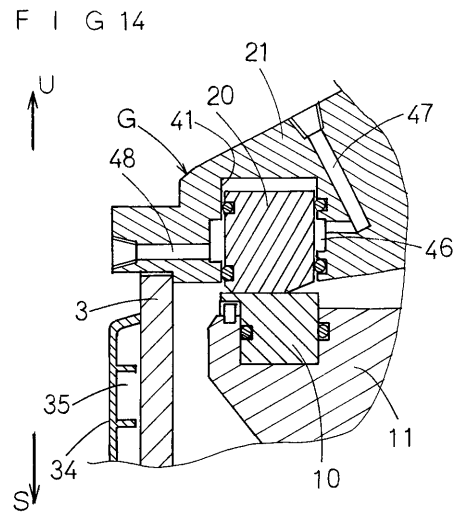
【図 8】



【図 13】

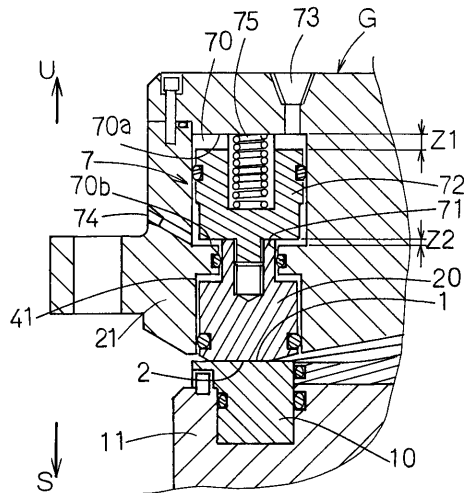


【図 14】

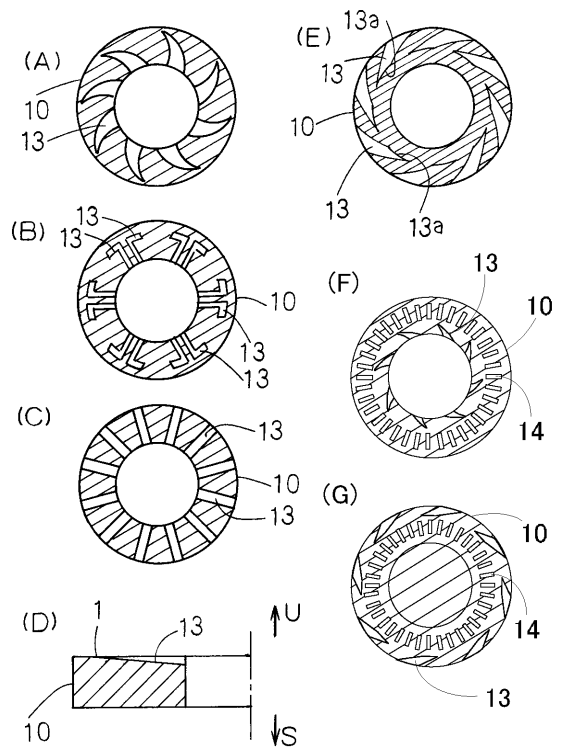


【図 15】

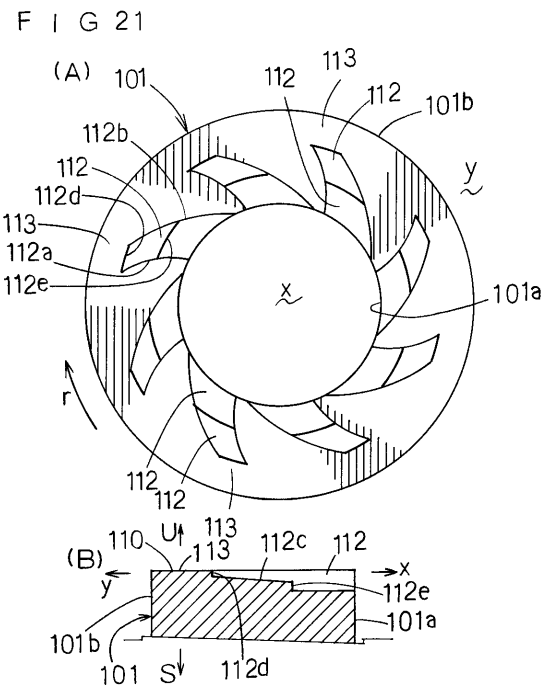
F I G 15



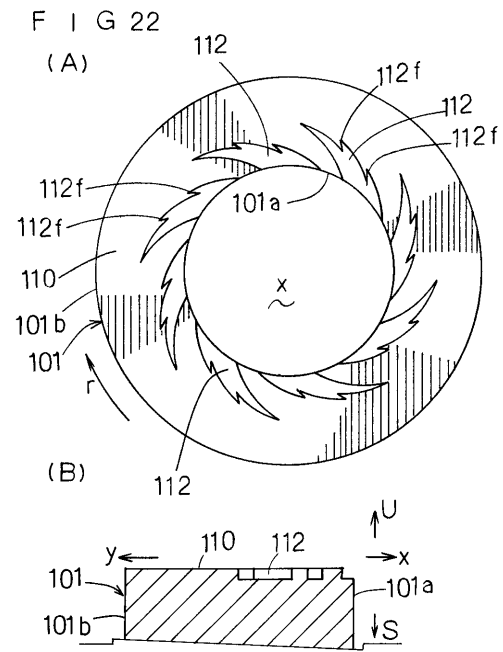
【図 16】



