

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/008706

発行日 平成27年2月23日 (2015. 2. 23)

(43) 国際公開日 平成25年1月17日 (2013. 1. 17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 19/00 (2006. 01)	B 0 1 J 19/00	N 4 G 0 3 5
B 0 1 F 13/00 (2006. 01)	B 0 1 F 13/00	Z 4 G 0 3 6
B 0 1 F 3/08 (2006. 01)	B 0 1 F 3/08	Z 4 G 0 4 8
C 0 1 G 25/00 (2006. 01)	C 0 1 G 25/00	4 G 0 7 5
B 2 2 F 9/24 (2006. 01)	B 2 2 F 9/24	B 4 K 0 1 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

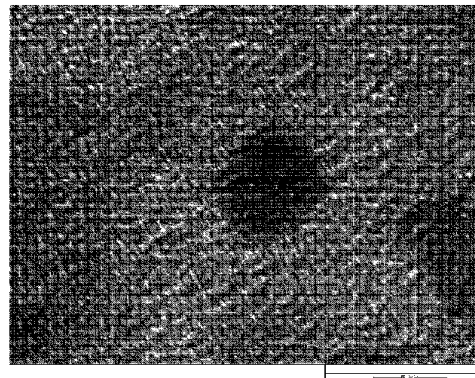
出願番号 特願2013-523911 (P2013-523911)	(71) 出願人 595111804 エム・テック株式会社 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 6号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2012/067164	
(22) 国際出願日 平成24年7月5日 (2012. 7. 5)	
(31) 優先権主張番号 特願2011-155115 (P2011-155115)	(74) 代理人 100086346 弁理士 鮫島 武信
(32) 優先日 平成23年7月13日 (2011. 7. 13)	(72) 発明者 青柳 志保 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 6号 エム・テック株式会社内
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 荒木 加永子 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 6号 エム・テック株式会社内
	(72) 発明者 前川 昌輝 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1 6号 エム・テック株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶子径を制御された微粒子の製造方法

(57) 【要約】

結晶子径を制御された微粒子の製造方法を提供することを課題とする。

被析出物質を含む原料流体と上記被析出物質を析出させるための物質を含む析出流体との、少なくとも2種類の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つの処理用面間にできる薄膜流体中で混合し、結晶子径が制御された被析出物質を析出させる。その際、処理用面間に導入される被処理流動体に関する特定の条件を変化させて、被析出物質の結晶子径を制御する。上記特定の条件は、原料流体に含まれる被析出物質及び/又は析出流体に含まれる物質の種類と、原料流体に含まれる被析出物質及び/又は析出流体に含まれる物質の濃度と、原料流体及び/又は析出流体のpHと、原料流体及び/又は析出流体の導入温度と、原料流体及び/又は析出流体の導入速度とからなる群から選択された少なくとも2種とする。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

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 種類の被処理流動体は、被析出物質を少なくとも 1 種類含む原料流体であり、

上記以外の被処理流動体で少なくとも 1 種類の被処理流動体は、上記被析出物質を析出させるための物質を少なくとも 1 種類含む析出流体であり、

上記の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも 2 つの処理用面の間に出来る薄膜流体中で混合し、結晶子径を制御された被析出物質を析出させる微粒子の製造方法において、

上記少なくとも 2 つの処理用面間に導入される上記原料流体と上記析出流体との少なくともいずれか一方に関する特定の条件を変化させることによって、上記被析出物質の結晶子径を制御するものであり、

上記特定の条件が、上記原料流体に含まれる少なくとも 1 種類の被析出物質と上記析出流体に含まれる少なくとも 1 種類の物質とのうちの少なくともいずれか一方の物質の種類と、上記原料流体に含まれる少なくとも 1 種類の被析出物質と上記析出流体に含まれる少なくとも 1 種類の物質とのうちの少なくともいずれか一方の物質の濃度と、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の pH と、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入温度と、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入速度とからなる群から選択された少なくとも 2 種であることを特徴とする、微粒子の製造方法。

【請求項 2】

上記被析出物質の粒子径を変化させず、上記被析出物質の結晶子径のみを変化させることを特徴とする、請求項 1 に記載の微粒子の製造方法。

【請求項 3】

上記被析出物質の粒子径と、上記被析出物質の結晶子径とを、ともに変化させることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の微粒子の製造方法。

【請求項 4】

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 種類の被処理流動体は、被析出物質を少なくとも 1 種類含む原料流体であり、

上記以外の被処理流動体で少なくとも 1 種類の被処理流動体は、上記被析出物質を析出させるための物質を少なくとも 1 種類含む析出流体であり、

上記の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも 2 つの処理用面の間に出来る薄膜流体中で混合し、結晶子径を制御された被析出物質を析出させる微粒子の製造方法において、

上記少なくとも 2 つの処理用面間に導入される上記原料流体と上記析出流体との少なくとも何れか一方に関する特定の条件を変化させることによって、被析出物質の結晶子径を制御するものであり、

上記特定の条件が、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の pH と、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入温度と、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入速度とからなる群から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする、微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は結晶子径を制御された微粒子の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、微粒子は、光学材料、磁性材料、導電材料、電子材料、機能性セラミックス、蛍

10

20

30

40

50

光材料、触媒材料、化学材料など、産業分野において多方面で幅広く使用されている。商品の多機能化や小型化などへの要求に伴って、出来るだけ多くの機能を詰め込み、且つ今より小型、軽量にすることが課題となっており、それらのニーズに応えるために微粒子が必要とされている。また微粒子化することによって粒子が活性となることや透明性が高くなるなど、新たな物性を獲得することができる。しかし、例えば誘導体薄膜に用いられるチタン酸バリウムなどでは、微粒子における結晶子径が小さくなりすぎると目的とする物性が得られないなど、結晶子径と微粒子の特性とは密接な関係があることが知られている。そのため、微粒子についてはその粒子径を制御するだけでなく、結晶子径を制御することが必要とされている。

【0003】

一般に結晶子とは、単結晶とみなせる最大の集まりのことをいい、その結晶子の大きさのことを結晶子径という。結晶子径の測定方法には、電子顕微鏡を用いて結晶子の格子縞を確認する方法と、X線回折装置を用いて回折パターンとScherrerの式より結晶子径を算出する方法とがある。

結晶子径 $D = K \cdot \lambda / (\Delta \theta \cdot \cos \theta) \cdots$ Scherrerの式

ここで、KはScherrer定数であり、 $K = 0.9$ とする。 λ は使用したX線管球の波長、 $\Delta \theta$ は半値幅、 θ は回折角を用いて算出する。

【0004】

微粒子の結晶子径の制御方法については、金属単体、金属イオン、金属化合物やそれらを溶媒に溶解した金属溶液を、特許文献1に示したようなソルボサーマル法に供する方法や、特許文献2～4で示したような亜臨界または超臨界状態で水熱処理する方法や不活性雰囲気下で熱処理する方法などが挙げられるが、これらの方法では耐熱性、耐圧力性に優れた装置や不活性雰囲気下であることを必要とし、さらに処理に時間を要するため、エネルギーコストが高くなるなどの問題点がある。

【0005】

また、本願出願人によって特許文献5に示す微粒子の製造方法が提供され、粒子径の制御については開示されたが、結晶子径の制御方法については具体的に開示されていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-30966号公報

【特許文献2】特開2008-289985号公報

【特許文献3】特開2010-24478号公報

【特許文献4】特開2011-11956号公報

【特許文献5】特開2010-201344号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記に鑑み、結晶子径を制御された微粒子の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は鋭意検討の結果、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つの処理用面間において、被処理流動体として被析出物質を少なくとも1種類含む原料流体と、上記被析出物質を析出させるための物質を少なくとも1種類含む析出流体とを混合して、被析出物質の微粒子を析出させる際に、上記原料流体と析出流体との少なくともいずれか一方に関する特定の条件を変化させることによって、結晶子径を制御された被析出物質の微粒子が得られることを見出し、本発明を完成させた。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

本発明は、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種類の被処理流動体は、被析出物質を少なくとも1種類含む原料流体であり、上記以外の被処理流動体で少なくとも1種類の被処理流動体は、上記被析出物質を析出させるための物質を少なくとも1種類含む析出流体であり、上記の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つの処理用面の間でできる薄膜流体中で混合し、結晶子径を制御された被析出物質を析出させる微粒子の製造方法において、上記少なくとも2つの処理用面間に導入される上記原料流体と上記析出流体との少なくとも何れか一方に関する特定の条件を変化させることによって、上記被析出物質の結晶子径を制御するものであり、上記特定の条件が、上記原料流体に含まれる少なくとも1種類の被析出物質と上記析出流体に含まれる少なくとも1種類の物質とのうちの少なくともいずれか一方の物質の種類と、上記原料流体に含まれる少なくとも1種類の被析出物質と上記析出流体に含まれる少なくとも1種類の物質とのうちの少なくともいずれか一方の物質の濃度と、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方のpHと、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入温度と、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入速度とからなる群から選択された少なくとも2種であることを特徴とする、微粒子の製造方法を提供する。

上記少なくとも2つの処理用面間に導入される原料流体と析出流体との少なくともいずれか一方に関する特定の条件を変化させることにおいて、具体的には、(A)上記原料流体に含まれる被析出物質及び/又は上記析出流体に含まれる上記被析出物質を析出させるための物質の種類を制御と、(B)上記原料流体に含まれる被析出物質及び/又は上記析出流体に含まれる上記被析出物質を析出させるための物質の濃度の制御と、(C)上記原料流体及び/又は上記析出流体のpHの制御と、(D)上記原料流体及び/又は上記析出流体の導入温度の制御と、(E)上記原料流体及び/又は上記析出流体の導入速度の制御とがあり、それぞれの制御方法については、下記の(1)~(15)を挙げることができる。そして、(1)~(15)のうちの少なくとも2種を選択し、夫々組合せて実施することができる。

