

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-226916

(P2017-226916A)

(43) 公開日 平成29年12月28日(2017.12.28)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)		
B 2 2 F	9/24	(2006.01)	B 2 2 F	9/24	Z	4 G 0 7 5
B 0 1 J	19/12	(2006.01)	B 0 1 J	19/12	A	4 K 0 1 7
			B 0 1 J	19/12	H	

審査請求 未請求 請求項の数 35 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2017-119498 (P2017-119498)	(71) 出願人	591020423 株式会社新光化学工業所 埼玉県越谷市大字増森1544番地19
(22) 出願日	平成29年6月19日 (2017.6.19)	(72) 発明者	渡辺 健一 埼玉県越谷市大字増森1544-19 株式会社 新光化学工業所内
(31) 優先権主張番号	特願2016-121771 (P2016-121771)	(72) 発明者	甲田 秀和 埼玉県越谷市大字増森1544-19 株式会社 新光化学工業所内
(32) 優先日	平成28年6月20日 (2016.6.20)	(72) 発明者	山下 史郎 埼玉県越谷市大字増森1544-19 株式会社 新光化学工業所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	国上 溥 埼玉県越谷市大字増森1544-19 株式会社 新光化学工業所内

最終頁に続く

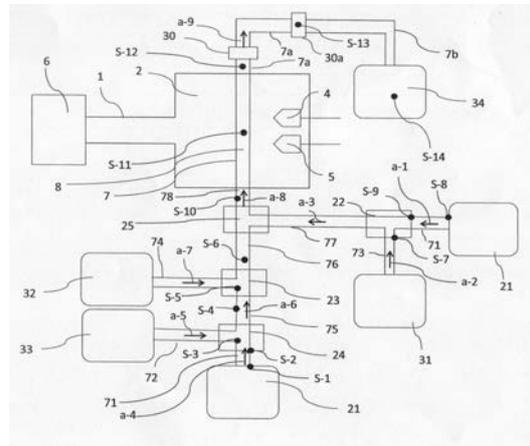
(54) 【発明の名称】 微粒子の製造方法及び製造装置ならびに微粒子

(57) 【要約】

【課題】金属微粒子の原料液を含む液と前記液の還元剤を含む液を混合させて反応液を作り、反応管に流通させ、マイクロ波を照射して反応液を還元に適した温度にして還元反応を進行させると、反応管内壁に金属析出物が付着して、反応液のマイクロ波の吸収を阻害し、製品品質のバラツキを大きくしたり、連続自動あるいは半自動製造を妨げたり、製造コストの高騰を招いたりするなど、微粒子の良質な連続合成を阻害するという解決を迫られる課題があった。

【解決手段】金属塩と還元剤を含む反応液に不活性ガスや反応性ガスなどを挿入して混相流をつくって流通させ、課題を解決した。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

反応管に、少なくとも金属ナノ粒子の原料塩を含む第 1 の液と、前記原料塩の還元剤を含む第 2 の液とを混合させた反応液を流通させて、金属ナノ粒子を合成する工程を有する金属ナノ粒子の製造方法において、前記製造方法は、金属ナノ粒子の合成工程の少なくとも一部に反応状況判断手段と分級手段の少なくとも一方を用意する工程を有しており、少なくとも 1 つの還元工程において、前記反応液に気体と液体の混相流を用いる金属ナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】

少なくとも一部がマイクロ波照射場に配置された反応管少なくとも一部に、少なくとも金属微粒子の原料塩を含む第 1 の液及び / 又は少なくとも前記原料塩の還元剤を含む第 2 の液と気体を混合させた混相流としての反応液を流通させる工程と、前記反応液にマイクロ波を照射して、前記反応液を加熱する工程と、前記反応管の少なくとも一部に、第 1 の液、第 2 の液および前記反応液の少なくとも 1 つを流通させて、金属微粒子の還元作用を制御し、金属微粒子を合成する工程と、必要箇所に、微粒子の反応状況判断手段、粒径観測手段、粒径分布観測手段、成分観測手段、限外ろ過などの粒径選択や分別手段、分級手段、分流手段、加温や冷却等を含む温度調節手段などの少なくとも 1 つを設ける工程と、複数の工程を取捨選択して制御する手段を設ける工程を有する金属微粒子の製造方法。

