



(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

(57) 要約 : 反応原料液がセグメント化用ガスにより、セグメントに分割されているセグメント化反応原料液流を、圧力  $P_1$  (MPa) の加圧下且つ加熱温度  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) で加熱することにより、該粒子形成用原料を反応させて、目的生成物粒子を生成させ、該目的生成物粒子を含有する生成物粒子流を形成する粒子生成工程と、を有し、粒子生成工程において、 $(V_d/V_c)$  が  $0.200 \sim 7.00$  であり、且つ、該粒子生成工程における該圧力  $P_1$  が、該加熱温度  $T$  における該溶媒の蒸気圧  $P_2$  (MPa) の  $2.0$  倍以上であることを特徴とする粒子の製造方法。本発明によれば、粒度分布が狭い粒子を、高い生産効率で製造する方法を提供することができる。

## 明 細 書

**発明の名称**： 粒子の製造方法及び粒子製造装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、粒子の製造方法および粒子製造装置に関する。

### 背景技術

[0002] 粒子は、所望の性能を得るため、粒度分布が狭いことが望ましい場合がある。粒子を製造する方法は様々な方法が存在するが、いずれの方法においても、粒度分布が狭い粒子を製造するためには、反応温度と反応時間を厳密に制御する必要がある。

[0003] 従来から、粒子の製造方法として、フラスコやタンク等の反応容器を用い、容器内で液を攪拌しながら、加熱装置を用いて液を加熱することで粒子を製造する方法が知られている。大がかりな設備を必要とせず、研究室にあるような小さなスケールの設備であっても、所望の粒子を製造することができる点で優れている。しかしながら、大量生産のために設備を大型化すると、小さなスケールの時よりも液を均一に加熱することが難しくなり、温度勾配が生じやすくなり、その結果、粒度分布が広がりやすくなる。特に、所望する粒子の大きさが小さいほど、粒度分布が広くなりやすい。また、バッチごとに品質の差が生じやすく、この差を減らすためには、原料の品質や、加熱条件などの製造条件などを厳格に管理しなければならず、安定的に均質な生産を行うことが難しい。

[0004] 一方、管状の反応容器内に連続的に原料液を流しながら、管の外周側から加熱装置を用いて加熱することで原料液を反応させ、粒子を製造する方法も知られている。この方法はフラスコ等の反応容器を用いる場合と比べて、熱源から最も離れた液までの距離が短くなるため、加熱時の温度勾配が減り、加熱条件などの製造条件を安定的に管理しやすく、大量生産に向いている方法である。しかしながら、管状の反応容器の外周側から加熱するため、管壁付近を流れる液と管の中心部を流れる液とでは温度差が生じる。また、管壁

付近を流れる液と中心部を流れる液とでは流速に差が生じる。この温度差と速度差に起因して、生成する粒子の粒度分布が広がりやすい。さらには、生産量を増やすために管の径を大きくすると、上述した温度差と速度差はさらに大きくなるため、粒度分布はさらに広がりやすくなる。

[0005] 上記の問題点を解決する方法として、原料液にセグメント化用ガスを導入し、セグメント流を形成して加熱することにより粒子を製造する方法が知られている（特許文献1～3）。この方法を用いた場合、ガスが液を押し出すようにしてセグメント流が管内を流れるため、上述の方法では生じた、管壁付近を流れる液と中心部を流れる液の流速差が生じるという問題が起きず、溶液が管内に滞留する時間に差が生じにくいために加熱時間を均一にすることができる。また、各セグメント内で溶液が攪拌されるため、溶液がより均一に加熱される。このようにして、粒度分布が狭い粒子を製造することができる。さらには、管の径をある程度大きくしても、前述の通り液を均一に加熱できるため、従来の方法と比べて生産量を増やすことができる。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：国際公開第2016/194802号パンフレット  
特許文献2：国際公開第2017/014313号パンフレット  
特許文献3：国際公開第2017/014314号パンフレット

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、より高い生産効率で粒子を製造するために、上述した特許文献1～3に記載の技術よりもさらに高い生産効率で粒子を製造できることが望ましい。

[0008] 本発明者らが鋭意検討を行ったところ、次のことを見出した。前述の従来の方法では、加熱温度が沸点よりも低い条件で反応を行った場合であっても、原料液の気化及びセグメント化用ガスの膨張に起因して、流速が速くなり

、加熱時間が不足する。したがって、従来の方法では、加熱時間を確保するためには次のいずれかの方法を行わざるを得なかった。その方法のひとつとして、管長を長くするという方法がある。しかしながら、管長が長ければ長いほど管壁で起こる圧力損失が大きくなるため、高圧にできるポンプが必要になる。そうすると、余計な管や高圧ポンプ等が必要となり、安全性やコスト面で不利になる。そのため、管長の長さを変えずに、加熱時間を確保するための方法として、流速を遅くするという方法がある。しかしながら、流速を遅くすることによって収量が低下してしまう。流速が遅い場合であっても、管の径を大きくすることで収量を増やすことができるが、流速が過度に遅いとセグメント化用ガスが管内で浮きやすくなり、また、管の径が大きいほどセグメント化用ガスが管内で浮きやすくなるため、収量を増やすことは難しかった。

[0009] なお、特許文献2及び3に、制限流バルブで加圧して流路中の圧力を増加させることで、反応溶媒の沸点を上昇させることができ、それによってより高い温度に加熱できることが示唆されているものの、詳細は記されていない。

[0010] 従って、本発明は、安全性を保ち且つコスト上昇させることなく、従来と同等もしくはより一層粒度分布が狭い粒子を、より高い生産効率で製造する方法、及びその製造装置を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、前述のセグメント流を用いて粒子を製造する方法において、次に示す二つの条件を同時に満たすことで、上述の課題を解決できることを見出した。即ち、加熱温度における溶媒の蒸気圧の2.0倍以上の圧力となるようにし、且つ、セグメント化反応液流中の反応原料液とセグメント化用ガスの比を所定の範囲としながら、加熱することによって、安全性を保ち且つコスト上昇させることなく、従来と同等もしくはより一層粒度分布が狭い粒子を、より高い生産効率で製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] すなわち、本発明（１）は、少なくとも、粒子形成用原料と、該粒子形成用原料を溶解する溶媒と、を含有する反応原料液を送出する反応原料液送出工程と、

該反応原料液にセグメント化用ガスを導入して、該反応原料液が該セグメント化用ガスにより、セグメントに分割されているセグメント化反応原料液流を形成させるセグメント流形成工程と、

該セグメント化反応原料液流を、圧力 $P_1$ （MPa）の加圧下且つ加熱温度 $T$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）で加熱することにより、該粒子形成用原料を反応させて、目的生成物粒子を生成させ、該目的生成物粒子を含有する生成物粒子流を形成する粒子生成工程と、

を有し、

該粒子生成工程において、該セグメント化反応原料液流中、加熱温度 $T$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）で加熱された該反応原料液の体積 $V_c$ （mL）に対する、加熱温度 $T$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）で加熱された該セグメント化用ガスの体積 $V_d$ （mL）の比（ $V_d/V_c$ ）が0.200～7.00であり、

且つ、該粒子生成工程における該圧力 $P_1$ が、該加熱温度 $T$ における該溶媒の蒸気圧 $P_2$ （MPa）の2.0倍以上であること、  
を特徴とする粒子の製造方法を提供するものである。

[0013] また、本発明（２）は、前記セグメント流形成工程において、前記反応原料液の体積 $V_a$ （mL）に対する前記セグメント化用ガスの体積 $V_b$ （mL）の比（ $V_b/V_a$ ）が0.100～3.00となる量で該反応原料液に該セグメント化用ガスを導入することを特徴とする（１）の粒子の製造方法を提供するものである。

[0014] また、本発明（３）は、前記粒子生成工程における、前記加熱温度 $T$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）で加熱された該反応原料液の体積 $V_c$ （mL）に対する、前記加熱温度 $T$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）で加熱された該セグメント化用ガスの体積 $V_d$ （mL）の比（ $V_d/V_c$ ）が0.200～3.50であることを特徴とする（１）又は（２）の製造方法を提供するものである。

- [0015] また、本発明（４）は、前記粒子生成工程における前記圧力 $P_1$ が、前記加熱温度 $T$ における前記溶媒の蒸気圧 $P_2$ （MPa）の3.0倍以上であることを特徴とする（１）～（３）いずれかの粒子の製造方法を提供するものである。
- [0016] また、本発明（５）は、前記セグメント流形成工程における、前記反応原料液の体積 $V_a$ （mL）に対する前記セグメント化用ガスの体積 $V_b$ （mL）の比（ $V_b/V_a$ ）が0.200～1.50であることを特徴とする（１）～（４）いずれかの粒子の製造方法を提供するものである。
- [0017] また、本発明（６）は、前記粒子生成工程において、前記セグメント化反応原料液流の流路の断面の直径が0.10～10.0mmであることを特徴とする（１）～（５）いずれかの粒子の製造方法を提供するものである。
- [0018] また、本発明（７）は、前記反応原料液送出工程における前記反応原料液の体積流量が、10 $\mu$ L/分～1.0L/分であることを特徴とする（１）～（６）いずれかの粒子の製造方法を提供するものである。
- [0019] また、本発明（８）は、前記目的生成物粒子の粒径が、1～100nmであることを特徴とする（１）～（７）いずれかの粒子の製造方法を提供するものである。
- [0020] また、本発明（９）は、前記反応原料液が、コア粒子又はコア/シェル構造の粒子製造における中間体粒子を含有し、前記目的生成物粒子が、コア/シェル構造の粒子であることを特徴とする（１）～（８）いずれかの粒子の製造方法を提供するものである。
- [0021] また、本発明（10）は、前記目的生成物粒子が、半導体微小粒子であることを特徴とする（１）～（９）いずれかの粒子の製造方法を提供するものである。
- [0022] また、本発明（11）は、前記半導体微小粒子が、In及びPを含有することを特徴とする（10）の粒子の製造方法を提供するものである。
- [0023] また、本発明（12）は、前記目的生成物粒子が金属粒子であることを特徴とする（１）～（９）いずれかの粒子の製造方法を提供するものである。