(A)原料流体に含まれる被析出物質及び/又は析出流体に含まれる被析出物質を析出させるための物質の種類を制御

(1)少なくとも1種の原料流体について、被析出物質の種類を変化させる。

(2)少なくとも1種の析出流体について、被析出物質を析出させるための物質の種類を変化させる。

(3)少なくとも1種の原料流体中の被析出物質と、少なくとも1種の析出流体中の被析出物質を析出させるための物質の双方について、種類を変化させる。

(B)原料流体に含まれる被析出物質及び/又は析出流体に含まれる被析出物質を析出させるための物質の濃度の制御

(4)少なくとも1種の原料流体について、被析出物質の濃度を変化させる。

(5)少なくとも1種の析出流体について、被析出物質を析出させるための物質の濃度を変化させる。

(6)少なくとも1種の原料流体中の被析出物質と、少なくとも1種の析出流体中の被析出物質を析出させるための物質の双方について、濃度を変化させる。

(C)原料流体及び/又は析出流体のpHの制御

(7)少なくとも1種の原料流体について、pHを変化させる。

(8)少なくとも1種の析出流体について、pHを変化させる。

(9)少なくとも1種の原料流体と、少なくとも1種の析出流体の双方について、pHを変化させる。

(D)原料流体及び/又は析出流体の導入温度の制御

(10)少なくとも1種の原料流体について、導入温度を変化させる。

(11)少なくとも1種の析出流体について、導入温度を変化させる。

10

20

30

40

50

(12) 少なくとも1種の原料流体と、少なくとも1種の析出流体の双方について、導入温度を変化させる。

(E) 原料流体及び/又は析出流体の導入速度の制御

(13) 少なくとも1種の原料流体について、導入速度を変化させる。

(14) 少なくとも1種の析出流体について、導入速度を変化させる。

(15) 少なくとも1種の原料流体と、少なくとも1種の析出流体の双方について、導入速度を変化させる。

また、本発明は、上記被析出物質の粒子径を変化させず、上記被析出物質の結晶子径のみを変化させるものとして実施することができる。

また、本発明は、上記被析出物質の粒子径と、上記被析出物質の結晶子径とを、ともに変化させるものとして実施することができる。

また、本発明は、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種類の被処理流動体は、被析出物質を少なくとも1種類含む原料流体であり、上記以外の被処理流動体で少なくとも1種類の被処理流動体は、上記被析出物質を析出させるための物質を少なくとも1種類含む析出流体であり、上記の被処理流動体を、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する少なくとも2つの処理用面の間に出来る薄膜流体中で混合し、結晶子径を制御された被析出物質を析出させる微粒子の製造方法において、上記少なくとも2つの処理用面間に導入される上記原料流体と上記析出流体との少なくとも何れか一方に関する特定の条件を変化させることによって、被析出物質の結晶子径を制御するものであり、上記特定の条件が、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方のpHと、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入温度と、上記原料流体と上記析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入速度とからなる群から選択された少なくとも1種であるものとして実施することができる。

【0010】

上記本発明の実施の態様の単なる一例を示せば、被処理流動体に圧力を付与する流体圧付与機構と、上記少なくとも2つの処理用面のうちの第1処理用面を備えた第1処理用部と、上記少なくとも2つの処理用面のうちの第2処理用面を備えた第2処理用部と、これらの処理用部を相対的に回転させる回転駆動機構とを備え、上記の各処理用面は、上記の圧力が付与された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、対向して配設された、接近・離反可能な、少なくとも一方が他方に対して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の圧力が付与された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上記薄膜流体を形成し、この薄膜流体中において結晶子径を制御された被析出物質を析出させる微粒子の製造方法として実施することができる。

【0011】

また、上記本発明の実施の態様の単なる一例を示せば、上記の被処理流動体のうちの少なくともいずれか1種の流体が上記薄膜流体を形成しながら上記両処理用面間を通過し、上記少なくともいずれか1種の流体が流される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一方が、上記の導入路に通じる開口部を少なくとも一つ備え、上記少なくともいずれか1種の流体とは異なる少なくとも1種の流体を、上記開口部から上記処理用面の間に導入し、上記の被処理流動体を上記薄膜流体中で混合し、この薄膜流体中において結晶子径を制御された被析出物質を析出させる微粒子の製造方法として実施することができる。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、従来の製造方法では困難であった、微粒子の結晶子径の制御を可能とし、結

10

20

30

40

50

晶子径を制御された微粒子を簡単かつ連続的に製造することを可能とした。また、特定の条件を変化させるという簡単な処理条件の変更によって、得られる微粒子の結晶子径を制御することが可能となったため、これまで以上に低コスト、低エネルギーで目的に応じた異なる結晶子径の微粒子を作り分けることが可能となり、安価かつ安定的に目的とする結晶子径の微粒子を提供することができる。さらに、本発明においては、微粒子の粒子径と結晶子径とを同時に変化させることができ、また、粒子径を変化させずに結晶子径のみを変化させることができるため、所望する粒子径の微粒子に目的とする特性を付与させることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

10

【図1】本発明の実施の形態に係る流体処理装置の略断面図である。

【図2】(A)は図1に示す流体処理装置の第1処理用面の略平面図であり、(B)は同装置の処理用面の要部拡大図である。

【図3】(A)は同装置の第2導入部の断面図であり、(B)は同第2導入部を説明するための処理用面の要部拡大図である。

【図4】実施例1において作製したイットリア安定化ジルコニア微粒子のTEM写真(倍率50万倍、フィールドの水平幅52nm)である。

【図5】実施例2において作製したイットリア安定化ジルコニア微粒子のTEM写真(倍率50万倍、フィールドの水平幅52nm)である。

【図6】実施例3において作製したイットリア安定化ジルコニア微粒子のTEM写真(倍率50万倍、フィールドの水平幅52nm)である。

20

【図7】実施例4において作製した銅微粒子のTEM写真(倍率80万倍、フィールドの水平幅33.2nm)である。

【図8】実施例5において作製した銅微粒子のTEM写真(倍率40万倍、フィールドの水平幅64.4nm)である。

【図9】実施例6において作製した銅微粒子のTEM写真(倍率50万倍、フィールドの水平幅52nm)である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に、本発明の実施の形態の一例について、具体的に説明する。

30

【0015】

本発明における原料流体は、原料である被析出物質を、後述する溶媒に混合または溶解(以下、単に、溶解とする。)したものである。

本発明における被析出物質は特に限定されないが、有機物や無機物、有機無機の複合物などが挙げられ、例えば、金属元素や非金属元素の単体、またそれらの化合物などが挙げられる。化合物としては、塩、酸化物、水酸化物、水酸化酸化物、窒化物、炭化物、錯体、有機化合物や、それらの水和物や有機溶媒和物などが挙げられる。これらは単一の被析出物質であっても良く、複数以上が混合された混合物であっても良い。

なお、上記の被析出物質は、出発原料として用いられる被析出物質と、後述する析出流体との混合によって析出される被析出物質の状態は同じであっても異なってもよい。例えば、出発原料として用いられる被析出物質が金属化合物であって、後述する析出流体との混合によって析出される被析出物質が上記金属化合物を構成する金属単体であってもよく、出発原料として用いられる被析出物質が複数種の金属化合物の混合物であって、後述する析出流体との混合によって析出される被析出物質が、出発原料として用いられる被析出物質である複数種の金属化合物と析出流体に含まれる被析出物質を析出させるための物質とが反応した反応物質であってもよい。さらに、出発原料として用いられる被析出物質が金属単体であって、後述する析出流体との混合によって析出される被析出物質も同じ金属単体であってもよい。

40

【0016】

本発明における析出流体は、上記被析出物質を析出させるための物質を少なくとも1種

50

類含むものとする。析出流体としては、後述するような溶媒を単独で用いても良く、上記被析出物質を析出させるための物質として、下記の物質を上記溶媒中に含むものであっても良い。上記物質は特に限定されないが、例えば、塩酸や硫酸、硝酸や王水、トリクロロ酢酸やトリフルオロ酢酸、リン酸やクエン酸、アスコルビン酸などの無機または有機の酸のような酸性物質や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの水酸化アルカリや、トリエチルアミンやジメチルアミノエタノールなどのアミン類などの塩基性物質、上記の酸性物質や塩基性物質の塩などが挙げられる。また、上記被析出物質を還元することができる還元剤、例えば、金属溶液に含まれる、金属及び/または金属化合物、好ましくは金属イオンを還元することができる還元剤も挙げられる。上記還元剤は特に限定されないが、ヒドラジンまたはヒドラジン-水和物、ホルムアルデヒド、スルホキシル酸ナトリウム、水素化ホウ素金属塩、水素化アルミニウム金属塩、水素化トリエチルホウ素金属塩、グルコース、クエン酸、アスコルビン酸、タンニン酸、ジメチルホルムアミド、ピロガロール、テトラブチルアンモニウムボロヒドリド、次亜リン酸ナトリウム ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、ロンガリットC ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、金属の化合物またはそれらのイオン、好ましくは遷移金属の化合物またはそれらのイオン(鉄、チタンなど)などが挙げられる。上記に挙げた還元剤には、それらの水和物や有機溶媒和物、または無水物などを含む。これらの被析出物質を析出させるための物質は、それぞれ単体で使用しても良く、複数以上が混合された混合物として使用しても良い。なお、析出流体として上記溶媒を単独で用いる場合には、上記溶媒が、上記被析出物質を析出させるための物質となる。

10

20

【0017】

(溶媒)

本発明における原料流体や析出流体に用いる溶媒としては特に限定されないが、イオン交換水やRO水、純水や超純水などの水や、メタノールやエタノールのようなアルコール系有機溶媒や、エチレングリコールやプロピレングリコール、トリメチレングリコールやテトラエチレングリコール、またはポリエチレングリコールやグリセリンなどのポリオール(多価アルコール)系有機溶媒、アセトンやメチルエチルケトンのようなケトン系有機溶媒、酢酸エチルや酢酸ブチルのようなエステル系有機溶媒、ジメチルエーテルやジブチルエーテルなどのエーテル系有機溶媒、ベンゼンやトルエン、キシレンなどの芳香族系有機溶媒、ヘキサンや、ペンタンなどの脂肪族炭化水素系有機溶媒などが挙げられる。また上記アルコール系有機溶媒やポリオール系有機溶媒を溶媒として用いた場合には、溶媒そのものが還元剤としても働く利点がある。上記溶媒はそれぞれ単独で使用しても良く、複数以上を混合して使用しても良い。特に、析出流体に関しては、上述の通り、上記溶媒を単独で析出流体として用いることも可能である。言い換えると、上記溶媒は単独であっても被析出物質を析出させるための物質となりうる。

30

【0018】

本発明における原料流体及び/又は析出流体には、分散液やスラリーなどの状態のものを含んでいても実施できる。

【0019】

(流体処理装置)

本発明においては、少なくとも1種類の被析出物質を含む原料流体と、被析出物質を析出させるための、少なくとも1種類の物質を含む析出流体との混合を、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相対的に回転する少なくとも2つの処理用面の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する方法を用いて行うことが好ましく、例えば、本願出願人による、特許文献5に示される装置と同様の原理の装置を用いて混合する事によって微粒子を析出させることが好ましい。このような原理の装置を用いる事によって、均一且つ均質に結晶子径が制御された微粒子を作製する事が可能である。

40

【0020】

以下、図面を用いて上記流体処理装置の実施の形態について説明する。

50

【0021】

図1～図3に示す流体処理装置は、特許文献5に記載の装置と同様であり、接近・離反可能な少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する処理用部における処理用面の間で被処理物を処理するものであって、被処理流動体のうちの第1の被処理流動体である第1流体を処理用面間に導入し、前記第1流体を導入した流路とは独立し、処理用面間に通じる開口部を備えた別の流路から被処理流動体のうちの第2の被処理流動体である第2流体を処理用面間に導入して処理用面間で上記第1流体と第2流体を混合・攪拌して処理を行う装置である。なお、図1においてUは上方を、Sは下方をそれぞれ示しているが、本発明において上下前後左右は相対的な位置関係を示すに止まり、絶対的な位置を特定するものではない。図2(A)、図3(B)においてRは回転方向を示している。図3(B)においてCは遠心力方向(半径方向)を示している。

10

【0022】

この装置は、被処理流動体として少なくとも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を備え、これらの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。この装置は、上述のとおり、複数の被処理流動体を処理することができるが、単一の被処理流動体を処理することもできる。