10

20

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の金属微粒子の製造方法において、気体が不活性ガスである金属微粒子の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の金属微粒子の製造方法において、気体が水素ガスと他の反応性ガスのうちの少なくとも一方である金属微粒子の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射場が 1 箇所以上である金属微粒子の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液が受けるマイクロ波照射が 2 回以上である金属微粒子の製造方法。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液が受けるマイクロ波照射のマイクロ波周波数が 2 種類以上である金属微粒子の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液が受けるマイクロ波照射の時間が 2 種類以上である金属微粒子の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射工程において反応液が受けるマイクロ波照射場における反応液の送液速度が 2 通り以上である金属微粒子の製造方法。

40

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液が受けるマイクロ波照射場における反応管の内径が 2 通り以上である金属微粒子の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液が受けるマイクロ波照射場における少なくとも 1 つの反応管の一部の流路が 2 通り以上である金属微粒子の製造方法。

【請求項 12】

50

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射場内の温度の低下幅は 1 5 ° C 以内である金属微粒子の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射場内の前記温度の低下幅は 1 0 ° C 以内である金属微粒子の製造方法。

【請求項 1 4】

請求項 2 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、気体の反応液への挿入量が、マイクロ波照射場における反応管の平均内径を $2r$ (mm) とした場合、 $0.2 \times r^2$ (リットル) / 分以上 $8 \times r^2$ (リットル) / 分以下である金属微粒子の製造方法。

10

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液に挿入した気体の反応管内における線速度が 2 m / 秒 以上である金属微粒子の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液に挿入した不活性ガスの反応管内における線速度が 5 m / 秒 以上である金属微粒子の製造方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法であって、製造装置内の、第 1 の液、第 2 の液、気体、及び反応液の各流路又はその近傍の所定箇所の少なくとも一部に配置され、温度、流量、液に関する反応進行情報、及び粒径に関する情報の少なくとも 1 つを検出するセンサーからの出力を所定の制御系にフィードバックする工程と、センサーからの情報を利用して制御を行う工程を有する金属微粒子の製造方法。

20

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法であって、製造装置内の反応液の流路もしくは分路における金属微粒子の粒径を測定する工程を有する金属微粒子の製造方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波のシングルモードを用いる金属微粒子の製造方法。

30

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波のマルチモードを用いる金属微粒子の製造方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 2 0 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射場に設置した 2 本以上の反応管に、気体と液体の混相流を連続的に流通させて、金属ナノ粒子を合成する工程を有する金属微粒子の製造方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、第一工程である金属塩の形成及び / 又は脱水の工程と金属塩の還元反応の第二工程を連続的に行う金属微粒子の製造方法。

40

【請求項 2 3】

請求項 1 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射場に設置した複数の反応管の間に保温槽を設けて、金属塩の形成及び / 又は脱水を進行させる金属微粒子の製造方法。

【請求項 2 4】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、内径 8 mm 以下の反応管を用いることを特徴とする金属微粒子の製造方法。

【請求項 2 5】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、複数の反応管

50

を束ねてマイクロ波キャビティまたは導波管内のマイクロ波電磁場に挿入することにより生産性を増大させることを特徴とする金属微粒子の製造方法。

【請求項 26】

フロー型マイクロ波加熱プロセスにおける金属微粒子の製造方法において、少なくともマイクロ波照射部分の内管とその外側を覆う外管で構成される二重管であって、その内管に液体が滲出することができる細孔があることを特徴とする反応管を用いる方法であり、製造時には、反応管内管内に原料液を流通させ、反応管内管と外管の間の領域には保護溶媒を加圧して流通させ、二重管の内管の外側から内側へ細孔を通して保護溶媒を滲出させることで、反応管内管内壁が常に保護溶媒で覆われている状態で、反応管内管内を流通する原料液をマイクロ波加熱することを特徴とする金属微粒子の製造方法。

10

【請求項 27】

請求項 26 における金属微粒子の製造方法において、保護溶媒を冷却して送液することを特徴とする金属微粒子の製造方法。

【請求項 28】

フロー型マイクロ波加熱プロセスにおける金属微粒子の製造方法において、原料液より比重が大きい保護溶媒と原料液より比重が小さい保護溶媒の 2 種類の保護溶媒を原料液と混合して反応管内を流通させてマイクロ波加熱することを特徴とする金属微粒子の製造方法。

【請求項 29】

請求項 28 における金属微粒子の製造方法において、反応管を重力方向と水平方向の間の方向に傾け、重力を利用して原料液と 2 種の保護溶媒を流通させることを特徴とする金属微粒子の製造方法。