- [0024] また、本発明（１３）は、前記金属粒子が、ニッケル、銅、銀、パラジウム、白金、及びこれらの金属のうち２種以上からなる合金からなる群より選ばれる１種以上の金属を含むことを特徴とする（１２）の粒子の製造方法を提供するものである。
- [0025] また、本発明（１４）は、前記金属粒子が、ニッケルを含むことを特徴とする（１３）の粒子の製造方法を提供するものである。
- [0026] また、本発明（１５）は、前記生成物粒子流を冷却する冷却工程と、前記生成物粒子流からセグメント化用ガスを分離する気液分離工程と、該気液分離工程を行い得られる前記目的生成物粒子を含有する目的生成物粒子分散液を回収する回収工程と、を更に有することを特徴とする（１）～（１４）いずれかの粒子の製造方法を提供するものである。
- [0027] また、本発明（１６）は、少なくとも、粒子形成用原料と、該粒子形成用原料を溶解する溶媒と、を含有する反応原料液が送出される第一の流路と、該第一の流路の下流側に設けられ、該反応原料液にセグメント化用ガスを導入することにより、該反応原料液が該セグメント化用ガスでセグメントに分割されたセグメント化反応原料液流を形成させるセグメント流形成部と、該セグメント流形成部の下流側に設けられ、該セグメント化反応原料液流が送出され、該粒子形成用原料を反応させて、目的生成物粒子を生成させ、該目的生成物粒子を含有する生成物粒子流を形成させる第二の流路と、該第二の流路の外周側に設けられ、該第二の流路内の該セグメント化反応原料液流を加熱するための加熱部と、該第二の流路内の該セグメント化反応原料液流の圧力を調節するための圧力制御部と、を有し、  
該第二の流路を流れる該セグメント化反応原料液流の圧力が $P_1$ （MPa）、該セグメント化反応原料液流の加熱温度が $T$ （℃）、該セグメント化反応原料液流中、該反応原料液の体積 $V_c$ （mL）に対する該セグメント化用ガスの体積 $V_d$ （mL）の比（ $V_d/V_c$ ）が $0.200\sim 7.00$ 、且つ、該圧力

$P_1$ が、該加熱温度  $T$  における該溶媒の蒸気圧  $P_2$  (MPa) の 2.0 倍以上となるように、該セグメント流形成部、該加熱部及び該圧力制御部により、該セグメント化反応原料液流を形成する該反応原料液と該セグメント化ガスの体積割合、該セグメント化反応原料液流の圧力  $P_1$  及び該セグメント化反応原料液流の加熱温度  $T$  が調節されていること、

を特徴とする粒子製造装置を提供するものである。

[0028] また、本発明 (17) は、前記反応原料液に導入される前記セグメント化用ガスの量が、該反応原料液の体積  $V_a$  (mL) に対する該セグメント化用ガスの体積  $V_b$  (mL) の比 ( $V_b/V_a$ ) で 0.100~3.00 であることを特徴とする (16) の粒子製造装置を提供するものである。

[0029] また、本発明 (18) は、前記反応原料液の体積  $V_c$  (mL) に対する、前記セグメント化用ガスの体積  $V_d$  (mL) の比 ( $V_d/V_c$ ) が 0.200~3.50 であることを特徴とする (16) 又は (17) の粒子製造装置を提供するものである。

[0030] また、本発明 (19) は、前記圧力  $P_1$  が、前記加熱温度  $T$  における前記溶媒の蒸気圧  $P_2$  (MPa) の 3.0 倍以上であることを特徴とする (16) ~ (18) いずれかの粒子製造装置を提供するものである。

[0031] また、本発明 (20) は、前記反応原料液の体積  $V_a$  (mL) に対する前記セグメント化用ガスの体積  $V_b$  (mL) の比 ( $V_b/V_a$ ) が 0.200~1.50 であることを特徴とする (16) ~ (19) いずれかの粒子製造装置を提供するものである。

[0032] また、本発明 (21) は、前記第二の流路が、断面が円形の管であり、該第二の流路の断面の直径が、0.10~10.0 mm であり、前記加熱部により加熱される該第二の流路の長さが 0.10~500 m であることを特徴とする (16) ~ (20) いずれかの粒子製造装置を提供するものである。

[0033] また、本発明 (22) は、前記圧力制御部が、圧力弁を有することを特徴とする (16) ~ (21) いずれかの粒子製造装置を提供するものである。

[0034] また、本発明 (23) は、前記第二の流路の下流側に設けられ、前記生成

物粒子流が流れる第三の流路と、

該第三の流路の外周側に設けられ、該第三の流路内を流れる生成物粒子流を冷却する冷却部と、

該第三の流路の下流側に設けられ、該生成物粒子流からセグメント化用ガスを気液分離により分離する気液分離部と、

前記目的生成物粒子を含有する目的生成物分散液を回収する回収部と、を更に有することを特徴とする（16）～（22）いずれかの粒子製造装置を提供するものである。

[0035] また、本発明（24）は、前記粒子製造装置が、1～100nmの粒子製造用であることを特徴とする（16）～（23）いずれかの粒子製造装置を提供するものである。

[0036] また、本発明（25）は、前記粒子製造装置が、半導体微小粒子製造用であることを特徴とする（16）～（24）いずれかの粒子製造装置を提供するものである。

[0037] また、本発明（26）は、前記粒子製造装置が、In及びPを含有する半導体微小粒子製造用であることを特徴とする（25）の粒子製造装置を提供するものである。

[0038] また、本発明（27）は、前記粒子製造装置が、金属粒子製造用であることを特徴とする（16）～（24）いずれかの粒子製造装置を提供するものである。

[0039] また、本発明（28）は、前記粒子製造装置が、ニッケル、銅、銀、パラジウム、白金、及びこれらの金属のうち2種以上からなる合金からなる群より選ばれる1種以上の金属を含む金属粒子の製造用であることを特徴とする（27）の粒子製造装置を提供するものである。

[0040] また、本発明（29）は、前記粒子製造装置が、ニッケル粒子製造用であることを特徴とする（28）の粒子製造装置を提供するものである。

### 発明の効果

[0041] 本発明によれば、安全性を保ち且つコスト上昇させることなく、従来と同

等もしくはより一層粒度分布が狭い粒子を、より高い生産効率で製造する方法、及びその製造装置を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0042] [図1]本発明の粒子製造装置の形態例の模式的なフロー図である。

[図2]セグメント流が形成される様子を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0043] 以下、本発明の好ましい実施形態について詳細に説明するが、本発明は以下に限定されるものではない。また、工程と工程の間に他の工程を含んでもよく、各工程に記載されていない操作を含んでも良い。本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を含む範囲を示す。例えば、「0.10～10.0mm」とは、0.10mm以上10.0mm以下の範囲を示す。

[0044] 先ず、本発明の粒子製造装置の形態例について、図1を用いて説明する。図1は、本発明の粒子製造装置の形態例の模式的なフロー図である。図1中、粒子製造装置10は、セグメント流形成部11と、圧力弁16を有する圧力制御部と、気液分離部14と、セグメント流形成部11に繋がり、反応原料液1をセグメント流形成部11に向けて送出するための第一の流路管31と、セグメント流形成部11に繋がり、セグメント化用ガス2を導入するためのセグメント化用ガス導入管37と、一端がセグメント流形成部11に繋がり、他端が圧力弁16に繋がり、セグメント流形成部11からセグメント化反応原料液流3を送出するための第二の流路管32と、一端が圧力弁16に繋がり、他端が気液分離部14に繋がり、生成物粒子流4を送出するための第三の流路管33と、一端が気液分離部14に繋がる目的生成物粒子分散液回収管38と、一端が気液分離部14に繋がり、セグメント化用ガス2を排出するためのセグメント化用ガス排出管34と、第二の流路管32の外周側に設けられ、第二の流路管32を加熱するための加熱部12と、第三の流路管33の外周側に設けられ、第三の流路管33を冷却するための冷却部13と、を有し、第一の流路管31には、反応原料液1の送液ポンプ19が付

設され、セグメント化用ガス導入管 37 には、マスフローコントローラー 21 及び圧力計 22 が付設されている。

[0045] 次に、図 1 に示す粒子製造装置 10 を用いて実施する本発明の粒子の製造方法の形態例について説明する。まず、少なくとも、粒子形成用原料と、粒子形成用原料を溶解する溶媒と、を含有する反応原料液 1 を調製する。そして、送液ポンプ 19 を用いて、第一の流路管 31 で反応原料液 1 を、セグメント流形成部 11 まで送出すると共に、セグメント化用ガス導入管 37 で、マスフローコントローラー 21 により圧力及び流量を調節しながら、セグメント化用ガス 2 をセグメント流形成部 11 に供給し、セグメント流形成部 11 で、反応原料液 1 にセグメント化用ガス 2 を導入して、セグメント化反応原料液流 3 を形成させる。

[0046] 次に、第二の流路管 32 で、セグメント化反応原料液流 3 をセグメント流形成部 11 から送出して、加熱部 12 で加熱されている第二の流路管 32 の加熱部分を通過させる。そして、セグメント化反応原料液流 3 が、第二の流路管 32 の加熱部分を通過するとき、粒子形成用原料が反応し、目的生成物粒子が生成し、目的生成物粒子を含有する生成物粒子流 4 が形成される。

[0047] 次に、第三の流路管 33 で、生成物粒子流 4 を送出して、冷却部 13 で冷却されている第三の流路管 33 の冷却部分を通過させて、生成物粒子流 4 を冷却した後、生成物粒子流 4 を気液分離部 14 に供給する。

[0048] 次に、気液分離部 14 で、生成物粒子流 4 中のセグメント化用ガス 2 を分離し、セグメント化用ガス 2 をセグメント化用ガス排出管 34 から排出し、目的生成物粒子分散液 7 を、目的生成物粒子分散液回収管 38 より回収する。なお、例えば、加熱によって溶媒が気化して生成した気体や、反応により副生成物として生じた気体が、セグメント化用ガス 2 に混じる場合があり、それらのガスもセグメント化用ガス 2 と共にセグメント化用ガス排出管 34 から排出される。

[0049] そして、上記の本発明の粒子の製造方法の形態例では、この一連の操作に

において、送液ポンプ19での反応原料液1の送出流量を、マスフローコントローラー21でセグメント化用ガス2の送気圧及び導入量を、加熱部12でセグメント化反応原料液流3の加熱温度を、圧力弁16を有する圧力制御部でセグメント化反応原料液流3の圧力を、それぞれ調節することによって、次の条件を満たすことが、本製造方法を実施する上で重要である。即ち、セグメント化反応原料液流3において、加熱温度 $T$  (°C)で加熱された反応原料液1の体積 $V_c$  (mL)に対する、加熱温度 $T$  (°C)で加熱されたセグメント化用ガス2の体積 $V_d$  (mL)の比 ( $V_d/V_c$ ) が0.200~7.00の範囲になるように調節し、且つ、セグメント化反応原料液流3の圧力を $P_1$  (MPa)が、セグメント化反応原料流3の加熱温度 $T$  (°C)における溶媒の蒸気圧 $P_2$  (MPa)の2.0倍以上になるように調節することで、安全性を保ち且つコスト上昇させることなく、従来と同等もしくはより一層粒度分布が狭い粒子を、より高い生産効率で製造できる。