【0023】

この流体処理装置は、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、夫々処理用面となる。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。

20

【0024】

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成する。この両処理用面1, 2間の間隔は、適宜変更して実施することができるが、通常は、1mm以下、例えば0.1μmから50μm程度の微小間隔に調整される。これによって、この両処理用面1, 2間を通過する被処理流動体は、両処理用面1, 2によって強制された強制薄膜流体となる。

30

【0025】

この装置を用いて複数の被処理流動体を処理する場合、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、両被処理流動体を混合し、反応させるなどの流体の処理を行なう。なお、ここで「処理」とは、被処理物が反応する形態に限らず、反応を伴わずに混合・分散のみがなされる形態も含む。

【0026】

具体的に説明すると、上記の第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、接面圧付与機構と、回転駆動機構と、第1導入部d1と、第2導入部d2と、流体圧付与機構pとを備える。

40

【0027】

図2(A)へ示す通り、この実施の形態において、第1処理用部10は、環状体であり、より詳しくはリング状のディスクである。また、第2処理用部20もリング状のディスクである。第1、第2処理用部10, 20の材質は、金属、カーボンの他、セラミックや焼結金属、耐磨耗鋼、サファイア、その他金属に硬化処理を施したもののや、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ことができる。この実施の形態において、両処理用部10, 20は、互いに対向する第1、第2の処理用面1、2の少なくとも一部が鏡面研磨されている。

この鏡面研磨の面粗度は、特に限定されないが、好ましくはRa0.01～1.0μm

50

、より好ましくは $R a 0.03 \sim 0.3 \mu m$ とする。

【0028】

少なくとも一方のホルダは、電動機などの回転駆動機構（図示せず）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の50は、回転駆動機構の回転軸を示しており、この例では、この回転軸50に取り付けられた第1ホルダ11が回転し、この第1ホルダ11に支持された第1処理用部10が第2処理用部20に対して回転する。もちろん、第2処理用部20を回転させるようにしてもよく、双方を回転させるようにしてもよい。また、この例では、第1、第2ホルダ11、21を固定しておき、この第1、第2ホルダ11、21に対して第1、第2処理用部10、20が回転するようにしてもよい。

【0029】

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。

【0030】

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・離反するもので、第2ホルダ21に設けられた収容部41に、第2処理用部20が出没可能に収容されている。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。

【0031】

この収容部41は、第2処理用部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。この収容部41は、第2処理用部20を回転させ得る十分なクリアランスを持って、第2処理用部20を収容する。なお、第2処理用部20は軸方向に平行移動のみが可能のように配置してもよいが、上記クリアランスを大きくすることにより、第2処理用部20は、収容部41に対して、処理用部20の中心線を、上記収容部41の軸方向と平行の関係を崩すように傾斜して変位できるようにしてもよく、さらに、第2処理用部20の中心線と収容部41の中心線とが半径方向にずれるように変位できるようにしてもよい。

このように、3次元的に変位可能に保持するフローティング機構によって、第2処理用部20を保持することが望ましい。

【0032】

上記の被処理流動体は、各種のポンプや位置エネルギーなどによって構成される流体圧付与機構pによって圧力が付与された状態で、第1導入部d1と、第2導入部d2から両処理用面1, 2間に導入される。この実施の形態において、第1導入部d1は、環状の第2ホルダ21の中央に設けられた通路であり、その一端が、環状の両処理用部10, 20の内側から、両処理用面1, 2間に導入される。第2導入部d2は、第1の被処理流動体と反応させる第2の被処理流動体を処理用面1, 2へ供給する。この実施の形態において、第2導入部d2は、第2処理用部20の内部に設けられた通路であり、その一端が、第2処理用面2にて開口する。流体圧付与機構pにより加圧された第1の被処理流動体は、第1導入部d1から、両処理用部10, 20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、両処理用部10, 20の外側に通じ抜けようとする。これらの処理用面1, 2間において、第2導入部d2から流体圧付与機構pにより加圧された第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、混合、攪拌、乳化、分散、反応、晶出、晶析、析出などの種々の流体処理がなされ、両処理用面1, 2から、両処理用部10, 20の外側に排出される。なお、減圧ポンプにより両処理用部10, 20の外側の環境を負圧にすることもできる。

【0033】

上記の接面圧付与機構は、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、接面圧付与機構は、第2ホルダ21に設けられ、第2処理用部20を第1処理用部10に向けて付勢する。

【0034】

10

20

30

40

50

前記の接面圧付与機構は、第1処理用部10の第1処理用面1と第2処理用部20の第2処理用面2とが接近する方向に押す力（以下、接面圧力という）を発生させるための機構である。この接面圧力と、流体圧力などの両処理用面1、2間を離反させる力との均衡によって、nm単位ないしμm単位の微小な膜厚を有する薄膜流体を発生させる。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。

【0035】

図1に示す実施の形態において、接面圧付与機構は、上記の收容部41と第2処理用部20との間に配位される。具体的には、第2処理用部20を第1処理用部10に近づく方向に付勢するスプリング43と、空気や油などの付勢用流体を導入する付勢用流体導入部44とにて構成され、スプリング43と上記付勢用流体の流体圧力とによって、上記の接面圧力を付与する。このスプリング43と上記付勢用流体の流体圧力とは、いずれか一方が付与されるものであればよく、磁力や重力などの他の力であってもよい。この接面圧付与機構の付勢に抗して、流体圧付与機構pにより加圧された被処理流動体の圧力や粘性などによって生じる離反力によって、第2処理用部20は、第1処理用部10から遠ざかり、両処理用面間に微小な間隔を開ける。このように、この接面圧力と離反力とのバランスによって、第1処理用面1と第2処理用面2とは、μm単位の精度で設定され、両処理用面1、2間の微小間隔の設定がなされる。上記離反力としては、被処理流動体の流体圧や粘性と、処理用部の回転による遠心力と、付勢用流体導入部44に負圧を掛けた場合の当該負圧、スプリング43を引っ張りスプリングとした場合のバネの力などを挙げることができる。この接面圧付与機構は、第2処理用部20ではなく、第1処理用部10に設けてもよく、双方に設けてもよい。

【0036】

上記の離反力について、具体的に説明すると、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（即ち、第1処理用面1と第2処理用面2との間への被処理流動体の進入口側）に位置して当該第2処理用面2に隣接する離反用調整面23を備える。この例では、離反用調整面23は、傾斜面として実施されているが、水平面であってもよい。被処理流動体の圧力が、離反用調整面23に作用して、第2処理用部20を第1処理用部10から離反させる方向への力を発生させる。従って、離反力を発生させるための受圧面は、第2処理用面2と離反用調整面23とになる。

【0037】

さらに、この図1の例では、第2処理用部20に近接用調整面24が形成されている。この近接用調整面24は、離反用調整面23と軸方向において反対側の面（図1においては上方の面）であり、被処理流動体の圧力が作用して、第2処理用部20を第1処理用部10に接近させる方向への力を発生させる。

【0038】

なお、第2処理用面2及び離反用調整面23に作用する被処理流動体の圧力、即ち流体圧は、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。処理用面1、2の接近・離反の方向、即ち第2処理用部20の出没方向（図1においては軸方向）と直交する仮想平面上に投影した近接用調整面24の投影面積A1と、当該仮想平面上に投影した第2処理用部20の第2処理用面2及び離反用調整面23との投影面積の合計面積A2との、面積比A1/A2は、バランス比Kと呼ばれ、上記オープニングフォースの調整に重要である。こ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、即ち近接用調整面24の面積A1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。

【0039】

摺動面の実面圧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。

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

【0040】

ここでP1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、Psはスプリング及び背圧力を示す。

【 0 0 4 1 】

このバランスラインの調整により摺動面の実面圧 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流動体膜を形成させ、生成物などの処理された被処理物を微細とし、また、均一な反応処理を行うのである。

なお、図示は省略するが、近接用調整面 2 4 を離反用調整面 2 3 よりも広い面積を持ったものとして実施することも可能である。

【 0 0 4 2 】

被処理流動体は、上記の微小な隙間を保持する両処理用面 1, 2 によって強制された薄膜流体となり、環状の両処理用面 1, 2 の外側に移動しようとする。ところが、第 1 処理用部 1 0 は回転しているので、混合された被処理流動体は、環状の両処理用面 1, 2 の内側から外側へ直線的に移動するのではなく、環状の半径方向への移動ベクトルと周方向への移動ベクトルとの合成ベクトルが被処理流動体に作用して、内側から外側へ略渦巻き状に移動する。

10

【 0 0 4 3 】

尚、回転軸 5 0 は、鉛直に配置されたものに限定するものではなく、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。被処理流動体は両処理用面 1, 2 間の微細な間隔にて処理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。また、この接面圧付与機構は、前述の第 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と併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。

20

【 0 0 4 4 】

第 1、第 2 処理用部 1 0、2 0 は、その少なくともいずれか一方を、冷却或いは加熱して、その温度を調整するようにしてもよく、図 1 では、第 1、第 2 処理用部 1 0、2 0 に温調機構（温度調整機構） $J 1$ 、 $J 2$ を設けた例を図示している。また、導入される被処理流動体を冷却或いは加熱して、その温度を調整するようにしてもよい。これらの温度は、処理された被処理物の析出のために用いることもでき、また、第 1、第 2 処理用面 1、2 間における被処理流動体にベナール対流若しくはマランゴニ対流を発生させるために設定してもよい。

【 0 0 4 5 】

図 2 に示すように、第 1 処理用部 1 0 の第 1 処理用面 1 には、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 を形成して実施してもよい。この凹部 1 3 の平面形状は、図 2 (B) へ示すように、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や、図示はしないが、真っ直ぐ外方向に伸びるもの、L 字状などに屈曲あるいは湾曲するもの、連続したもの、断続するもの、枝分かれするものであってもよい。また、この凹部 1 3 は、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、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。この様な凹部 1 3 を形成することによりマイクロポンプ効果を得ることができ、被処理流動体を第 1 及び第 2 の処理用面 1, 2 間に吸引することができる効果がある。

30

【 0 0 4 6 】

この凹部 1 3 の基端は第 1 処理用部 1 0 の内周に達することが望ましい。この凹部 1 3 の先端は、第 1 処理用面 1 の外周面側に向けて伸びるもので、その深さ（横断面積）は、基端から先端に向かうにつれて、漸次減少するものとしている。

40

この凹部 1 3 の先端と第 1 処理用面 1 の外周面との間には、凹部 1 3 のない平坦面 1 6 が設けられている。

【 0 0 4 7 】

前述の第 2 導入部 $d 2$ の開口部 $d 2 0$ を第 2 処理用面 2 に設ける場合は、対向する上記第 1 処理用面 1 の平坦面 1 6 と対向する位置に設けることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

この開口部 $d 2 0$ は、第 1 処理用面 1 の凹部 1 3 からよりも下流側（この例では外側）に設けることが望ましい。特に、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