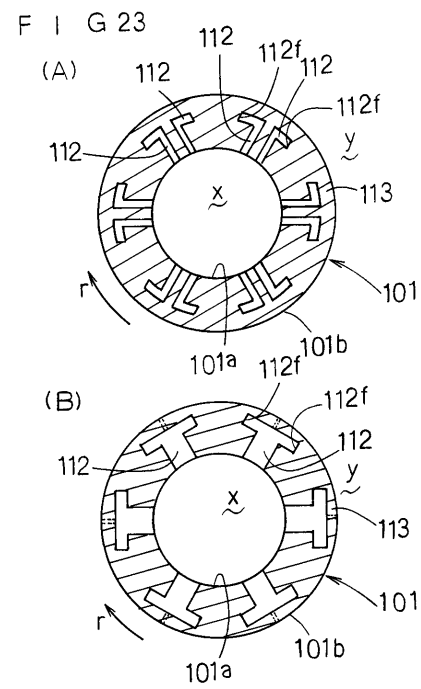
【図 2 1】



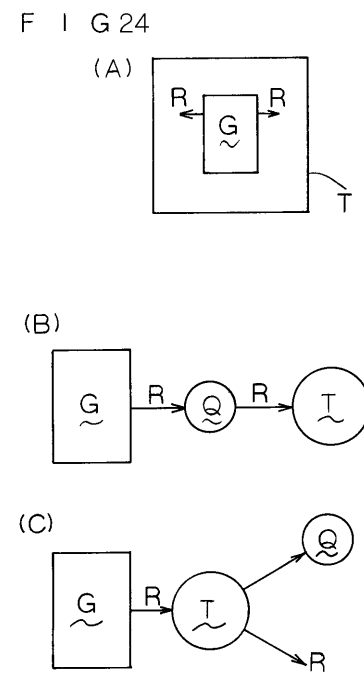
【図 2 2】



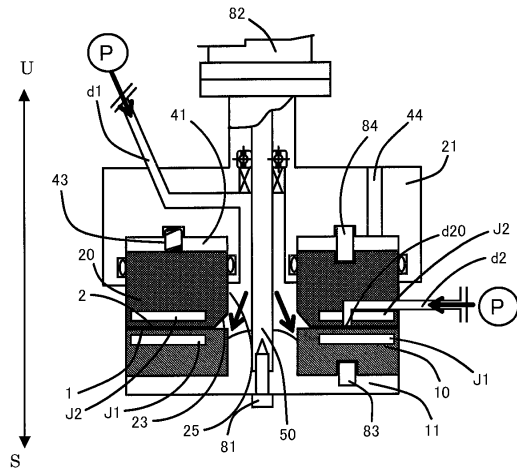
【図 2 3】



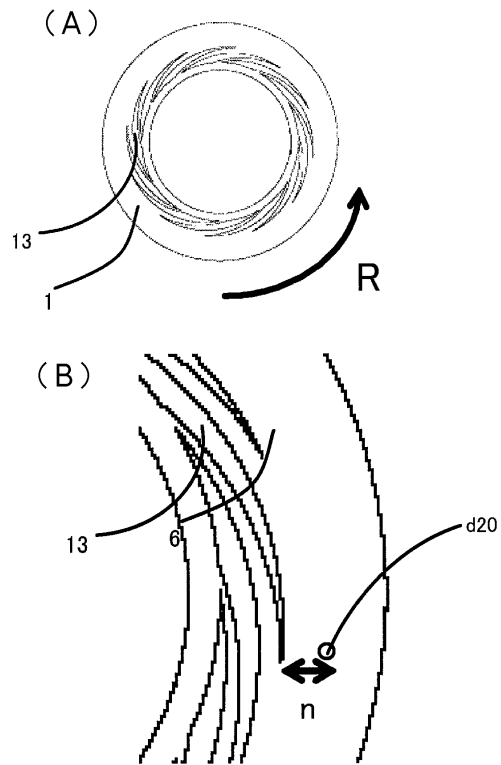
【図 2 4】



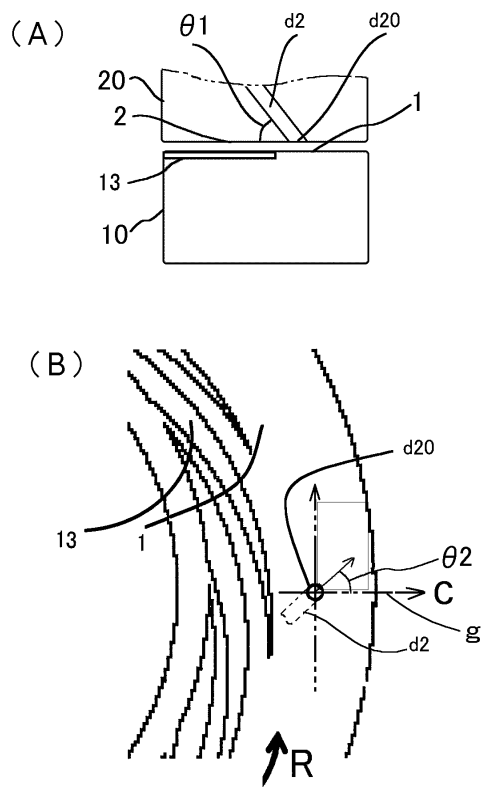
【図 25】



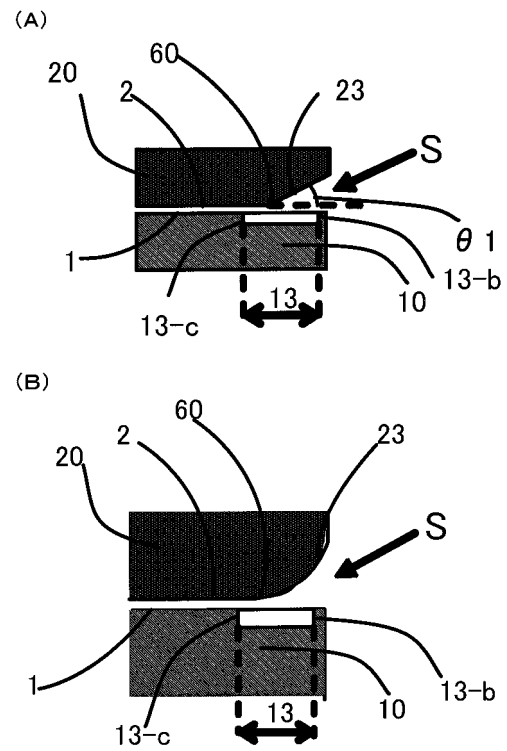