[0050] このようにして、図1に示す粒子製造装置10を用いて、本発明の粒子の製造方法の形態例を実施し、目的生成物粒子分散液7を製造する。

[0051] 本発明の粒子の製造方法は、少なくとも、粒子形成用原料と、該粒子形成用原料を溶解する溶媒と、を含有する反応原料液を送出する反応原料液送出工程と、

該反応原料液にセグメント化用ガスを導入して、該反応原料液が該セグメント化用ガスにより、セグメントに分割されているセグメント化反応原料液流を形成させるセグメント流形成工程と、

該セグメント化反応原料液流を、圧力 $P_1$  (MPa)の加圧下且つ加熱温度 $T$  (°C)で加熱することにより、該粒子形成用原料を反応させて、目的生成物粒子を生成させ、該目的生成物粒子を含有する生成物粒子流を形成する粒子生成工程と、

を有し、

該粒子生成工程において、該セグメント化反応原料液流中、加熱温度 $T$  (°C)で加熱された該反応原料液の体積 $V_c$  (mL)に対する、加熱温度 $T$  (°C)

)で加熱された該セグメント化用ガスの体積 $V_d$  (mL)の比( $V_d/V_c$ )が0.200~7.00であり、

且つ、該粒子生成工程における該圧力 $P_1$ が、該加熱温度 $T$ における該溶媒の蒸気圧 $P_2$  (MPa)の2.0倍以上であること、  
を特徴とする粒子の製造方法である。

[0052] 本発明の粒子の製造方法により得られる目的生成物粒子は、特に制限されず、例えば、半導体微小粒子、金属粒子、金属酸化物粒子、有機高分子粒子が挙げられる。

[0053] 本発明の粒子の製造方法により得られる目的生成物粒子の粒径は、特に制限されないが、好ましくは1.00~100nmである。そして、本発明の粒子の製造方法は、好ましくは1.00~100nmの粒子の製造に特に優れた効果を発揮する。

[0054] 本発明の粒子の製造方法に係る反応原料液送出工程は、少なくとも、粒子形成用原料と、粒子形成用原料を溶解する溶媒と、を含有する反応原料液を送出する工程である。粒子形成用原料、溶媒及び反応原料液は、製造の目的物である目的生成物粒子の種類により異なるので、以下では、目的生成物粒子を例示して、粒子形成用原料、溶媒及び反応原料液について説明するが、以下のものに限定されるものではない。

[0055] <目的生成物粒子が半導体微小粒子の場合>

目的生成物粒子が半導体微小粒子の場合、半導体微小粒子には、単一構造の粒子と、コア粒子と1層以上のシェルからなるコア/シェル構造の粒子がある。コア/シェル構造の粒子の場合、シェルを構成する元素がコアに拡散していてもよい。シェルを2層以上有する場合、一方のシェルを構成する元素が他方のシェルに拡散していてもよい。

[0056] 単一構造の粒子からなる半導体微小粒子としては、InP系の粒子、GaAs系の粒子、InAs系の粒子、InGaP系の粒子、InZnP系の粒子、ZnSe系の粒子、GaP系の粒子、CdSe系の粒子、CdS系の粒子等が挙げられる。

[0057] また、コア／シェル構造の粒子からなる半導体微小粒子としては、コアが InP を含み且つシェルが ZnSe 及び ZnS を含む InP / ZnSe - ZnS 系のコア／シェル構造の粒子、InP / GaP - ZnS 系のコア／シェル構造の粒子、InP / ZnSeS - ZnS 系のコア／シェル構造の粒子、InP / ZnS 系のコア／シェル構造の粒子、InP / ZnSe 系のコア／シェル構造の粒子、InGaP / ZnSe - ZnS 系のコア／シェル構造の粒子、CdSe / CdS 系のコア／シェル構造の粒子等が挙げられる。なお、シェルは上述した例以外に、例えば、III-V 族化合物や、III-V 族化合物であってもよい。

[0058] 目的生成物粒子が単一構造の粒子からなる半導体微小粒子の場合、粒子形成用原料は、粒子生成工程で加熱されることにより反応して、単一構造の粒子からなる半導体微小粒子の構成物質を生成する前駆体である。

[0059] また、目的生成物粒子がコア／シェル構造の粒子からなる半導体微小粒子のコア粒子の場合、粒子形成用原料は、粒子生成工程で加熱されることにより反応して、半導体微小粒子のコア粒子の構成物質となる前駆体である。

[0060] 目的生成物粒子がコア／シェル構造の粒子からなる半導体微小粒子であり、粒子生成工程でシェルを形成させる場合、粒子形成用原料は、粒子生成工程で加熱されることにより反応して、半導体微小粒子のシェルの構成物質となる前駆体である。

[0061] 粒子生成工程でシェルを形成させる場合、反応原料混合液は、粒子形成用原料及び溶媒に加え、シェルを形成させる対象である母粒子を含有する。例えば、粒子生成工程でコア粒子の表面にシェルを形成させる場合、母粒子はコア粒子であり、反応原料液は、粒子形成用原料及び溶媒に加え、コア粒子を含有する。コア粒子の粒径は特に制限されるものではないが、1～100 nm であることが好ましい。また、例えば、粒子生成工程で、コア粒子の表面に1層目のシェルが形成された粒子の表面に、2層目のシェルを形成させる場合、母粒子はコア粒子と1層目のシェルからなる粒子であり、反応原料液は、粒子形成用原料及び溶媒に加え、コア粒子と1層目のシェルからなる

粒子を含有する。このように、母粒子は、コア／シェル構造の粒子製造における中間体粒子である。つまり、反応原料液は、コア粒子、又はコア／シェル構造の粒子製造における中間体粒子を含有することができる。

[0062] 前記単一構造の粒子からなる半導体微小粒子の前駆体、コア／シェル構造の粒子からなる半導体微粒子のコア粒子の前駆体、及び、コア／シェル構造の粒子からなる半導体微粒子のシェルの前駆体としては、公知の前駆体を用いることができ、例えば、特願2017-253303に記載の原料を用いることができる。

[0063] 溶媒としては、特に制限されず、例えば、1-オクタデセン、ヘキサデカン、スクアラン、オレイルアミン、トリオクチルホスフィン、トリオクチルホスフィンオキシド等が挙げられる。

[0064] また、反応原料液は、粒子形成用原料及び溶媒以外に、分散剤を含有していてもよい。分散剤としては、特に制限されず、例えば、特願2017-253303に記載の公知の分散剤を用いることができる。

[0065] <目的生成物粒子が金属粒子の場合>

目的生成物粒子が金属粒子の場合、金属としては、例えば、ニッケル、銅、銀、パラジウム、白金、及びこれらの金属うち2種以上からなる合金が挙げられる。

[0066] 目的生成物粒子が金属粒子の場合、粒子形成用原料は、粒子生成工程で加熱されることにより反応して、金属粒子を形成する前駆体である。目的生成物粒子が金属粒子の場合、粒子形成用原料である前駆体としては、特に制限されず、例えば、該金属の酢酸塩、塩化物、フッ化物、水酸化物、硝酸塩等が挙げられる。

[0067] 溶媒としては、特に制限されず、例えば、エチレングリコール、トリエチレングリコール等のアルコール類、水等が挙げられる。

[0068] また、反応原料液は、粒子形成用原料及び溶媒以外に、分散剤等を含有することができる。

[0069] <目的生成物粒子が金属酸化物粒子の場合>

目的生成物粒子が金属酸化物粒子の場合、金属酸化物としては、例えば、酸化サマリウム、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化タンタル、酸化イリジウム、酸化バナジウム、酸化スズ、酸化アルミニウム、タングステン酸セシウム、オルトバナジン酸セリウム、オルトバナジン酸テルビウム、アンチモンスズ酸化物、及びアルミニウム-亜鉛酸化物が挙げられる。

[0070] 目的生成物粒子が金属酸化物粒子の場合、粒子形成用原料は、粒子生成工程で加熱されることにより反応して、金属酸化物粒子を形成する前駆体である。目的生成物粒子が金属酸化物粒子の場合、粒子形成用原料である前駆体としては、特に制限されず、例えば、酢酸塩、ハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、他の有機酸塩、及び／又は溶媒中に溶解可能なあらゆる塩等が挙げられる。

[0071] 溶媒としては、特に制限されず、例えば、1-オクタデセン、ヘキサデカン、スクアラン、オレイルアミン、トリオクチルホスフィン、トリオクチルホスフィンオキシド等が挙げられる。

[0072] また、反応原料液は、粒子形成用原料及び溶媒以外に、分散剤等を含有することができる。

[0073] <目的生成物粒子が有機高分子粒子の場合>

目的生成物粒子が有機高分子粒子の場合、有機高分子としては、例えば、スチレン及びその誘導体、ハロゲン化ビニル類、ビニルエステル類、不飽和ニトリル類、(メタ)アクリル酸エステル類、共役ジエン類、ビニルケトン類、等が重合した重合体が挙げられる。

[0074] 目的生成物粒子が有機高分子粒子の場合、粒子形成用原料は、粒子生成工程で加熱されることにより反応して重合し、有機高分子を形成する前駆体である。該前駆体としては、例えば、特開2006-265477に記載の重合性単量体を用いることができる。

[0075] 溶媒としては、特に制限されず、例えば、エチレングリコール、トリエチレングリコール等のアルコール類、水等が挙げられる。

- [0076] 重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、特開2006-265477に記載の重合開始剤を用いることができる。
- [0077] また、反応原料液は、粒子形成用原料、溶媒、及び重合開始剤以外に、両性イオン界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などの界面活性剤、無機分散安定剤、高分子分散安定剤等の分散安定剤等の添加剤を含有することができる。
- [0078] 反応原料液は、エマルジョンを形成していてもよい。
- [0079] 本発明の粒子の製造方法において、上記の粒子形成用原料及び溶媒等は、例示であり、上記のもの以外にも、目的生成物粒子の種類に応じて、本発明の粒子の製造方法に適用可能なものが、適宜用いられる。
- [0080] なお、例えば、トリオクチルホスフィンの300℃における蒸気圧は0.25 MPaであるため、大気圧下では300℃に加熱した場合、所望の粒子を得ることは難しい。しかしながら、本発明の製造方法を用いることにより、300℃においてもトリオクチルホスフィンを好適に用いることができる。
- [0081] また、例えば、1-オクタデセンの300℃における蒸気圧は0.07 MPaであり、大気圧下であっても300℃まで加熱することが可能である。しかしながら、本発明の製造方法を用い、1-オクタデセンの300℃における蒸気圧の2.0倍以上の圧力に制御することによって、より一層高い生産効率を実現するために、1-オクタデセンを好適に用いることができる。
- [0082] 本発明の粒子の製造方法に係る反応原料液送出工程における反応原料液は、少なくとも、粒子形成用原料及び粒子形成用原料を溶解する溶媒を含有するが、これら以外に必要なに応じて、種々の添加剤を含有することができる。
- [0083] そして、反応原料液送出工程では、粒子形成用原料及び溶媒を混合し得られた反応原料液を、セグメント流形成工程を行うためのセグメント流形成部に送出する。反応原料液送出工程において、反応原料液を送出する方法は、特に制限されず、例えば、反応原料液を貯蔵容器に入れておき、貯蔵容器とセグメント流形成部とを送液管で繋ぎ、送液管の途中に送液ポンプを設け