50

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の平坦面 16 に対向する位置に設置することが望ましい。具体的には、図 2 (B) において、第 1 処理用面 1 に設けられた凹部 13 の最も外側の位置から、径方向への距離 n を、約 0.5 mm 以上とするのが好ましい。特に、流体中から微粒子を析出させる場合には、層流条件下にて複数の被処理流動体の混合と、微粒子の析出が行なわれることが望ましい。開口部 d 20 の形状は、図 2 (B) や図 3 (B) に示すように円形状であってもよく、図示しないが、リング状ディスクである処理用面 2 の中央の開口を取り巻く同心円状の円環形状であってもよい。また、開口部を円環形状とした場合、その円環形状の開口部は連続していてもよいし、不連続であってもよい。

【 0 0 4 9 】

この第 2 導入部 d 2 は方向性を持たせることができる。例えば、図 3 (A) に示すように、上記の第 2 処理用面 2 の開口部 d 20 からの導入方向が、第 2 処理用面 2 に対して所定の仰角 (1) で傾斜している。この仰角 (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。

【 0 0 5 0 】

また、図 3 (B) に示すように、上記の第 2 処理用面 2 の開口部 d 20 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 d 20 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 (2) を有するものである。この角度 (2) についても、0 度を超えて 90 度未満に設定されることが好ましい。

【 0 0 5 1 】

この角度 (2) 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。また、第 2 導入部 d 2 に方向性を全く持たせないこともできる。

【 0 0 5 2 】

上記の被処理流動体の種類とその流路の数は、図 1 の例では、2 つとしたが、1 つであってもよく、3 つ以上であってもよい。図 1 の例では、第 2 導入部 d 2 から処理用面 1, 2 間に第 2 流体を導入したが、この導入部は、第 1 処理用部 10 に設けてもよく、双方に設けてもよい。また、一種類の被処理流動体に対して、複数の導入部を用意してもよい。また、各処理用部に設けられる導入用の開口部は、その形状や大きさや数は特に制限はなく適宜変更して実施し得る。また、上記第 1 及び第 2 の処理用面間 1、2 の直前或いはさらに上流側に導入用の開口部を設けてもよい。

【 0 0 5 3 】

なお、処理用面 1, 2 間にて上記処理を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第 1 導入部 d 1 より第 2 流体を導入し、第 2 導入部 d 2 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。

【 0 0 5 4 】

上記装置においては、析出・沈殿または結晶化のような処理が、図 1 に示すように、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 の間で強制的に均一混合しながら起こる。処理された被処理物の粒子径や単分散度は処理用部 10、20 の回転数や流速、処理用面 1、2 間の距離や、被処理流動体の原料濃度、または被処理流動体の溶媒種等を適宜調整することにより、制御することができる。

【 0 0 5 5 】

以下、上記の装置を用いて行う結晶子径を制御された微粒子の製造方法の具体的な態様

10

20

30

40

50

について説明する。

【0056】

上記の装置において、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相対的に回転する処理用面1, 2の間に形成される薄膜流体中で、被処理流動体として、被析出物質を少なくとも1種類含む原料流体と、上記被析出物質を析出させるための物質を少なくとも1種類含む析出流体とを混合させ、結晶子径を制御された被析出物質の微粒子を析出させる。その際、処理用面1, 2間に導入される原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方に関する特定の条件を変化させることによって被析出物質の結晶子径を制御する。特定の条件としては、原料流体に含まれる少なくとも1種類の被析出物質と析出流体に含まれる少なくとも1種類の物質とのうちの少なくともいずれか一方の物質の種類と、原料流体に含まれる少なくとも1種類の被析出物質と析出流体に含まれる少なくとも1種類の物質とのうちの少なくともいずれか一方の物質の濃度と、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方のpHと、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入温度と、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入速度とからなる群から選択された少なくとも2種とする。また、処理用面1, 2間に導入される原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方に関する特定の条件としては、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方のpHと、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入温度と、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入速度とからなる群から選択された少なくとも1種であってもよい。

10

20

【0057】

上記の微粒子の析出反応は、本願の図1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。

【0058】

まず、一つの流路である第1導入部d1より、第1流体として被析出物質を析出させるための物質を少なくとも1種類含む析出流体を、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、この処理用面に第1流体から構成された薄膜流体である第1流体膜を作る。

【0059】

次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体として少なくとも1種類の被析出物質を含む原料流体を、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。

30

【0060】

上記のように、被処理流動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流体とが混合され、結晶子径を制御された被析出物質の微粒子の析出反応を行う事が出来る。

【0061】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行う事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。

40

【0062】

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、第1流体、第2流体、第3流体として後述するpH調整物質を含む流体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、析出反応及び微粒子の結晶子径をより精密に制御することができる。なお、各導入部へ導入する被処理流動体(第1流体~第3流体)の組み合わせは、任意に設定できる。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。この

50

場合、pH調整物質は、少なくとも上記の第3流体に含まれていればよく、上記の第1流体、上記の第2流体の少なくともいずれか一方に含まれていてもよく、上記第1流体及び第2流体の双方に含まれていなくてもよい。

さらに、第1、第2流体等の被処理流動体の温度を制御したり、第1流体と第2流体等との温度差（即ち、供給する各被処理流動体の温度差）を制御することもできる。供給する各被処理流動体の温度や温度差を制御するために、各被処理流動体の温度（処理装置、より詳しくは、処理用面1，2間に導入される直前の温度）を測定し、処理用面1，2間に導入される各被処理流動体の加熱又は冷却を行う機構を付加して実施することも可能である。

【0063】

10

（導入速度変更）

本発明においては、処理用面1，2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の被処理流動体の導入速度を変化させる事によって、得られる被析出物質の微粒子の結晶子径を制御する事が可能である。原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の被処理流動体の導入速度を変化させることによって、原料である被析出物質に対する被析出物質を析出させるための物質の混合比を容易に制御できる利点があり、結果として作製される微粒子の結晶子径を容易に制御できるため、これまでのように複雑な処方検討を必要とせず、目的に応じた結晶子径の微粒子を作りわけることが可能である。

また、処理用面1，2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入速度と、処理用面1，2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入速度以外の、処理用面1，2間に導入される原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方に関する特定の条件を構成する群から選択された少なくとも1種とを、組み合わせて実施することができる。

20

【0064】

処理用面1，2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の被処理流動体の導入速度を変化させる方法としては、特に限定されない。上記流体処理装置の流体圧付与機構pを用いて、処理用面1，2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入速度を変化させてもよいし、ポンプ等の送液装置を用いて、処理用面1，2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくとも

30

【0065】

（pH調製）

また、本発明においては、処理用面1，2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方のpHを変化させることによって、被析出物質の微粒子の結晶子径を容易に制御する事が可能である。具体的には、特に限定されないが、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方に、後述するpH調整物質を含む事によってpHを変化させても良いし、原料流体に含まれる、原料である被析出物質の溶媒への溶解濃度の変更や、析出流体に含まれる被析出物質を析出させるための物質の濃度の変更によ

40

って、pHを変化させても良い。さらに、複数種の被析出物質を溶媒に溶解するような方法や、析出流体に複数種の被析出物質を析出させるための物質を含むなどの方法によって、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方のpHを変化させても実施できる。これらのpH調製によって、微粒子の結晶子径を容易に制御でき、目的に応じた結晶子径の微粒子を作りわけることが可能である。

また、処理用面1，2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方のpHと、処理用面1，2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方のpH以外の、処理用面1，2間に導入される原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方に関する特定の条件を構成する群から選択された少なくとも1種とを、組み合わせて実施することができる。

50

【 0 0 6 6 】

(pH 調製物質)

pHを調製するためのpH調整物質としては、特に限定されないが、塩酸や硫酸、硝酸や王水、トリクロロ酢酸やトリフルオロ酢酸、リン酸やクエン酸、アスコルビン酸などの無機または有機の酸のような酸性物質や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの水酸化アルカリや、トリエチルアミンやジメチルアミノエタノールなどのアミン類などの塩基性物質、また上記酸性物質や塩基性物質の塩などが挙げられる。上記pH調整物質は、それぞれ単独で使用しても良く、複数以上を混合して使用しても良い。原料流体及び/または析出流体への上記pH調整物質の混合量や原料流体及び/または析出流体の濃度を变化させることによって、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方のpHを变化させることが可能である。

10

上記pH調整物質は、原料流体もしくは析出流体、またはその両方に含まれていてもよい。また、上記pH調整物質は、原料流体とも析出流体とも異なる第3の流体に含まれていてもよい。

【 0 0 6 7 】

(pH 領域)

本発明における原料流体及び/または析出流体のpHは特に限定されない。目的や対象となる原料である被析出物質、結晶子径などによって、適宜変更する事が可能である。

【 0 0 6 8 】

(分散剤等)

また、本発明においては、目的や必要に応じて各種分散剤や界面活性剤を用いる事ができる。特に限定されないが、界面活性剤及び分散剤としては一般的に用いられる様々な市販品や、製品または新規に合成したものなどを使用できる。一例として、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤や、各種ポリマーなどの分散剤などを挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

20

上記の界面活性剤及び分散剤は、原料流体もしくは析出流体、またはその両方に含まれていてもよい。また、上記の界面活性剤及び分散剤は、原料流体とも析出流体とも異なる第3の流体に含まれていてもよい。

【 0 0 6 9 】

(温度)

本発明においては、原料流体と析出流体とを混合する際の温度は特に限定されない。出発原料である被析出物質の種類や被析出物質を析出させるための物質の種類、析出対象となる被析出物質の物質種または上記pHなどによって適切な温度で実施することが可能である。

30

【 0 0 7 0 】

また、本発明においては、処理用面1, 2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の被処理流動体の導入温度を变化させる事によって、得られる被析出物質の微粒子の結晶子径を制御する事が可能である。具体的には、特に限定されないが、上述のように、原料流体と析出流体のそれぞれの温度(処理装置、より詳しくは、処理用面1, 2間に導入される直前の温度)を測定し、処理用面1, 2間に導入される原料流体と析出流体の加熱又は冷却を行う機構を付加して実施することなどが可能である。

40

また、処理用面1, 2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入温度と、処理用面1, 2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入温度以外の、処理用面1, 2間に導入される原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方に関する特定の条件を構成する群から選択された少なくとも1種とを、組み合わせる事ができる。

【 0 0 7 1 】

また、本発明においては、上述した、処理用面1, 2間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方のpHと、処理用面1, 2間に導入される、原料

50

流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入温度と、処理用面 1, 2 間に導入される、原料流体と析出流体とのうちの少なくともいずれか一方の導入速度とに加えて、処理用面 1, 2 間に導入される、原料流体に含まれる少なくとも 1 種類の被析出物質と析出流体に含まれる少なくとも 1 種類の物質とのうちの少なくともいずれか一方の物質の種類と、処理用面 1, 2 間に導入される、原料流体に含まれる少なくとも 1 種類の被析出物質と析出流体に含まれる少なくとも 1 種類の物質とのうちの少なくともいずれか一方の物質の濃度とからなる群から選択された少なくとも 2 種の特定の条件を変化させることによって、得られる被析出物質の微粒子の結晶子径を制御する事が可能である。出発原料である被析出物質の種類や、被析出物質を析出させるための物質の種類、析出対象となる被析出物質の物質種やそれぞれの濃度は、本発明の目的を逸脱しない範囲において、適宜選択して実施することが可能である。

10

【実施例】**【0072】**

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。しかし、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0073】