【図 26】



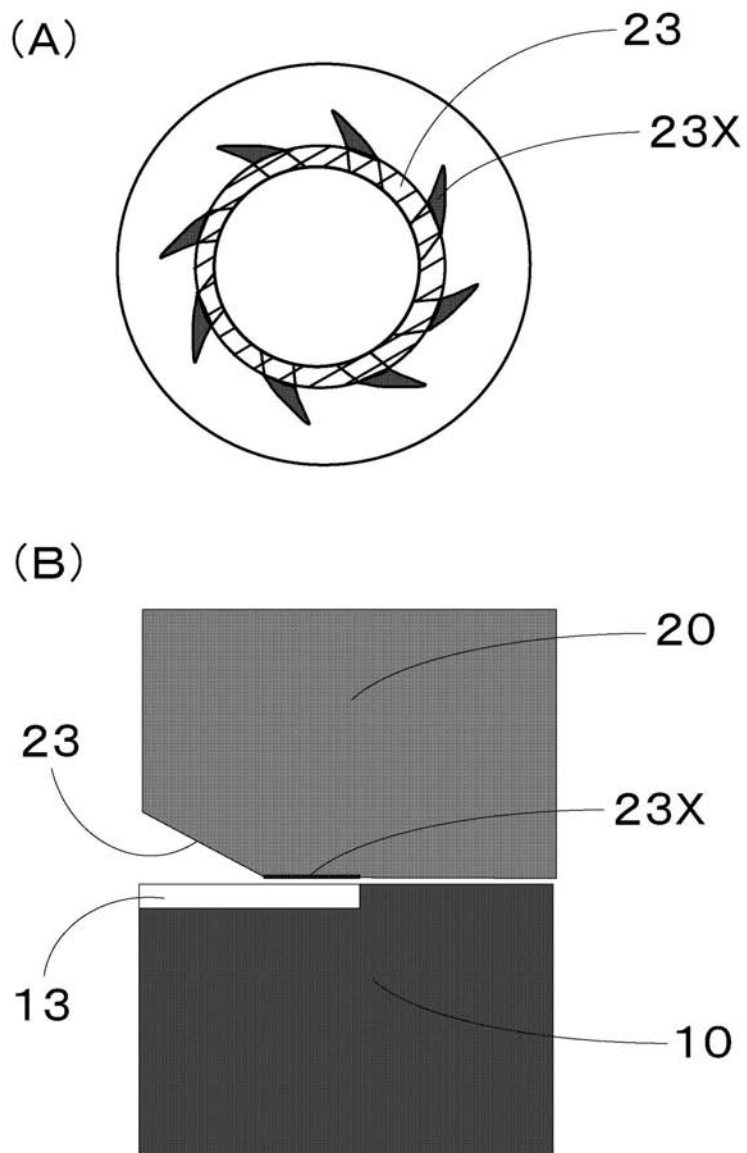
【図 27】



【図 28】



【図 29】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2004-160309 (JP, A)
特開 2004-174297 (JP, A)
特開 2004-049957 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/208, 21/368,
B01J 19/00, B82B 3/00