て、貯蔵容器からセグメント流形成部に向けて、反応原料液を送液する方法、反応原料液を貯蔵容器に入れておき、貯蔵容器とセグメント流形成部とを送液管で繋なぎ、貯蔵容器に圧をかけ、マスフローコントローラーで送液量を制御しながら反応原料液を送液する方法等が挙げられる。送液ポンプとしては、例えば、蠕動ポンプ、シリンジポンプ、ダイヤフラムポンプ、ギアポンプ等が挙げられる。また、反応原料液送出工程において、反応原料液を送出するときの反応原料液の体積流量は、特に制限されないが、好ましくは $10\mu\text{L}/\text{分}\sim 1.0\text{L}/\text{分}$ である。

[0084] 本発明の粒子の製造方法に係るセグメント流形成工程は、反応原料液にセグメント化用ガスを導入して、反応原料液がセグメント化用ガスにより、セグメントに分割されているセグメント化反応原料液流を形成させる工程である。

[0085] セグメント化反応原料液流は、セグメント化反応原料流が送出される管内で、反応原料液が、セグメント化用ガスにより、反応原料液の流れ方向に小さなセグメントに分割された状態の反応原料液の流れである。つまり、セグメント化反応原料液流は、反応原料液のセグメントと、反応原料液のセグメントとセグメントとを分割するセグメント化用ガスとからなり、反応原料液のセグメントとセグメント化用ガスとが交互に繰り返されている反応原料液の流れである。

[0086] 図2に、セグメント化反応原料液流の模式図を示す。図2中、第一の流路管31で反応原料液1をセグメント流形成部11に向けて送出しつつ、セグメント化用ガス導入管37でセグメント化用ガス2をセグメント流形成部11に向けて供給して、セグメント形成部11にて、反応原料液1にセグメント化用ガス2を導入する。そして、セグメント形成部11にて、反応原料液1にセグメント化用ガス2を導入することにより、セグメント化用ガス2で、反応原料液1が、小単位のセグメント8毎に分割されているセグメント化反応原料液流3、言い換えると、反応原料液のセグメント8とセグメント化用ガス2とが交互に繰り返されているセグメント化反応原料液流3が形成さ

れる。そして、図2中、矢印で示すように、各反応原料液のセグメント8内で、反応原料液の対流が起こるため、粒子形成用原料を反応させているときの反応原料液内での温度差が小さく、粒子の生成速度差が小さくなる。

[0087] セグメント流形成工程において、セグメント化反応原料液流を形成させる方法としては、特に制限されず、例えば、T字型の管を用いて反応原料液とセグメント化用ガスを合流させ、セグメント化反応原料液流を形成する方法、Y字型の管を用いて反応原料液とセグメント化用ガスを合流させ、セグメント化反応原料液流を形成する方法等が挙げられる。

[0088] セグメント流形成工程において、セグメント化用ガスを送出する方法は、特に制限されず、例えば、セグメント化用ガスの貯蔵容器から、マスフローコントローラーでセグメント化用ガスの流量を制御しながら、セグメント化用ガスをセグメント流形成部に送出する方法等が挙げられる。

[0089] セグメント流形成工程において、反応原料液に導入する、反応原料液の体積 $V_a$  (mL) に対するセグメント化用ガスの体積 $V_b$  (mL) の比 ( $V_b/V_a$ ) は特に制限されるものではないが、好ましくは0.100~3.00、更に好ましくは0.200~1.50、特に好ましくは0.200~0.750となる量のセグメント化用ガスを導入する。 $V_a$  に対する $V_b$  の比 ( $V_b/V_a$ ) が上記範囲にあることにより、目的生成物粒子の単位時間当たりの収量が高く且つ粒度分布が狭くなる。

[0090] 本発明の粒子の製造方法に係る粒子生成工程は、セグメント化反応原料液流を、圧力 $P_1$  (MPa) の加圧下且つ加熱温度 $T$  (°C) で加熱することにより、粒子形成用原料を反応させて、目的生成物粒子を生成させ、目的生成物粒子を含有する生成物粒子流を形成する工程である。

[0091] 本発明の粒子の製造方法では、粒子生成工程において、セグメント化反応原料液流中、加熱温度 $T$  (°C) で加熱された反応原料液の体積 $V_c$  (mL) に対する、加熱温度 $T$  (°C) で加熱されたセグメント化用ガスの体積 $V_d$  (mL) の比 ( $V_d/V_c$ ) が、0.200~7.00、好ましくは0.200~3.50、特に好ましくは0.400~1.75となるように調節し、且つ、

粒子生成工程において、圧力 $P_1$ を、加熱温度 $T$ における溶媒の蒸気圧 $P_2$ （MPa）の2.0倍以上、好ましくは3.0倍以上に調節しながら、セグメント化反応原料液流を加熱して、粒子形成用原料の反応を行う。 $V_c$ に対する $V_d$ の比（ $V_d/V_c$ ）が上記範囲にあり、且つ、圧力 $P_1$ が上記範囲にあることで、セグメント化反応原料液流を、加圧しながら加熱しても、流速を所望の速度に制御でき、かつ、反応原料液のセグメントの状態を均一化できる。それによって、セグメントの乱れを少なくできるので、反応原料液のセグメント内及び各セグメント同士の反応温度及び反応速度を均一化できる。その結果、目的生成物粒子の粒度分布を狭くすることができ、且つ、単位時間当たりの収量を高くすることができる。なお、圧力 $P_1$ の上限は、安全性や圧力制御部による制御可能な圧力等により、適宜選択されるが、例えば、 $P_2$ の100倍の圧力以下が好ましい。

[0092] 粒子生成工程において、圧力 $P_1$ を制御する方法としては、特に制限されないが、例えば、セグメント化反応原料液流が送出される管の、セグメント流形成部とは反対側の端部に、圧力弁を含む圧力制御部を付設して、圧力を $P_1$ に制御する方法等が挙げられる。

[0093] 粒子生成工程において、反応温度 $T$ を制御する方法としては、特に制限されないが、例えば、セグメント化反応原料液流が送出される管の外周側を、オイルバス、サンドバス、オープン、はんだバス等の加熱部で覆い加熱する方法、マイクロ波を用いて加熱する方法、赤外線を用いて加熱する方法等が挙げられる。マイクロ波を用いて加熱する方法では、例えば、マイクロ波に対して透過性のある管からなる流路及びマイクロ波に対して吸収性のある溶媒を用いることができる。赤外線を用いて加熱する方法では、例えば、赤外線に対して透過性のある管からなる流路及び赤外線に対して吸収性のある溶媒を用いることができる。

[0094] 粒子生成工程において、セグメント化反応原料液流の流速は、特に制限されないが、好ましくは0.01~20m/分、特に好ましくは0.10~2.0m/分である。セグメント化反応原料液流の流速が上記範囲にあること

により、単位時間当たりの収量が高く、且つ、セグメントの乱れを抑制することで生成される粒子の粒度分布が狭くなる。

[0095] 粒子生成工程では、セグメント化反応原料液流の流路の断面は、円形であることが好ましい。セグメント化反応原料液流の流路の断面の直径は、好ましくは0.100~10.0mm、特に好ましくは0.500~5.00mmである。セグメント化反応原料液流の流路の断面の直径が上記範囲にあることにより、圧力損失を抑えて、より安価なポンプで送液でき、コストを抑えることができる。また、セグメント化用ガスが流路内で浮くことを防いで適切なセグメンテーションを行い、生成する粒子の粒度分布が狭くなる。

[0096] 本発明の粒子の製造方法では、粒子生成工程において、セグメント化反応原料液流中、加熱温度 $T$  (°C)で加熱された反応原料液の体積 $V_c$  (mL)に対する、加熱温度 $T$  (°C)で加熱されたセグメント化用ガスの体積 $V_d$  (mL)の比 ( $V_d/V_c$ ) が、0.200~7.00、好ましくは0.200~3.50、特に好ましくは0.400~1.75となるように調節し、且つ、粒子生成工程において、圧力 $P_1$ を温度 $T$ における溶媒の蒸気圧 $P_2$  (MPa)の2.0倍以上、好ましくは3.0倍以上に調節することにより、セグメント化反応原料液流の流路の断面の直径を、好ましくは0.100~10.0mm、特に好ましくは0.500~5.00mmと大きくしても、セグメント化反応原料液流を、加圧しながら加熱しても、流速を所望の速度に制御でき、かつ、反応原料液のセグメントの状態を均一化できる。それによって、セグメントの乱れを少なくできるので、反応原料液のセグメント内及び各セグメント同士の反応温度及び反応速度を均一化できる。その結果、目的生成物粒子の粒度分布を狭くすることができ、且つ、単位時間当たりの収量を高くすることができる。

[0097] 粒子生成工程において、セグメント化反応原料液流の流路の流路長は、特に制限されないが、好ましくは0.10~500mである。また、粒子生成工程において、セグメント化反応原料液流が流路の加熱部分を通過する時間は、特に制限されず、適宜選択される。

- [0098] 本発明の粒子の製造方法では、粒子生成工程を行った後、適宜の方法により、目的生成物粒子を含有する生成物粒子流の冷却及び生成物粒子流からの目的生成物粒子の分離等を行い、目的生成物粒子を得る。例えば、以下に述べる目的生成物粒子を含有する目的生成物粒子分散液の状態、目的生成物粒子を分離する。
- [0099] 本発明の粒子の製造方法は、更に、目的生成物粒子を含有する生成物粒子流を冷却する冷却工程と、生成物粒子流からセグメント化用ガスを分離する気液分離工程と、気液分離工程を行い得られる目的生成物粒子を含有する目的生成物粒子分散液を回収する回収工程と、を有することができる。目的生成物粒子分散液は、目的生成物粒子が溶媒に分散している分散液である。
- [0100] 冷却工程において、生成物粒子流を冷却する方法としては、特に制限されず、例えば、生成物粒子流が送出される管の外周側に放熱板を熱的に結合させて液を冷却する方法、生成物粒子流が送出される管を循環する水につけて水冷する方法、生成物粒子流が送出される管を二重管にするなどして、外側の管に水を流すことで水冷する方法等が挙げられる。冷却に用いられる媒体は、水に限定されず、冷媒として使用できる媒体であればどのような媒体でも良い。冷却工程において、冷却温度は、適宜選択され、次工程である気液分離工程における処理温度になるように調節される。冷却工程は、圧力が制御された状態であっても良い。
- [0101] 気液分離工程では、目的生成物粒子と、溶媒と、セグメント化用ガスと、からなる生成物粒子流から、気液分離により、目的生成物粒子及び溶媒から、セグメント化用ガスを分離して、セグメント化用ガスを除去する。気液分離の方法としては、例えば、下部に液の取り出し口が設けられ、上部に逆止弁が設けられた貯蔵容器内に生成物粒子流を流し込むことで、該貯蔵容器内で、目的生成物粒子を含有する目的生成物粒子分散液と、セグメント化用ガスに分離し、貯蔵容器内が一定圧力となるように逆止弁から該ガスを排出し、貯蔵容器内に液が溜まったら、液の取り出し口から液を回収する方法等が挙げられる。