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

20

【0074】

(pH 測定)

pH 測定には、HORIBA 製の型番 D-51 の pH メーターを用いた。各被処理流動体を流体処理装置に導入する前に、その被処理流動体の pH を室温にて測定した。

【0075】

(電子顕微鏡観察)

電子顕微鏡 (TEM) 観察には、電子顕微鏡 (TEM) : 日本電子製の JEM-2100 を使用し、一次粒子径並びに結晶子径を観察した。測定及び観察条件としては、加速電圧を 200 kV とし、40 万 ~ 80 万の倍率で 3 箇所 の平均値を用いた。以下、TEM 観察にて確認された一次粒子径を、粒子径とする。

30

【0076】

(実施例 1)

図 1 に示される装置を用いてイットリア安定化ジルコニア微粒子を以下の手順にて作製した。処理用面 1, 2 間に形成される薄膜流体中で、硝酸酸化ジルコニウム二水和物を 11.8 wt% となるように、硝酸イットリウムを 0.18 wt% となるように純水に溶解させた pH = 0.12 の金属塩の混合液 (原料流体) と、水酸化ナトリウムを 1 wt% となるように純水に溶解させた pH = 13.03 の塩基性水溶液 (析出流体) とを混合し、薄膜流体中でイットリア安定化ジルコニアの前駆体微粒子を析出させた。

【0077】

(実施例 2)

図 1 に示される装置を用いてイットリア安定化ジルコニア微粒子を以下の手順にて作製した。処理用面 1, 2 間に形成される薄膜流体中で、硝酸酸化ジルコニウム二水和物を 11.8 wt% となるように、硝酸イットリウムを 0.18 wt% となるように純水に溶解させた pH = 0.12 の金属塩の混合液 (原料流体) と、28.0% アンモニアを含むアンモニア水を 1 wt% アンモニアとなるように純水に溶解させた pH = 11.33 の塩基性水溶液 (析出流体) とを混合し、薄膜流体中でイットリア安定化ジルコニアの前駆体微粒子を析出させた。

40

【0078】

(実施例 3)

図 1 に示される装置を用いてイットリア安定化ジルコニア微粒子を以下の手順にて作製

50

した。処理用面 1, 2 間に形成される薄膜流体中で、硝酸酸化ジルコニウム二水和物を 11.8 wt% となるように、硝酸イットリウムを 0.18 wt% となるように純水に溶解させた pH = 0.12 の金属塩の混合液（原料流体）と、炭酸水素カリウムを 1 wt% となるように純水に溶解させた pH = 8.46 の塩基性水溶液（析出流体）とを混合し、薄膜流体中でイットリア安定化ジルコニアの前駆体微粒子を析出させた。

【0079】

中央から第 1 流体として塩基性水溶液（析出流体）を、供給圧力 = 0.50 MPa G、回転数 1700 rpm、送液温度 25、導入速度 200 ml/min で送液しながら、第 2 流体として、25 の金属塩の混合液（原料流体）を導入速度 10 ml/min で処理用面 1, 2 間に導入し、第 1 流体と第 2 流体とを薄膜流体中で混合した。第 1 流体並びに第 2 流体の送液温度は、第 1 流体と第 2 流体のそれぞれの温度を処理装置導入直前（より詳しくは、処理用面 1, 2 間に導入される直前）にて測定した。処理用面より吐出されたイットリア安定化ジルコニアの前駆体微粒子分散液を、10,000 × g、5 分間の条件で遠心分離機を用いてイットリア安定化ジルコニアの前駆体微粒子を沈降させ上澄みを除去し、純水にて洗浄する作業を 3 回行い、真空乾燥機を用いて 60、-0.1 MPa の条件にて乾燥した後に炉を用いて 1000 で 4 時間焼成した。焼成後の XRD 測定の結果、不純物のないイットリア安定化ジルコニア微粒子が作製されたことが確認された。また、得られたイットリア安定化ジルコニア微粒子の粒子径及び結晶子径を TEM 観察にて確認した。

【0080】

表 1 に、処理条件及び得られたイットリア安定化ジルコニア微粒子の粒子径及び結晶子径を示す。また、図 4 ~ 図 6 に、実施例 1 ~ 3 において得られたイットリア安定化ジルコニア微粒子の TEM 写真を示す。

【0081】

【表 1】

実施例	第1流体			第2流体		粒子径 [nm]	結晶子径 [nm]
	種	pH	導入速度 [ml/min]	種	導入速度 [ml/min]		
1	1wt%水酸化ナトリウム水溶液	13.03	200	11.8wt%硝酸酸化ジルコニウム二水和物/0.18wt%硝酸イットリウム水溶液	10	20	20
2	1wt%アンモニア水溶液	11.33				10	10
3	1wt%炭酸水素カリウム水溶液	8.46				10	3

【0082】

図 4 ~ 図 6 と表 1 から、塩基性水溶液として純水に溶解した塩基性物質の種類及び pH を変化させることによって、得られたイットリア安定化ジルコニア微粒子の結晶子径が制御できることを確認できた。

具体的には、実施例 1 と実施例 2 においては、第 1 流体に含まれる塩基性物質の物質種を変更し、さらに pH を高くすることによって、結晶子径が大きいイットリア安定化ジルコニア微粒子が得られた。また、実施例 1 と実施例 2 においては、第 1 流体に含まれる塩基性物質の物質種を変更し、さらに pH を高くすることによって、粒子径が大きいイットリア安定化ジルコニア微粒子が得られた。以上のことから、実施例 1 と実施例 2 においては、第 1 流体に含まれる塩基性物質の物質種を変更し、さらに pH を高くすることによって、イットリア安定化ジルコニア微粒子の粒子径と結晶子径とを、ともに変化させることができることが確認できた。

また、実施例 3 においては、実施例 1, 2 とは異なり、粒子径と結晶子径の大きさが異なるイットリア安定化ジルコニア微粒子が得られた。

【0083】

（実施例 4）

図 1 に示される装置を用いて銅微粒子を以下の手順にて作製した。処理用面 1, 2 間に形成される薄膜流体中で、塩化銅（無水）を 2 wt% となるようにエチレングリコールに

溶解させた $pH = 2.35$ の金属塩溶液（原料流体）と、還元剤としてヒドラジーン水和物を $2\text{wt}\%$ となるようにエチレングリコールに溶解させた $pH = 10.55$ の還元剤溶液（析出流体）とを混合し、薄膜流体中で銅微粒子を析出させた。

【0084】

中央から第1流体として還元剤溶液（析出流体）を、供給圧力=0.50MPaG、回転数1700rpm、送液温度100、導入速度300ml/minで送液しながら、第2流体として、25の金属塩溶液（原料流体）を導入速度5ml/minで処理用面1, 2間に導入し、第1流体と第2流体とを薄膜流体中で混合した。第1流体並びに第2流体の送液温度は、第1流体と第2流体のそれぞれの温度を処理装置導入直前（より詳しくは、処理用面1, 2間に導入される直前）にて測定した。

10

【0085】

（実施例5）

図1に示される装置を用いて銅微粒子を以下の手順にて作製した。処理用面1, 2間に形成される薄膜流体中で、塩化銅（無水）を6wt%となるようにエチレングリコールに溶解させた $pH = 2.11$ の金属塩溶液（原料流体）と、還元剤としてヒドラジーン水和物を1wt%となるようにエチレングリコールに溶解させた $pH = 10.34$ の還元剤溶液（析出流体）とを混合し、薄膜流体中で銅微粒子を析出させた。

【0086】

中央から第1流体として還元剤溶液（析出流体）を、供給圧力=0.50MPaG、回転数1700rpm、送液温度100、導入速度300ml/minで送液しながら、第2流体として、25の金属塩溶液（原料流体）を導入速度5ml/minで処理用面1, 2間に導入し、第1流体と第2流体とを薄膜流体中で混合した。第1流体並びに第2流体の送液温度は、第1流体と第2流体のそれぞれの温度を処理装置導入直前（より詳しくは、処理用面1, 2間に導入される直前）にて測定した。

20

【0087】

（実施例6）

図1に示される装置を用いて銅微粒子を以下の手順にて作製した。処理用面1, 2間に形成される薄膜流体中で、硝酸銅三水和物を10wt%となるようにエチレングリコールに溶解させた $pH = 2.08$ の金属塩溶液（原料流体）と、還元剤としてヒドラジーン水和物を2wt%となるようにエチレングリコールに溶解させた $pH = 10.55$ の還元剤溶液（析出流体）とを混合し、薄膜流体中で銅微粒子を析出させた。

30

【0088】

中央から第1流体として還元剤溶液（析出流体）を、供給圧力=0.50MPaG、回転数1700rpm、送液温度100、導入速度300ml/minで送液しながら、第2流体として、25の金属塩溶液（原料流体）を導入速度5ml/minで処理用面1, 2間に導入し、第1流体と第2流体とを薄膜流体中で混合した。第1流体並びに第2流体の送液温度は、第1流体と第2流体のそれぞれの温度を処理装置導入直前（より詳しくは、処理用面1, 2間に導入される直前）にて測定した。

【0089】

（実施例7）

図1に示される装置を用いて銅微粒子を以下の手順にて作製した。処理用面1, 2間に形成される薄膜流体中で、塩化銅（無水）を6wt%となるようにエチレングリコールに溶解させた $pH = 2.11$ の金属塩溶液（原料流体）と、還元剤としてヒドラジーン水和物を1wt%となるようにエチレングリコールに溶解させた $pH = 10.34$ の還元剤溶液（析出流体）とを混合し、薄膜流体中で銅微粒子を析出させた。

40

【0090】

中央から第1流体として還元剤溶液（析出流体）を、供給圧力=0.50MPaG、回転数1700rpm、送液温度130、導入速度300ml/minで送液しながら、第2流体として、25の金属塩溶液（原料流体）を導入速度5ml/minで処理用面1, 2間に導入し、第1流体と第2流体とを薄膜流体中で混合した。第1流体並びに第2

50

流体の送液温度は、第1流体と第2流体のそれぞれの温度を処理装置導入直前（より詳しくは、処理用面1，2間に導入される直前）にて測定した。

【0091】

（実施例8）

図1に示される装置を用いて銅微粒子を以下の手順にて作製した。処理用面1，2間に形成される薄膜流体中で塩化銅（無水）を6wt%となるように、ベンゾトリアゾールを0.015wt%となるようにそれぞれエチレングリコールに溶解させたpH=1.49の金属塩溶液（原料流体）と、還元剤としてヒドラジーン水和物を1wt%となるようにエチレングリコールに溶解させたpH=10.34の還元剤溶液（析出流体）とを混合し、薄膜流体中で銅微粒子を析出させた。

10

【0092】

中央から第1流体として還元剤溶液（析出流体）を、供給圧力=0.50MPaG、回転数1700rpm、送液温度100、導入速度300ml/minで送液しながら、第2流体として、25の金属塩溶液（原料流体）を導入速度5ml/minで処理用面1，2間に導入し、第1流体と第2流体とを薄膜流体中で混合した。第1流体並びに第2流体の送液温度は、第1流体と第2流体のそれぞれの温度を処理装置導入直前（より詳しくは、処理用面1，2間に導入される直前）にて測定した。