[0102] 回収工程では、目的生成物粒子を含有する目的生成物粒子分散液を回収する。

[0103] 上記のようにして、本発明の粒子の製造方法を行い得られる目的生成物粒子としては、例えば、前述した半導体微小粒子、金属粒子、金属酸化物粒子、有機高分子粒子等が挙げられる。なお、本発明の粒子の製造方法を行い得られる目的生成物粒子としては、これらに限定されるものではなく、本発明の粒子の製造方法を適用可能な全ての反応原料液から生成される目的生成物粒子が含まれる。

[0104] 本発明の粒子製造装置は、少なくとも、粒子形成用原料と、該粒子形成用原料を溶解する溶媒と、を含有する反応原料液が送出される第一の流路と、

該第一の流路の下流側に設けられ、該反応原料液にセグメント化用ガスを導入することにより、該反応原料液が該セグメント化用ガスでセグメントに分割されたセグメント化反応原料液流を形成させるセグメント流形成部と、

該セグメント流形成部の下流側に設けられ、該セグメント化反応原料液流が送出され、該粒子形成用原料を反応させて、目的生成物粒子を生成させ、該目的生成物粒子を含有する生成物粒子流を形成させる第二の流路と、

該第二の流路の外周側に設けられ、該第二の流路内の該セグメント化反応原料液流を加熱するための加熱部と、

該第二の流路内の該セグメント化反応原料液流の圧力を調節するための圧力制御部と、を有し、

該第二の流路を流れる該セグメント化反応原料液流の圧力が  $P_1$  (MPa)、該セグメント化反応原料液流の加熱温度が  $T$  (°C)、該セグメント化反応原料液流中、該反応原料液の体積  $V_c$  (mL) に対する該セグメント化用ガスの体積  $V_d$  (mL) の比 ( $V_d/V_c$ ) が  $0.200 \sim 7.00$ 、且つ、該圧力  $P_1$  が、該加熱温度  $T$  における該溶媒の蒸気圧  $P_2$  (MPa) の  $2.0$  倍以上となるように、該セグメント流形成部、該加熱部及び該圧力制御部により、該セグメント化反応原料液流を形成する該反応原料液と該セグメント化ガスの体積割合、該セグメント化反応原料液流の圧力  $P_1$  及び該セグメント化反応

原料液流の加熱温度  $T$  が調節されていること、  
を特徴とする粒子製造装置である。

[0105] 本発明の粒子製造装置に係る第一の流路は、少なくとも、粒子形成用原料と、粒子形成用原料を溶解する溶媒と、を含有する反応原料液が、セグメント流形成部に向けて送出される流路である。第一の流路の一端側は、セグメント形成部に繋がっている。また、第一の流路の他端側からは、反応原料液が供給され、例えば、反応原料液の貯蔵用の容器に繋がっている。第一の流路を形成する管の断面形状は、特に制限されないが、円形が好ましい。また、第一の流路の長さは、適宜選択される。また、第一の流路には、反応原料液を送出するための送液部、例えば、送液ポンプ、マスフローコントローラーが付設されていてもよい。マスフローコントローラーとは、質量流量計で気体や液体の質量流量を測定し、その測定値に基づいて弁の開閉により気体や液体の質量流量を制御する装置のことである。送液ポンプとしては、例えば、蠕動ポンプ、シリンジポンプ、ダイヤフラムポンプ、ギアポンプ等が挙げられる。また、複数の反応原料液の貯蔵用の容器を有し、貯蔵容器のそれぞれに流路が繋がっており、それぞれにポンプが付設され、各流路が、第一の流路に合流する形態例が挙げられる。

[0106] 本発明の粒子製造装置に係る反応原料液は、本発明の粒子の製造方法に係る反応原料液と同様である。

[0107] 本発明の粒子製造装置に係るセグメント流形成部は、第一の流路の下流側に設けられ、反応原料液にセグメント化用ガスを導入することにより、反応原料液がセグメント化用ガスでセグメントに分割されたセグメント化反応原料液流を形成させる部材、部品又は部位である。セグメント流形成部には、セグメント化用ガス導入管の一端側が繋がっている。セグメント流形成部としては、例えば、反応原料液の流路と、反応原料液の流路に開口して繋がるセグメント化用ガスの導入経路と、からなる。更に詳細には、セグメント流形成部としては、T字型の管、Y字型の管等の二つの流路が一つの流路に合流する形態が挙げられる。

- [0108] 本発明の粒子製造装置に係るセグメント化反応原料液流は、本発明の粒子の製造方法に係るセグメント化反応原料液流と同様である。
- [0109] 本発明の粒子製造装置に係る第二の流路は、セグメント流形成部の下流側に設けられ、セグメント化反応原料液流が送出され、流路内で粒子形成用原料を反応させて、目的生成物粒子を生成させ、目的生成物粒子を含有する生成物粒子流を形成させるための流路である。第二の流路の一端側は、セグメント流形成部に繋がっている。また、第二の流路の他端側には、圧力制御部が設けられている。第二の流路の断面形状は、特に制限されないが、好ましくは円形である。第二の流路を形成する管の断面の直径は、好ましくは0.10～10.0mm、特に好ましくは0.50～5.00mmである。第二の流路を形成する管の断面の直径が上記範囲にあることにより、粒度分布が狭い粒子を高い収量で得ることができる。第二の流路の長さは、特に制限されないが、好ましくは0.10～500mである。
- [0110] 本発明の粒子製造装置に係る加熱部は、第二の流路の外周側に設けられ、第二の流路内のセグメント化反応原料液流を加熱するための部材、部品又は部位であり、第二の流路の加熱部位を覆うように設けられる。加熱部としては、例えば、オイルバス、サンドバス、オーブン、はんだバス、マイクロ波加熱装置、赤外線加熱装置等が挙げられる。
- [0111] 本発明の粒子製造装置に係る圧力制御部は、第二の流路内のセグメント化反応原料液流の圧力を調節するための部材、部品又は部位である。圧力制御部は、第二の流路内のセグメント化反応原料液流の圧力を所定の圧力に調節可能なものであれば、特に制限されず、例えば、圧力弁を有する圧力制御部、圧力計と、弁と、圧力計及び弁と電氣的に繋がっており、圧力計から送られてくる圧力データを受信し、そのデータを基に、弁へ開度調節命令を送信する演算部を有する電子計算機と、からなる圧力制御部等が挙げられる。
- [0112] 本発明の粒子製造装置では、第二の流路を流れるセグメント化反応原料液流の圧力を $P_1$  (MPa)、セグメント化反応原料液流の加熱温度を $T$  (°C)、該セグメント化反応原料液流中、該反応原料液の体積 $V$ 。(mL)に対する

該セグメント化用ガスの体積 $V_d$  (mL) の比 ( $V_d/V_c$ ) が0.200~7.00、好ましくは0.200~3.50、特に好ましくは0.400~1.75、且つ、圧力 $P_1$ が、該加熱温度 $T$ における該溶媒の蒸気圧 $P_2$  (MPa) の2.0倍以上、好ましくは3.0倍以上となるように、セグメント流形成部、加熱部及び圧力制御部により、セグメント化反応原料液流を形成する反応原料液とセグメント化ガスの体積割合、セグメント化反応原料液流の圧力 $P_1$ 及びセグメント化反応原料液流の加熱温度 $T$ が調節されている。本発明の粒子製造装置では、 $V_c$ に対する $V_d$ の比 ( $V_d/V_c$ ) 及び圧力 $P_1$ が、上記範囲にあることにより、粒度分布が狭い粒子を高い収量で得ることができる。

[0113] 本発明の粒子製造装置は、第二の流路を通過することにより形成される目的生成物粒子、詳細には第二の流路の加熱部分を通過することにより、粒子形成用原料が反応して形成される目的生成物粒子と、セグメント化用ガスと、溶媒と、を含有する生成物粒子流から、適宜の方法で、セグメント化用ガス及び溶媒を分離し、目的生成物粒子を得る。

[0114] 本発明の粒子製造装置では、反応原料液に導入する、反応原料液の体積 $V_a$  (mL) に対するセグメント化用ガスの体積 $V_b$  (mL) の比 ( $V_b/V_a$ ) は特に制限されるものではないが、好ましくは0.100~3.00、更に好ましくは0.200~1.50、特に好ましくは0.200~0.750となるように、セグメント流形成部により、反応原料液の供給量及びセグメント化用ガスの導入量が調節されている。 $V_a$ に対する $V_b$ の比 ( $V_b/V_a$ ) が上記範囲にあることにより、目的生成物粒子の単位時間当たりの収量が高く且つ粒度分布が狭くなる。

[0115] 本発明の粒子製造装置は、第二の流路の下流側に設けられ、生成物粒子流が流れる第三の流路と、第三の流路の外周側に設けられ、第三の流路内を流れる生成物粒子流を冷却する冷却部と、第三の流路の下流側に設けられ、生成物粒子流からセグメント化用ガスを分離する気液分離部と、目的生成物粒子を含有する目的生成物粒子分散液を回収する回収部と、を更に有すること

ができる。

- [0116] 第三の流路は、第二の流路の下流側に設けられており、目的生成物粒子を含有する生成物粒子流が流れる流路である。第三の流路の管の断面形状は、特に制限されないが、円形が好ましい。第三の流路の長さは、適宜選択される。なお、第三の流路は、圧力制御されていても良い。
- [0117] 冷却部は、第三の流路の外周側に設けられ、第三の流路内を流れる生成物粒子流を冷却するため部材、部品又は部位であり、第三の流路の冷却部位を覆うように設けられる。冷却部としては、例えば、生成物粒子流が送出される管の外周側に放熱板を熱的に結合させて液を冷却する冷却部、生成物粒子流が送出される管を循環する水につけて水冷する冷却部、生成物粒子流が送出される管が二重管となっており、外側の管に冷媒が流される冷却部等が挙げられる。
- [0118] 気液分離部は、目的生成物粒子を含有する生成物粒子流からセグメント化用ガスを分離して、セグメント化用ガスを回収するための部材、部品又は部位である。
- [0119] 回収部は、気液分離部でセグメント化用ガスが分離されることにより得られる目的生成物粒子を含有する目的生成物粒子分散液を回収するための部材、部品又は部位である。
- [0120] 気液分離部及び回収部の形態例としては、例えば、下部に液の取り出し口が設けられ、貯蔵容器上部に逆止弁が設けられた貯蔵容器内に生成物粒子流が流し込まれ、貯蔵容器内で、目的生成物粒子を含有する目的生成物粒子分散液と、セグメント化用ガスに分離され、貯蔵容器内が一定圧力となるように逆止弁から該ガスが排出され、タンク内に液が溜まったら、液の取り出し口から液が回収される気液分離部等が挙げられる。
- [0121] 本発明の粒子製造装置の用途としては、例えば、1～100nmの粒子製造用、半導体微小粒子製造用、金属粒子製造用、金属酸化物製造用、有機高分子粒子製造用等が挙げられる。
- [0122] 半導体微小粒子製造用途により製造される半導体微小粒子としては制限さ

れないが、例えば、In及びPを含有する半導体微小粒子が挙げられる。

- [0123] 金属粒子製造用途により製造される金属としては制限されないが、例えば、ニッケル、銅、銀、パラジウム、白金、及びこれらの金属のうち2種以上からなる合金からなる群より選ばれる1種以上を含む金属が挙げられる。

### 実施例

- [0124] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

- [0125] (実施例1～18及び比較例1～14)

#### <反応原料液の調製>

酢酸インジウム(48 mmol)とオレイン酸亜鉛(101 mmol)とオレイン酸(130 mmol)と1-ドデカンチオール(14.4 mmol)と1-オクタデセン(1.6 L)を、前駆体タンクに入れ、真空ポンプで真空引きしながら攪拌し、110℃に加熱して、20時間反応させた後、窒素ガス源から1気圧の窒素ガスを導入した雰囲気下で25℃に冷却し、In前駆体を得た。次いで、これに、P前駆体としてトリストリメチルシリルホスフィン(32 mmol)を加えて、十分に攪拌し、粒子形成用原料として、In前駆体とP前駆体を含有する反応原料液を調製した。

- [0126] <目的生成物粒子の製造>

25℃に調節された室内において、加熱部の管の長さが100 m、管の径が3 mmである、図1に示すフローの粒子製造装置を用いて、目的生成物粒子の製造を行った。なお、上記の調製した反応原料液に溶媒として用いた1-オクタデセンの300℃における蒸気圧 $P_2$ は、0.07 MPaである。

まず、上記の調製した反応原料液1を、表1に示す体積流量で送出し、セグメント化用ガス2として窒素ガスを表1に示す体積割合( $V_b/V_a$ )となる体積流量で導入し、セグメント流形成部11としてT字型の管で、一本の流路に合流させ、セグメント化反応原料液流を得た。

次いで、第二の流路32内のセグメント化反応原料液流3の圧力 $P_1$ を表1に示す圧力に、加熱温度を300℃に調節して、セグメント化反応原料液流

3を、第二の流路32の加熱部分を通わせて、目的生成物粒子の製造を行った。加熱された反応原料液の体積 $V_c$  (mL)に対する、加熱されたセグメント化用ガスの体積 $V_d$  (mL)の比( $V_d/V_c$ )を、表1に示す。なお、比較例1の、加熱時のセグメント化反応原料液流3の体積流量は258.9 mL/分、セグメント化反応原料液流3が加熱部12に入ってから出るまでの滞留時間は約3分であった。実施例1~18及び比較例2~14の、加熱時のセグメント化反応原料液流3の体積流量は70.6 mL/分、セグメント化反応原料液流3が加熱部12に入ってから出るまでの滞留時間は約10分であった。

次いで、得られた生成物粒子流4の気液分離を行い、セグメント化用ガス2を分離して、InP粒子を目的生成物粒子として含有する目的生成物粒子分散液7を得た。このとき、比較例2の単位時間当たりのInP粒子の収量を1.00として、各例の単位時間当たりのInP粒子の収量を算出した。その結果を表1に示す。

次いで、得られたInPコアにシェルを付ける処理を行った。上記で得たInP粒子分散液1Lを、攪拌機と加熱するためのヒーターを備えており、不活性ガスを供給し、空気中の酸素や水分が入り込まない密閉構造である反応容器に入れ、これに、オクタノイルクロリド(52.5 mmol)を加えて、240°Cに温度を上げて3時間加熱した。次に、200°Cまで温度を下げて、オレイン酸亜鉛(30 mmol)の1-オクタデセン溶液(75 mL)および、Se(30 mmol)をTBP(45 mmol)に溶解させた溶液を加えて、200°Cで30分加熱した。さらに、オレイン酸亜鉛(60 mmol)の1-オクタデセン溶液(150 mL)及びドデカンチオール(120 mmol)を加えて250°Cに温度を上げて、3時間加熱した。その後、25°Cまで温度を下げてInP/ZnSe-ZnSのコア/シェル構造の半導体微小粒子を含む溶液を得た。

[0127] <半値幅(FWHM)及び量子効率(QY)の測定>

半導体ナノ粒子の光学特性を、量子効率測定システム(大塚電子製、QE

−2100) を用いて測定した。上記で得られたコア／シェル構造の半導体微小粒子を含む溶液を分散液に分散させ、励起光を当て発光スペクトルを得、ここで得られた発光スペクトルより再励起されて蛍光発光した分の再励起蛍光発光スペクトルを除いた再励起補正後の発光スペクトルより量子効率 (QY) と半値幅 (FWHM) を算出した。分散液として、ノルマルヘキサンや1-オクタデセンを用いた。

なお、半導体微小粒子は粒径が大きいと発光波長が長くなり、粒径が小さいと発光波長が短くなる傾向があることから、コア／シェル構造の半導体微小粒子の発光スペクトルの半値幅が小さいほど、コア粒子であるInP粒子の粒度分布が狭いことを示す。また、半導体微小粒子の量子効率が高いほど、性能に優れた半導体微小粒子が得られたことを示すので、コア粒子の製造が良好であったことを示す。

[0128] (実施例19)

<反応原料液の調製>

インジウムイソプロポキシド (60 mmol)、無水塩化インジウム (60 mmol) 及びトリオクチルホスフィン (2000 g) を前駆体タンクに入れ、真空引きポンプで圧力を100 Pa以下まで下げながら攪拌して溶解させ、In前駆体を得た。この溶液に、P前駆体としてトリストリメチルシリルホスフィン (90 mmol) を加えて、十分に攪拌し、反応原料液を調製した。

[0129] <目的生成物粒子の製造>

上記の調製した反応原料液を用いること、セグメント化反応原料液流3の圧力 $P_1$ を0.7 MPaに調製すること、及び加熱温度 $T$ を300°Cに調節すること以外は、上記実施例及び比較例と同様に行い、目的生成物粒子分散液を得た。なお、トリオクチルホスフィンの300°Cにおける蒸気圧は0.25 MPaとして加圧条件の設定を行った。

[0130] (実施例20)

<反応原料液の調製>

無水塩化インジウム（18mmol）、無水塩化亜鉛（18mmol）及びオレイルアミン（1000ml）を前駆体タンクに入れ、100℃に加熱しながら攪拌して溶解させ、1n前駆体を得た。この溶液を室温まで冷却した後に、P前駆体としてトリスジメチルアミノホスフィン（5ml）を加えて、十分に攪拌し、反応原料液を調製した。

[0131] <目的生成物粒子の製造>

上記の調製した反応原料液を用いること、セグメント化反応原料液流3の圧力P<sub>1</sub>を0.4MPaに調製すること、及び加熱温度Tを300℃に調節すること以外は、上記実施例及び比較例と同様に行い、目的生成物粒子分散液を得た。なお、オレイルアミンの300℃における蒸気圧は0.058MPaとして加圧条件の設定を行った。

[0132] [表1]

	反応原料液の体積流量 (mL/分)	ガス/反応原料液 (V <sub>g</sub> /V <sub>a</sub> 体積比)	圧力P <sub>1</sub> (MPa)	P <sub>1</sub> /P <sub>2</sub>	ガス/反応原料液 (V <sub>d</sub> /V <sub>c</sub> 体積比)	単位時間あたりの収量 (相対値)	半値幅 (nm)	QY (%)
比較例 1	34.46	1.00	0.10	1.43	5.83	0.00	-	-
比較例 2	9.40	1.00	0.10	1.43	5.83	1.00	38.11	76.2
実施例 1	15.00	1.00	0.15	2.14	3.28	1.60	37.04	76.0
実施例 2	17.39	1.00	0.20	2.86	2.69	1.85	37.12	78.0
実施例 3	19.57	1.00	0.30	4.29	2.28	2.08	37.09	75.9
比較例 3	56.80	0.0625	0.40	5.71	0.130	6.03	39.07	76.0
実施例 4	50.94	0.125	0.40	5.71	0.260	5.40	38.10	76.2
実施例 5	41.95	0.250	0.40	5.71	0.530	4.46	37.12	76.5
実施例 6	31.16	0.500	0.40	5.71	1.06	3.31	37.02	75.5
実施例 7	20.57	1.00	0.40	5.71	2.12	2.19	37.11	76.1
実施例 8	12.25	2.00	0.40	5.71	4.24	1.30	36.99	77.2
比較例 4	6.77	4.00	0.40	5.71	8.48	0.72	37.09	75.4
比較例 5	3.58	8.00	0.40	5.71	16.95	0.38	38.51	76.3
比較例 6	1.84	16.0	0.40	5.71	33.90	0.20	38.98	75.6
比較例 7	57.31	0.0625	0.70	10.00	0.120	6.09	39.02	74.9
実施例 9	51.76	0.125	0.70	10.00	0.240	5.49	38.03	74.1
実施例 10	43.08	0.250	0.70	10.00	0.490	4.60	37.05	73.5
実施例 11	32.58	0.500	0.70	10.00	0.970	3.46	37.00	75.8
実施例 12	21.83	1.00	0.70	10.00	1.94	2.32	37.20	77.3
実施例 13	13.15	2.00	0.70	10.00	3.88	1.40	37.01	74.3
比較例 8	7.32	4.00	0.70	10.00	7.77	0.78	37.13	76.2
比較例 9	3.88	8.00	0.70	10.00	15.54	0.41	38.49	75.9
比較例 10	2.00	16.0	0.70	10.00	31.08	0.21	39.02	76.2
比較例 11	57.31	0.0625	1.00	14.29	0.120	6.11	39.17	74.7
実施例 14	52.18	0.125	1.00	14.29	0.230	5.53	38.09	74.2
実施例 15	43.66	0.250	1.00	14.29	0.470	4.64	37.22	75.0
実施例 16	33.08	0.500	1.00	14.29	0.940	3.52	37.10	75.4
実施例 17	22.29	1.00	1.00	14.29	1.88	2.37	37.12	76.8
実施例 18	13.48	2.00	1.00	14.29	3.76	1.43	36.98	76.9
比較例 12	7.53	4.00	1.00	14.29	7.52	0.80	37.11	74.2
比較例 13	4.00	8.00	1.00	14.29	15.04	0.43	38.42	75.4
比較例 14	2.07	16.0	1.00	14.29	30.07	0.22	38.99	75.1