【0093】

（実施例9）

図1に示される装置を用いて銅微粒子を以下の手順にて作製した。処理用面1，2間に形成される薄膜流体中で塩化銅（無水）を6wt%となるようにエチレングリコールに溶解させたpH=2.11の金属塩溶液（原料流体）と、還元剤としてヒドラジーン水和物を1wt%となるようにエチレングリコールに溶解させたpH=10.34の還元剤溶液（析出流体）とを混合し、薄膜流体中で銅微粒子を析出させた。

20

【0094】

中央から第1流体として還元剤溶液（析出流体）を、供給圧力=0.50MPaG、回転数1700rpm、送液温度100、導入速度100ml/minで送液しながら、第2流体として、25の金属塩溶液（原料流体）を導入速度5ml/minで処理用面1，2間に導入し、第1流体と第2流体とを薄膜流体中で混合した。第1流体並びに第2流体の送液温度は、第1流体と第2流体のそれぞれの温度を処理装置導入直前（より詳しくは、処理用面1，2間に導入される直前）にて測定した。

30

【0095】

処理用面1，2間に導入された第1流体と第2流体とを薄膜流体中で混合することで、銅微粒子分散液が処理用面より吐出された。吐出された銅微粒子分散液を、10,000×g、5分間の条件で遠心分離機を用いて銅微粒子を沈降させ上澄みを除去し、メタノールにて洗浄する作業を3回行い、真空乾燥機を用いて50、-0.1MPaの条件にて乾燥した。乾燥した銅微粒子のXRD測定の結果、銅が作製されたことが確認された。また、銅微粒子の粒子径及び結晶子径をTEM観察にて確認した。

【0096】

表2に、処理条件及び得られた銅微粒子の粒子径及び結晶子径を示す。また図7～図9に、実施例4～6において得られた銅微粒子のTEM写真を示す。

40

【0097】

【表 2】

実施例	第1流体				第2流体				粒子径 [nm]	結晶子径 [nm]
	種	導入速度 [ml/min]	温度 [°C]	pH	種	導入速度 [ml/min]	温度 [°C]	pH		
4	2wt%ヒドラジン-水和物/ エチレングリコール溶液	300	100	10.55	2wt%塩化銅/ エチレングリコール溶液	5	25	2.35	5	5
5	1wt%ヒドラジン-水和物/ エチレングリコール溶液	300	100	10.34	6wt%塩化銅/ エチレングリコール溶液	5	25	2.11	10	10
6	2wt%ヒドラジン-水和物/ エチレングリコール溶液	300	100	10.55	10wt%硝酸銅三水和物/ エチレングリコール溶液	5	25	2.08	20	20
7	1wt%ヒドラジン-水和物/ エチレングリコール溶液	300	130	10.34	6wt%塩化銅/ エチレングリコール溶液	5	25	2.11	30	30
8	1wt%ヒドラジン-水和物/ エチレングリコール溶液	300	100	10.34	6wt%塩化銅/ 0.015wt%ベンゾトリアゾール/ エチレングリコール溶液	5	25	1.49	5	5
9	1wt%ヒドラジン-水和物/ エチレングリコール溶液	100	100	10.34	6wt%塩化銅/ エチレングリコール溶液	5	25	2.11	10	5

【 0 0 9 8 】

図 7 ~ 図 9 と表 2 から、特定の条件を変化させることによって、得られた銅微粒子の結晶子径を制御できることを確認した。例えば、実施例 4 と実施例 5 においては、第 1 流体（析出流体）における還元剤濃度を下げて pH を下げ、第 2 流体（原料流体）における金属塩濃度を上げて pH を下げることで、銅微粒子の結晶子径及び粒子径は大きくなった。実施例 4 と実施例 6 においては、第 2 流体における金属塩の種類と金属塩の濃度とを変化させて pH を下げると、銅微粒子の結晶子径及び粒子径は大きくなった。実施例 4 と実施例 7 においては、第 1 流体における還元剤濃度を下げて pH を下げ、第 2 流体における金属塩濃度を上げて pH を下げ、さらに第 1 流体の導入温度を上げることで、銅微粒子の結晶子径及び粒子径は大きくなった。実施例 7 と実施例 8 においては、第 2 流体における金属塩溶液にベンゾトリアゾールを添加して pH を下げ、さらに第 1 流体における導入温度を下げることで、銅微粒子の結晶子径及び粒子径は小さくなった。実施例 7 と実施例 9 においては、第 1 流体の導入速度と導入温度を下げることで、銅微粒子の結晶子径及び粒子径は小さくなった。実施例 5 と実施例 6 においては、第 1 流体における還元剤濃度を上げて pH を上げ、第 2 流体における金属塩の種類とその濃度を変化させることで、銅微粒子の結晶子径及び粒子径は大きくなった。実施例 6 と実施例 7 においては、第 2 流体における金属塩の種類とその濃度を変化させ、さらに第 1 流体の還元剤濃度を下げ pH を下げるとともに導入温度を上げることで、銅微粒子の結晶子径及び粒子径は大きくなった。実施例 6 と実施例 8 においては、第 2 流体における金属塩の種類とその濃度を変化させるとともにその金属塩溶液にベンゾトリアゾールを添加して pH を下げ、さらに第 1 流体の還元剤濃度を下げ pH を下げることによって、銅微粒子の結晶子径及び粒子径は小さくなった。実施例 6 と実施例 9 においては、第 2 流体における金属塩の種類とその濃度を変化させ、さらに第 1 流体の還元剤濃度と導入速度を下げることで、銅微粒子の結晶子径及び粒子径は小さくなった。以上のことから、処理用面 1, 2 間に導入される原料流体と析出流体との少なくともいずれか一方に関する特定の条件である、原料流体に含まれる被析出物質及び / 又は析出流体に含まれる物質の種類と、原料流体に含まれる被析出物質及び / 又は析出流体に含まれる物質の濃度と、原料流体及び / 又は析出流体の pH と、原料流体及び / 又は析出流体の導入温度と、原料流体及び / 又は析出流体の導入速度とからなる群から選択された少なくとも 2 種を変化させることによって、銅微粒子の結晶子径を制御することができることが確認できた。また、上記の実施例のほとんどにおいては、上記の特定の条件を変化させることによって、銅微粒子の粒子径と結晶子径とを、ともに変化させることができることが確認できた。

また、実施例 5 と実施例 7 においては、第 1 流体の導入温度を変化させることによって、実施例 5 と実施例 8 においては、第 2 流体の pH を変化させることによって、実施例 5

と実施例 9 においては、第 1 流体の導入速度を変化させることによって、銅微粒子の結晶子径の大きさを変化させることができることが確認できた。以上のことから、実施例 5, 7 ~ 9 においては、処理用面 1, 2 間に導入される原料流体と析出流体との少なくともいずれか一方に関する特定の条件である、原料流体及び / 又は析出流体の pH と、原料流体及び / 又は析出流体の導入温度と、原料流体及び / 又は析出流体の導入速度とからなる群から選択された少なくとも 1 種を変化させることによって、銅微粒子の結晶子径を制御することができることが確認できた。また、実施例 5 と実施例 7、実施例 5 と実施例 8 においては、上記の特定の条件を変化させることによって、銅微粒子の粒子径と結晶子径とを、ともに変化させることができることが確認でき、実施例 5 と実施例 9 においては、上記の特定の条件を変化させることによって、銅微粒子の粒子径を変化させずに、銅微粒子の結晶子径のみを変化させることが確認できた。

10

さらに、実施例 9 においては、実施例 4 ~ 8 とは異なり、粒子径と結晶子径の大きさが異なる銅微粒子が得られた。

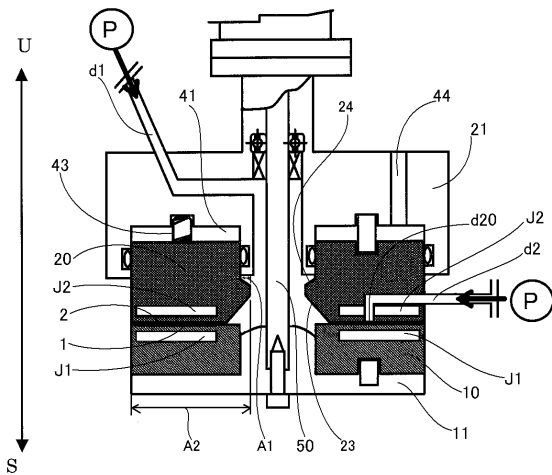
【符号の説明】

【 0 0 9 9 】

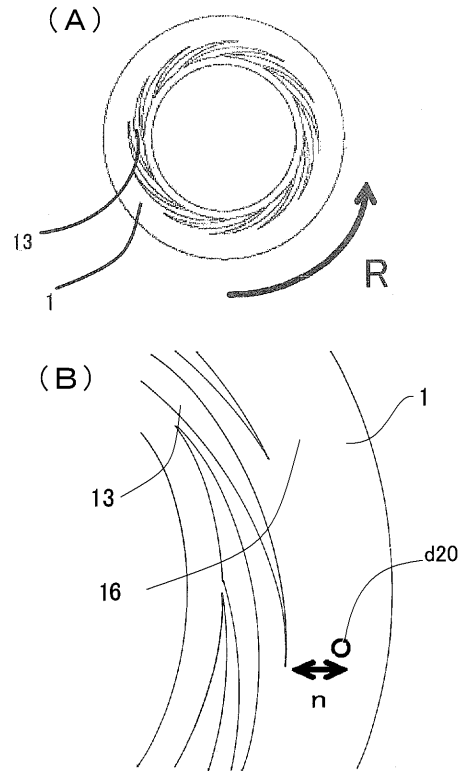
- 1 第 1 処理用面
- 2 第 2 処理用面
- 1 0 第 1 処理用部
- 1 1 第 1 ホルダ
- 2 0 第 2 処理用部
- 2 1 第 2 ホルダ
- d 1 第 1 導入部
- d 2 第 2 導入部
- d 2 0 開口部