[0133] 上記結果よりわかるように、圧力P<sub>1</sub> (MPa) 及び (V<sub>d</sub>/V<sub>c</sub>) のいずれ

もが、本発明に規定の範囲にある実施例 1 ~ 18 は、得られた半導体微小粒子の半値幅が小さく、且つ、単位時間当たりの収量が高く、すなわち、粒度分布が狭く、且つ、生産効率が高かった。

一方、圧力  $P_1$  (MPa) が低過ぎる、比較例 1 は、流速が速くなるために加熱時間が不足し、粒子が十分に成長せず、所望の粒径の粒子が得られなかった。比較例 2 は、所定の時間加熱するために、流速を遅くした結果、収量が低かった。また、 $(V_d/V_c)$  が小さ過ぎる比較例 3、7、11 では、半値幅が広がってしまい、また、 $(V_d/V_c)$  が大き過ぎる比較例 4 ~ 6、8 ~ 10、12 ~ 14 では、収量が比較例 2 よりも低くなってしまった。

### 符号の説明

[0134]	1	反応原料液
	2	セグメント化用ガス
	3	セグメント化反応原料液流
	4	生成物粒子流
	7	目的生成物粒子分散液
	8	反応原料液のセグメント
	10	粒子製造装置
	11	セグメント流形成部
	12	加熱部
	13	冷却部
	14	気液分離部
	16	圧力弁
	19	送液ポンプ
	21	マスフローコントローラー
	22	圧力計
	31	第一の流路管
	32	第二の流路管
	33	第三の流路管

- 3 4 セグメント化用ガス排出管
- 3 7 セグメント化用ガス導入管
- 3 8 目的生成物粒子分散液回収管

## 請求の範囲

- [請求項1]            少なくとも、粒子形成用原料と、該粒子形成用原料を溶解する溶媒と、を含有する反応原料液を送出する反応原料液送出工程と、
- 該反応原料液にセグメント化用ガスを導入して、該反応原料液が該セグメント化用ガスにより、セグメントに分割されているセグメント化反応原料液流を形成させるセグメント流形成工程と、
- 該セグメント化反応原料液流を、圧力 $P_1$  (MPa) の加圧下且つ加熱温度 $T$  (°C) で加熱することにより、該粒子形成用原料を反応させて、目的生成物粒子を生成させ、該目的生成物粒子を含有する生成物粒子流を形成する粒子生成工程と、
- を有し、
- 該粒子生成工程において、該セグメント化反応原料液流中、加熱温度 $T$  (°C) で加熱された該反応原料液の体積 $V_c$  (mL) に対する、加熱温度 $T$  (°C) で加熱された該セグメント化用ガスの体積 $V_d$  (mL) の比 ( $V_d/V_c$ ) が0.200~7.00であり、
- 且つ、該粒子生成工程における該圧力 $P_1$ が、該加熱温度 $T$ における該溶媒の蒸気圧 $P_2$  (MPa) の2.0倍以上であること、
- を特徴とする粒子の製造方法。
- [請求項2]            前記セグメント流形成工程において、前記反応原料液の体積 $V_a$  (mL) に対する前記セグメント化用ガスの体積 $V_b$  (mL) の比 ( $V_b/V_a$ ) が0.100~3.00となる量で該反応原料液に該セグメント化用ガスを導入することを特徴とする、請求項1記載の粒子の製造方法。
- [請求項3]            前記粒子生成工程における、前記加熱温度 $T$  (°C) で加熱された該反応原料液の体積 $V_c$  (mL) に対する、前記加熱温度 $T$  (°C) で加熱された該セグメント化用ガスの体積 $V_d$  (mL) の比 ( $V_d/V_c$ ) が0.200~3.50であることを特徴とする請求項1又は2に記載の製造方法。

- [請求項4] 前記粒子生成工程における前記圧力 $P_1$ が、前記加熱温度 $T$ における前記溶媒の蒸気圧 $P_2$  (MPa) の3.0倍以上であることを特徴とする請求項1～3いずれか1項記載の粒子の製造方法。
- [請求項5] 前記セグメント流形成工程における、前記反応原料液の体積 $V_a$  (mL) に対する前記セグメント化用ガスの体積 $V_b$  (mL) の比 ( $V_b/V_a$ ) が0.200～1.50であることを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載の粒子の製造方法。
- [請求項6] 前記粒子生成工程において、前記セグメント化反応原料液流の流路の断面の直径が0.10～10.0mmであることを特徴とする請求項1～5いずれか1項記載の粒子の製造方法。
- [請求項7] 前記反応原料液送出工程における前記反応原料液の体積流量が、 $10\mu\text{L}/\text{分}$ ～ $1.0\text{L}/\text{分}$ であることを特徴とする請求項1～6いずれか1項記載の粒子の製造方法。
- [請求項8] 前記目的生成物粒子の粒径が、 $1\sim 100\text{nm}$ であることを特徴とする請求項1～7いずれか1項記載の粒子の製造方法。
- [請求項9] 前記反応原料液が、コア粒子、又はコア/シェル構造の粒子製造における中間体粒子を含有し、前記目的生成物粒子が、コア/シェル構造の粒子であることを特徴とする請求項1～8いずれか1項記載の粒子の製造方法。
- [請求項10] 前記目的生成物粒子が、半導体微小粒子であることを特徴とする請求項1～9いずれか1項記載の粒子の製造方法。
- [請求項11] 前記半導体微小粒子が、In及びPを含有することを特徴とする請求項10記載の粒子の製造方法。
- [請求項12] 前記目的生成物粒子が金属粒子であることを特徴とする請求項1～9いずれか1項記載の粒子の製造方法。
- [請求項13] 前記金属粒子が、ニッケル、銅、銀、パラジウム、白金、及びこれらの金属のうち2種以上からなる合金からなる群より選ばれる1種以上の金属を含むことを特徴とする請求項12記載の粒子の製造方法。

- [請求項14] 前記金属粒子が、ニッケルを含むことを特徴とする請求項13記載の粒子の製造方法。
- [請求項15] 前記生成物粒子流を冷却する冷却工程と、  
前記生成物粒子流からセグメント化用ガスを分離する気液分離工程と、  
該気液分離工程を行い得られる前記目的生成物粒子を含有する目的生成物粒子分散液を回収する回収工程と、  
を更に有することを特徴とする請求項1～14いずれか1項記載の粒子の製造方法。
- [請求項16] 少なくとも、粒子形成用原料と、該粒子形成用原料を溶解する溶媒と、を含有する反応原料液が送出される第一の流路と、  
該第一の流路の下流側に設けられ、該反応原料液にセグメント化用ガスを導入することにより、該反応原料液が該セグメント化用ガスでセグメントに分割されたセグメント化反応原料液流を形成させるセグメント流形成部と、  
該セグメント流形成部の下流側に設けられ、該セグメント化反応原料液流が送出され、該粒子形成用原料を反応させて、目的生成物粒子を生成させ、該目的生成物粒子を含有する生成物粒子流を形成させる第二の流路と、  
該第二の流路の外周側に設けられ、該第二の流路内の該セグメント化反応原料液流を加熱するための加熱部と、  
該第二の流路内の該セグメント化反応原料液流の圧力を調節するための圧力制御部と、を有し、  
該第二の流路を流れる該セグメント化反応原料液流の圧力が $P_1$  (MPa)、該セグメント化反応原料液流の加熱温度が $T$  (°C)、該セグメント化反応原料液流中、該反応原料液の体積 $V_c$  (mL)に対する該セグメント化用ガスの体積 $V_d$  (mL)の比( $V_d/V_c$ )が0.200～7.00、且つ、該圧力 $P_1$ が、該加熱温度 $T$ における該溶

媒の蒸気圧  $P_2$  (MPa) の 2.0 倍以上となるように、該セグメント流形成部、該加熱部及び該圧力制御部により、該セグメント化反応原料液流を形成する該反応原料液と該セグメント化ガスの体積割合、該セグメント化反応原料液流の圧力  $P_1$  及び該セグメント化反応原料液流の加熱温度  $T$  が調節されていること、  
を特徴とする粒子製造装置。

[請求項17] 前記反応原料液に導入される前記セグメント化用ガスの量が、該反応原料液の体積  $V_a$  (mL) に対する該セグメント化用ガスの体積  $V_b$  (mL) の比 ( $V_b/V_a$ ) で 0.100~3.00 であることを特徴とする請求項 16 記載の粒子製造装置。

[請求項18] 前記反応原料液の体積  $V_c$  (mL) に対する、前記セグメント化用ガスの体積  $V_d$  (mL) の比 ( $V_d/V_c$ ) が 0.200~3.50 であることを特徴とする請求項 16 又は 17 に記載の粒子製造装置。

[請求項19] 前記圧力  $P_1$  が、前記加熱温度  $T$  における前記溶媒の蒸気圧  $P_2$  (MPa) の 3.0 倍以上であることを特徴とする請求項 16~18 いずれか 1 項記載の粒子製造装置。

[請求項20] 前記反応原料液の体積  $V_a$  (mL) に対する前記セグメント化用ガスの体積  $V_b$  (mL) の比 ( $V_b/V_a$ ) が 0.200~1.50 であることを特徴とする請求項 16~19 いずれか 1 項記載の粒子製造装置。

[請求項21] 前記第二の流路が、断面が円形の管であり、該第二の流路の断面の直径が、0.10~10.0 mm であり、前記加熱部により加熱される該第二の流路の長さが 0.10~500 m であることを特徴とする請求項 16~20 いずれか 1 項記載の粒子製造装置。