20

【 図 1 】

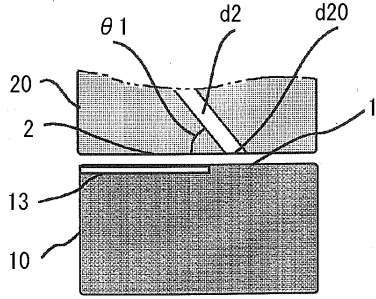


【 図 2 】

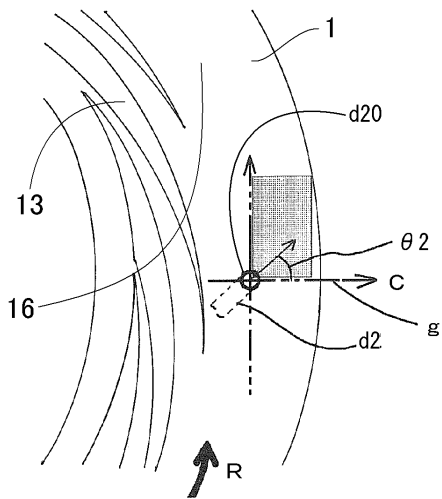


【 図 3 】

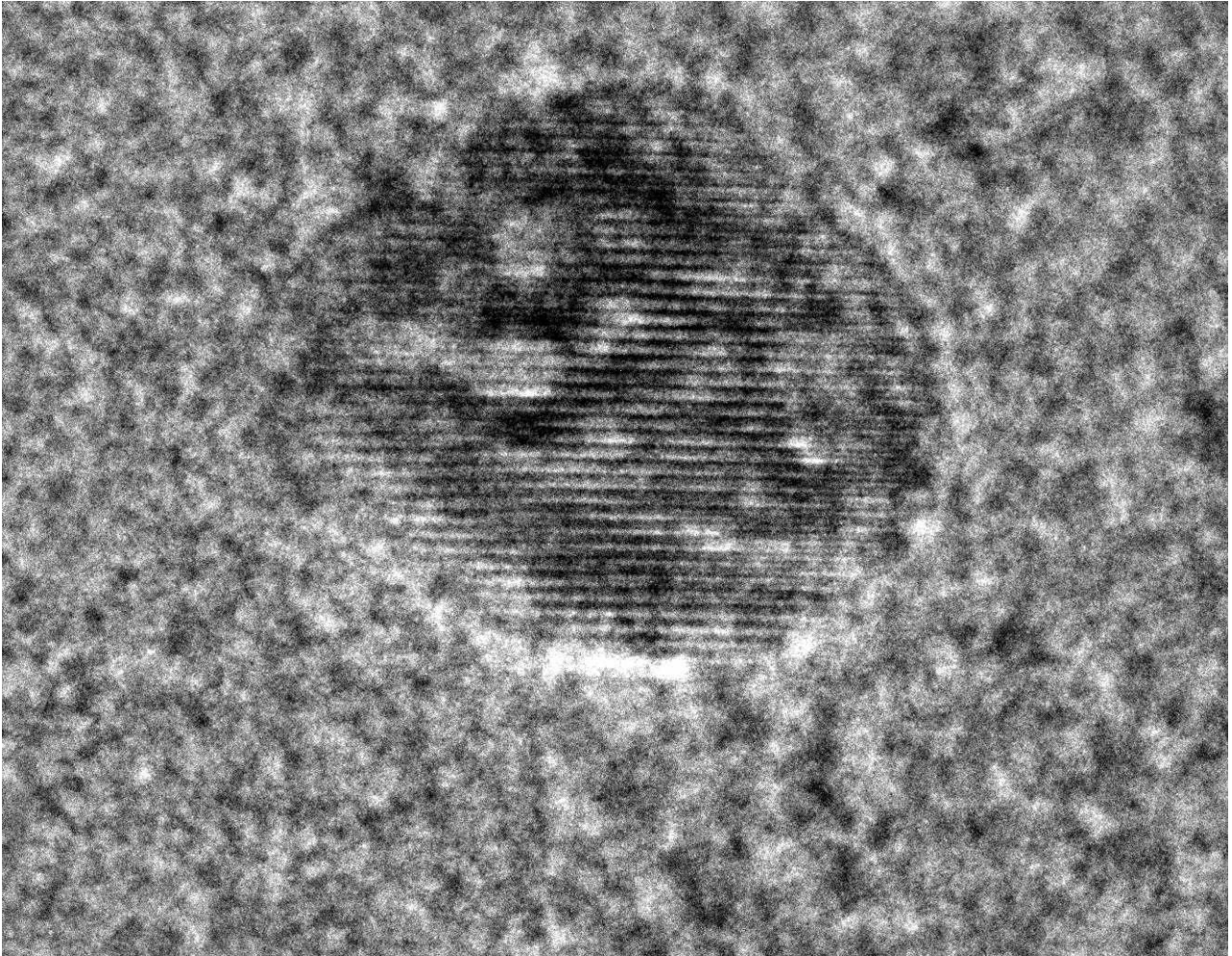
(A)



(B)

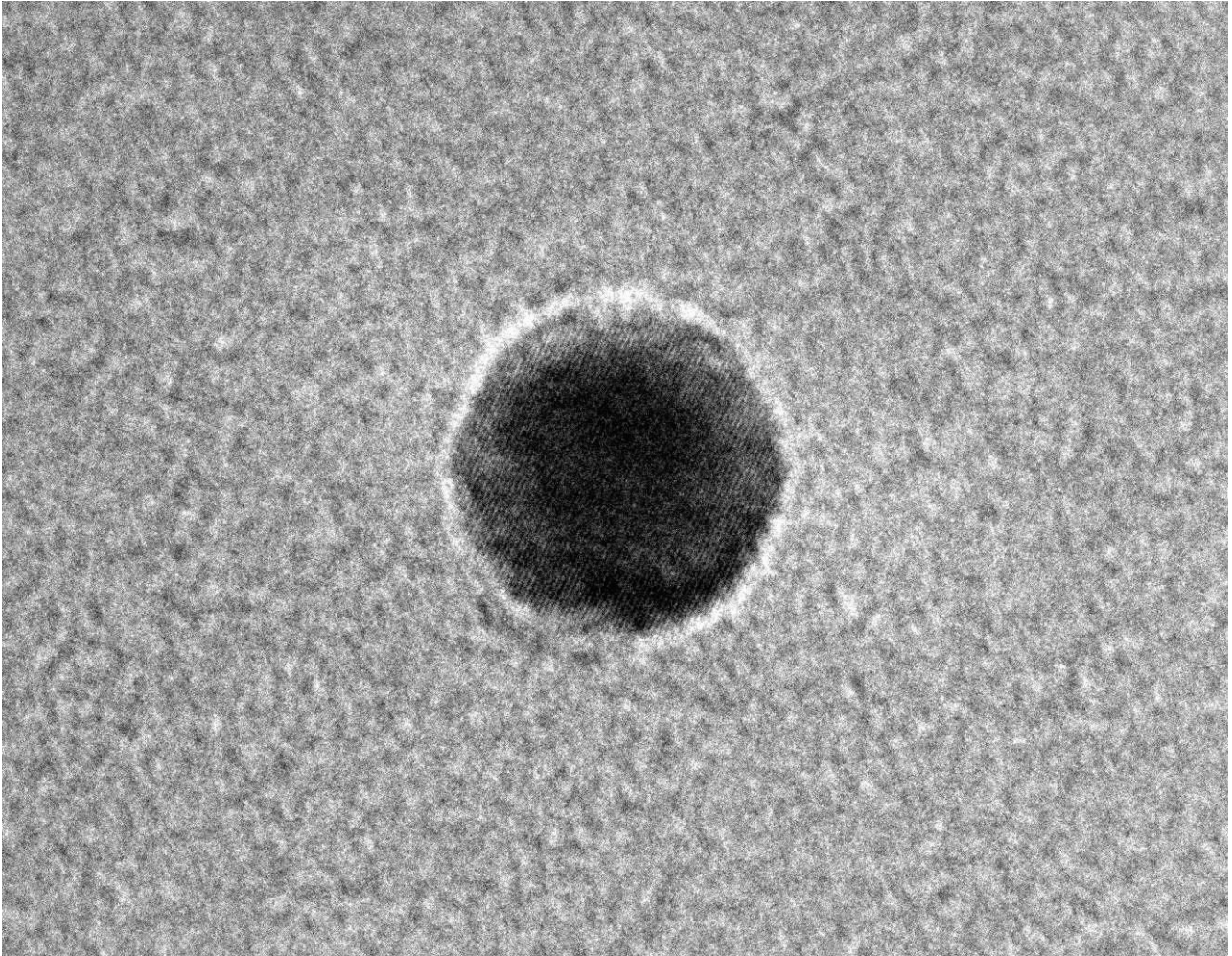


【 図 4 】



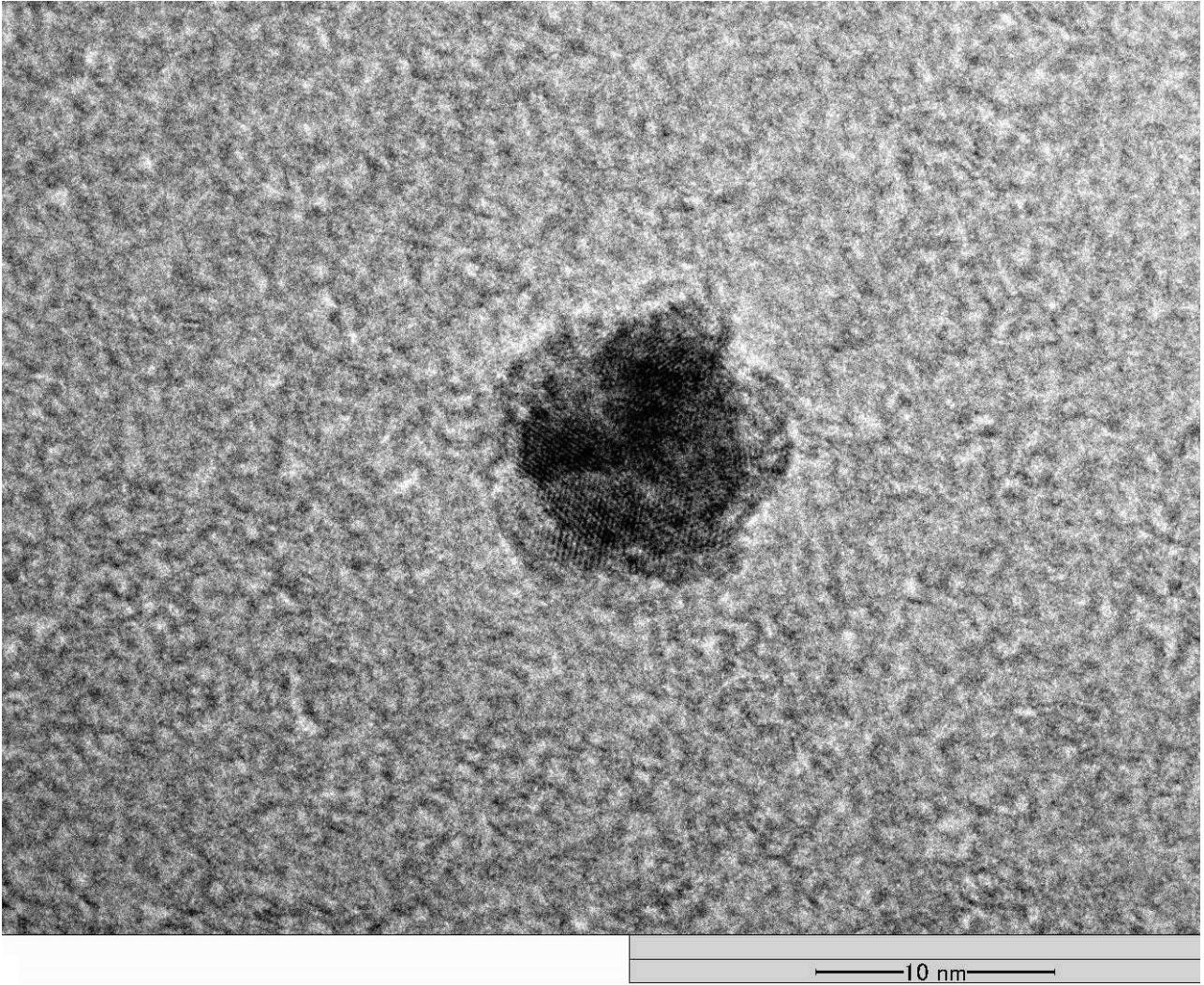
10 nm

【 図 5 】

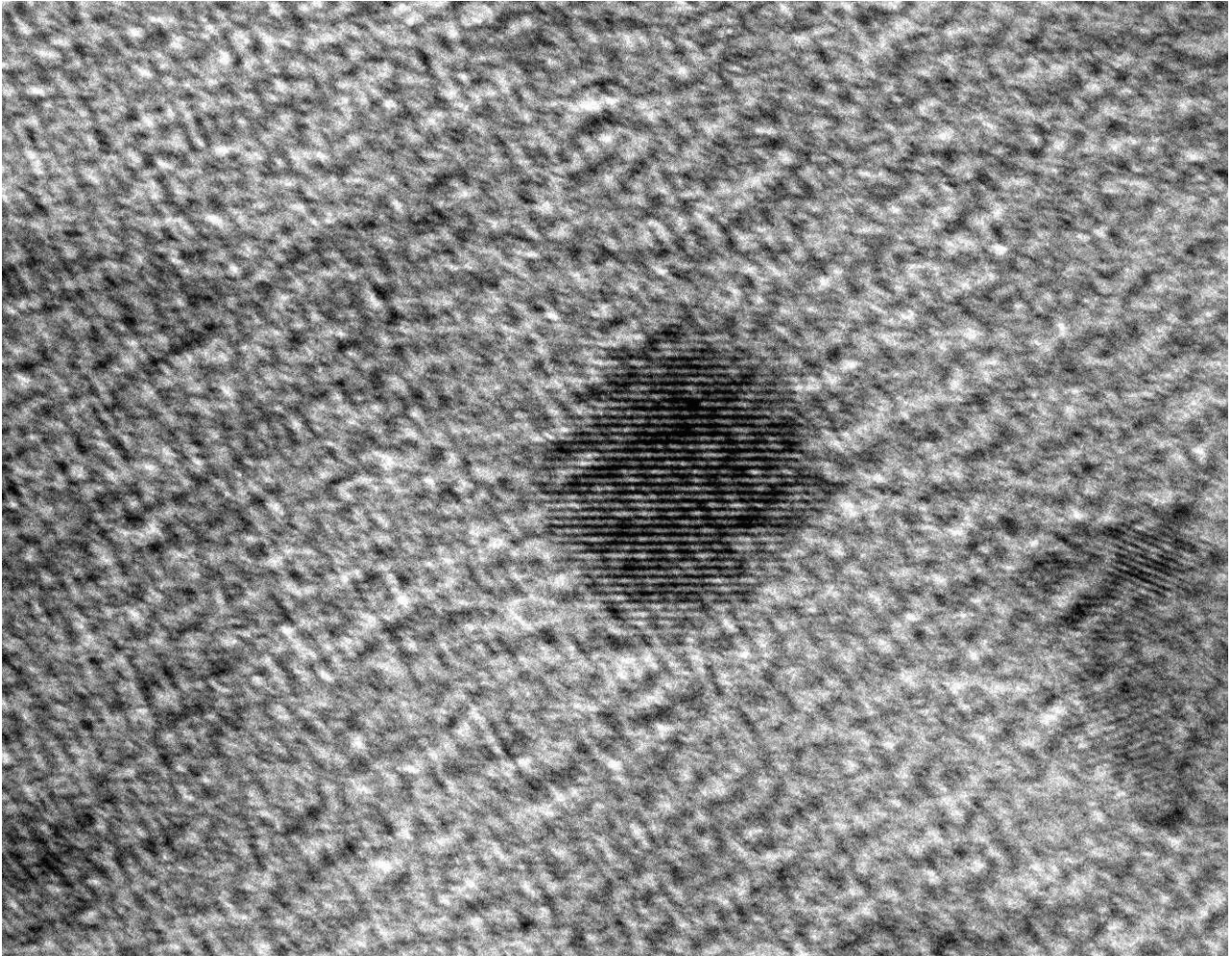


10 nm

【 図 6 】

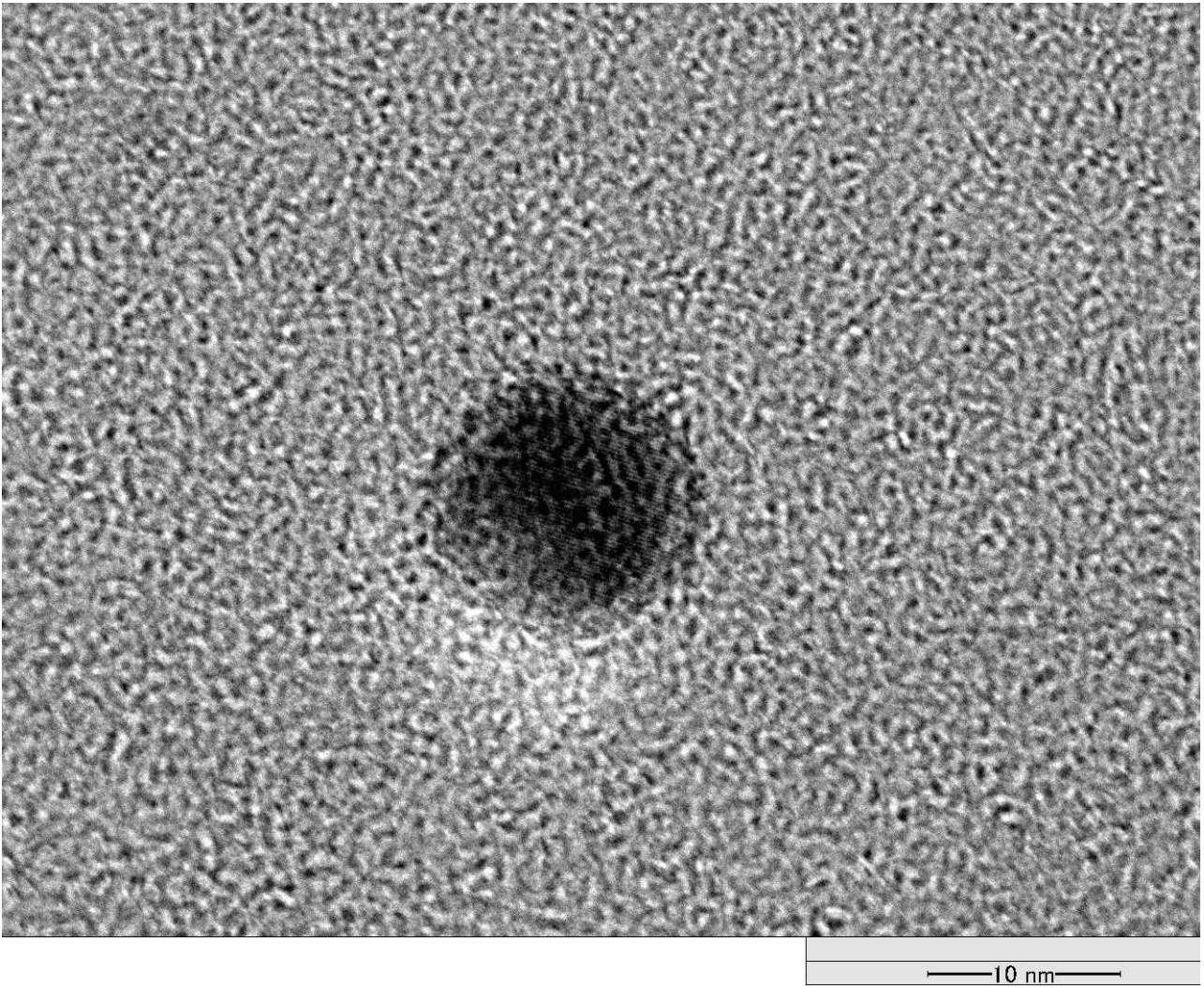


【 図 7 】



5 nm

【 図 8 】



【 図 9 】



10 nm

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J19/00(2006.01)i, B01D9/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J10/00-13/00, 14/00-19/32, B01D9/00-9/04, B22F9/00-9/30, B82B1/00-3/00, B82Y5/00-99/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-82902 A (M Technique Co., Ltd.), 23 April 2009 (23.04.2009), paragraphs [0001], [0263] to [0316] & US 2010/0155310 A1 & EP 2177210 A1 & WO 2009/008388 A1 & KR 10-2010-0022093 A & CN 101784258 A	1-4
Y	JP 2006-124787 A (Hideaki MAEDA), 18 May 2006 (18.05.2006), paragraphs [0001], [0004], [0028], [0036], [0049] to [0054] (Family: none)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 01 October, 2012 (01.10.12)		Date of mailing of the international search report 09 October, 2012 (09.10.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-80094 A (Toda Kogyo Corp.), 21 April 2011 (21.04.2011), paragraphs [0001], [0009], [0010], [0044], [0066] to [0068], [0074], [0075] & WO 2011/040521 A1 & CN 102470436 A	1-4
A	JP 2004-115287 A (Tokuyama Corp.), 15 April 2004 (15.04.2004), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 6-262061 A (Tatsuaki YAMAGUCHI), 20 September 1994 (20.09.1994), entire text (Family: none)	1-4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 7 1 6 4									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J19/00(2006.01)i, B01D9/02(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J10/00-13/00, 14/00-19/32, B01D9/00-9/04, B22F9/00-9/30, B82B1/00-3/00, B82Y5/00-99/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2012年										
日本国実用新案登録公報	1996-2012年										
日本国登録実用新案公報	1994-2012年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
Y	JP 2009-82902 A (エム・テック株式会社) 2009.04.23, 段落【0001】、【0263】～【0316】 & US 2010/0155310 A1 & EP 2177210 A1 & WO 2009/008388 A1 & KR 10-2010-0022093 A & CN 101784258 A	1-4									
Y	JP 2006-124787 A (前田 秀明) 2006.05.18, 段落【0001】、【0004】、【0028】、【0036】、【0049】～【0054】 (ファミリーなし)	1-4									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 01.10.2012		国際調査報告の発送日 09.10.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 谷水 浩一	4 Q 4506								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3468									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2012/067164
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-80094 A (戸田工業株式会社) 2011. 04. 21, 段落【0001】、【0009】、【0010】、【0044】、【0066】～【0068】、【0074】、【0075】 & WO 2011/040521 A1 & CN 102470436 A	1-4
A	JP 2004-115287 A (株式会社トクヤマ) 2004. 04. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 6-262061 A (山口 達明) 1994. 09. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-4

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72)発明者 倉木 淳

大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 エム・テック株式会社内

(72)発明者 榎村 眞一

大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番16号 エム・テック株式会社内

Fターム(参考) 4G035 AB36 AE02 AE13

4G036 AC70

4G048 AA03 AB02 AD03 AD06 AE05

4G075 AA27 AA61 AA63 BB03 BB05 BD15 BD26 DA02 EB01 EC11

ED01

4K017 AA02 BA05 EJ01 FB01 FB03 FB04 FB11

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。