[請求項22] 前記圧力制御部が、圧力弁を有することを特徴とする請求項 16~21 いずれか 1 項記載の粒子製造装置。

[請求項23] 前記第二の流路の下流側に設けられ、前記生成物粒子流が流れる第三の流路と、

該第三の流路の外周側に設けられ、該第三の流路内を流れる生成物粒子流を冷却する冷却部と、

該第三の流路の下流側に設けられ、該生成物粒子流からセグメント化用ガスを気液分離により分離する気液分離部と、

前記目的生成物粒子を含有する目的生成物分散液を回収する回収部と、

を更に有することを特徴とする請求項16～22いずれか1項記載の粒子製造装置。

[請求項24] 前記粒子製造装置が、1～100nmの粒子製造用であることを特徴とする請求項16～23いずれか1項記載の粒子製造装置。

[請求項25] 前記粒子製造装置が、半導体微小粒子製造用であることを特徴とする請求項16～24いずれか1項記載の粒子製造装置。

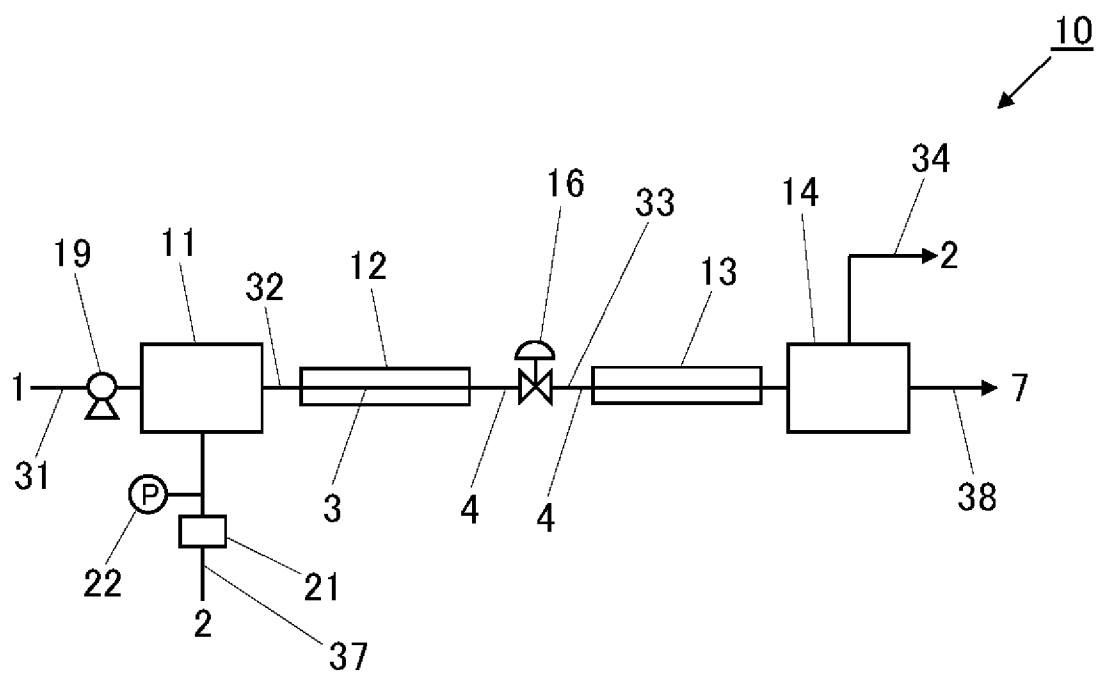
[請求項26] 前記粒子製造装置が、In及びPを含有する半導体微小粒子製造用であることを特徴とする請求項25記載の粒子製造装置。

[請求項27] 前記粒子製造装置が、金属粒子製造用であることを特徴とする請求項16～24いずれか1項記載の粒子製造装置。

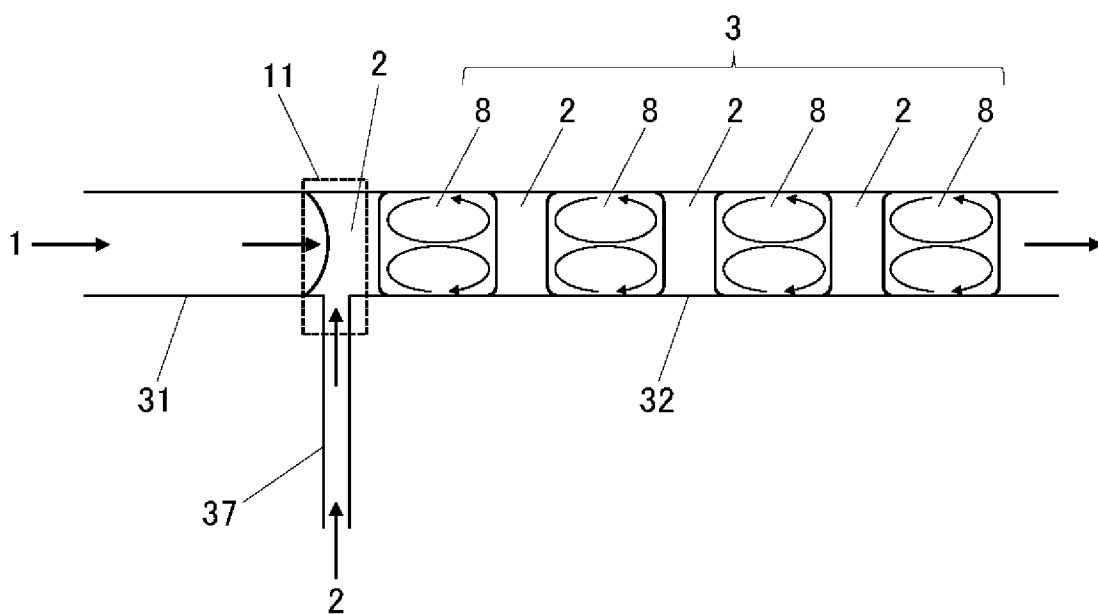
[請求項28] 前記粒子製造装置が、ニッケル、銅、銀、パラジウム、白金、及びこれらの金属のうち2種以上からなる合金からなる群より選ばれる1種以上の金属を含む金属粒子の製造用であることを特徴とする請求項27記載の粒子製造装置。

[請求項29] 前記粒子製造装置が、ニッケル粒子製造用であることを特徴とする請求項28記載の粒子製造装置。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/007752

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 B22F 9/24 (2006.01) i; B82Y 40/00 (2011.01) i; B01J 19/00 (2006.01) i  
 FI: B01J19/00 N; B22F9/24 Z; B82Y40/00  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 B22F9/24; B82Y40/00; B01J19/00; b01J2/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/194802 A1 (SHOEI CHEMICAL INC.) 08.12.2016 (2016-12-08)	1-29
A	WO 2017/014313 A1 (SHOEI CHEMICAL INC.) 26.01.2017 (2017-01-26)	1-29
A	WO 2017/014314 A1 (SHOEI CHEMICAL INC.) 26.01.2017 (2017-01-26)	1-29
A	JP 2010-510056 A (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH) 02.04.2010 (2010-04-02)	1-29
A	US 6458335 B1 (CALCITECH LTD.,) 01.10.2002 (2002-10-01)	1-29
A	US 2015/0182936 A1 (STATE OF OREGON ACTING BY AND THROUGH THE STATE BOARD OF HIGHER EDUCATION ON BEHALF OF OSU) 02.07.2015 (2015-07-02)	1-29

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"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)	"&" document member of the same patent family
"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 06 April 2020 (06.04.2020)	Date of mailing of the international search report 14 April 2020 (14.04.2020)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/007752

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2016/194802 A1	08 Dec. 2016	US 2018/0161748 A1 TW 201707784 A	
WO 2017/014313 A1	26 Jan. 2017	US 2018/0371638 A1 EP 3326976 A1 CN 107949542 A KR 10-2018-0033207 A TW 201708633 A CN 107949539 A KR 10-2018-0035213 A	
WO 2017/014314 A1	26 Jan. 2017	US 2019/0032241 A1 EP 3326976 A1 CN 107949539 A KR 10-2018-0035213 A TW 201708633 A CN 107949542 A KR 10-2018-0033207 A	
JP 2010-510056 A	02 Apr. 2010	US 2009/0295005 A1 EP 2106464 A1 DE 102006055218 A1 KR 10-2009-0082288 A CA 2669883 A1 CN 101589181 A IL 198733 A TW 200839042 A	
US 6458335 B1	01 Oct. 2002	WO 1998/002237 A1 EP 912238 A1 DE 69707288 T2 AU 4114397 A AT 206633 T	
US 2015/0182936 A1	02 Jul. 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B22F 9/24(2006.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; B01J 19/00(2006.01)i FI: B01J19/00 N; B22F9/24 Z; B82Y40/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B22F9/24; B82Y40/00; B01J19/00; b01J2/00 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
A	WO 2016/194802 A1 (昭栄化学工業株式会社) 08.12.2016 (2016-12-08)	1-29
A	WO 2017/014313 A1 (昭栄化学工業株式会社) 26.01.2017 (2017-01-26)	1-29
A	WO 2017/014314 A1 (昭栄化学工業株式会社) 26.01.2017 (2017-01-26)	1-29
A	JP 2010-510056 A (バイエル・テクノロジー・サービシズ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング) 02.04.2010 (2010-04-02)	1-29
A	US 6458335 B1 (CALCITECH LTD.,) 01.10.2002 (2002-10-01)	1-29
A	US 2015/0182936 A1 (STATE OF OREGON ACTING BY AND THROUGH THE STATE BOARD OF HIGHER EDUCATION ON BEHALF OF OSU) 02.07.2015 (2015-07-02)	1-29
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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	“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抵触するものではなく、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	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
06.04.2020	14.04.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  松井 一泰 4Q 5805  電話番号 03-3581-1101 内線 3421	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/007752

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/194802	A1	08.12.2016	US	2018/0161748	A1	
				TW	201707784	A	
-----							
WO	2017/014313	A1	26.01.2017	US	2018/0371638	A1	
				EP	3326976	A1	
				CN	107949542	A	
				KR	10-2018-0033207	A	
				TW	201708633	A	
				CN	107949539	A	
				KR	10-2018-0035213	A	
-----							
WO	2017/014314	A1	26.01.2017	US	2019/0032241	A1	
				EP	3326976	A1	
				CN	107949539	A	
				KR	10-2018-0035213	A	
				TW	201708633	A	
				CN	107949542	A	
				KR	10-2018-0033207	A	
-----							
JP	2010-510056	A	02.04.2010	US	2009/0295005	A1	
				EP	2106464	A1	
				DE	102006055218	A1	
				KR	10-2009-0082288	A	
				CA	2669883	A1	
				CN	101589181	A	
				IL	198733	A	
				TW	200839042	A	
-----							
US	6458335	B1	01.10.2002	WO	1998/002237	A1	
				EP	912238	A1	
				DE	69707288	T2	
				AU	4114397	A	
				AT	206633	T	
-----							
US	2015/0182936	A1	02.07.2015	(ファミリーなし)			
-----							