20

【請求項 30】

請求項 29 における金属微粒子の製造方法において、原料液と 2 種類の保護溶媒とともに不活性ガスを同一の反応管内に流通させることを特徴とする金属微粒子製造方法。

【請求項 31】

請求項 28 ~ 30 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、原料液が 2 種類の保護溶媒に被覆されることにより、反応管内壁と接触しない配置を取りながら反応管内を流通していくことを特徴とする金属微粒子の製造方法。

【請求項 32】

請求項 28 ~ 31 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、原料液または保護溶媒に HLB (Hydrophilic Lipophylic Balance) 値が 3 から 8 の添加剤を含むことを特徴とする金属微粒子の製造方法。

30

【請求項 33】

請求項 1 ~ 32 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法を用いて金属微粒子を製造する金属微粒子の製造装置。

【請求項 34】

請求項 1 ~ 32 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法を用いて製造された金属微粒子コロイド。

【請求項 35】

請求項 1 ~ 32 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法を用いて製造された金属微粒子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ粒子の如き微粒子の製造方法及び製造装置ならびにそれによって製造した微粒子に関する。さらに具体的には、ナノ粒子を主とする微粒子の成分を含む原料溶液を、その還元剤を含む溶液と共に反応液として反応管中を流通させ、前記反応管の少なくとも一部にマイクロ波を照射して、反応液の温度を設定温度に短時間で導き、前記原料溶液の還元反応を進行させるにあたり、反応管中の原料溶液の少なくとも一部に不活性ガス

50

や水素の如き反応性ガスを導入して、前記反応管の管壁に析出物が析出・付着するのを抑制し、目的とする微粒子を製造する方法及び製造装置ならびにそれによって製造したナノ粒子に関する。なお、本発明に記載する微粒子とは、粒径が100nm(ナノメートル)以下のいわゆるナノ粒子を主とする微粒子に適用できるが、これに限らず、ナノ粒子に関連してできた微粒子にも適用できる。以下の説明では、ナノ粒子と称する場合、粒径が100nm以下の粒子だけを意味する場合と200nm以下の微粒子や300nm以下の微粒子を意味する場合がある。

【背景技術】

【0002】

近年、粒径が200nm以下のナノ粒子の研究・開発が盛んに行われ、多くの提案がなされている。例えば、金属ナノ粒子の原材料としての金属塩を溶解した溶液と前記金属塩の還元剤を含む溶液とを混合させた反応液を反応管の中に流通させ、その反応管の少なくとも一部にマイクロ波を照射して、反応管の中の反応液を還元反応に適した所定の温度まで加熱し、もって、金属塩を還元し、金属ナノ粒子を連続的に製造しようとする試みがその一例である。

10

【0003】

例えば、金属塩としての硝酸銀とその還元剤を含む反応液をガラスや樹脂製の反応管の中に流通させ、反応液にマイクロ波を照射して加熱し、反応液の温度を還元反応に適した温度まで上昇させて、硝酸銀の還元反応を行わせ、銀ナノ粒子を得ることが提案されている。しかし、前記硝酸銀の還元を続けようとする、比較的短時間で反応管の内壁に銀が析出して付着してしまう。内壁に付着した銀はマイクロ波を反射するので、反応液にマイクロ波が吸収されず、反応液の温度が急激に低下してしまう。その結果、生成物の中に還元未反応の硝酸銀が多く混入してしまい、銀ナノ粒子の収率が低くなるという問題があった。そのほか、良質の銀ナノ粒子を製造することができなくなるなどの重大な問題があった。

20

【0004】

ところが、反応管へのマイクロ波照射を利用して金属ナノ粒子の量産を試みる例がまだ多くないためか、前記の問題を論じた特許文献は見当たらない。

【0005】

特許文献1には、カプリン酸貴金属塩等を還元性溶媒である炭素数4~8の一価アルコールで還元するとき、市販の電子レンジ等で反応液にマイクロ波をかけて加熱し、銀、金、白金などの貴金属ナノ粒子を製造することが記載されている。また、特許文献2には、脂肪酸銅塩を炭素数1~40の炭化水素基を有する還元性溶媒で還元するときマイクロ波を照射して反応液を加熱し、銅ナノ粒子を製造することが記載されている。特許文献1と2には前記反応液を入れて流通させる反応管に相当する記載がなく、特許文献1と2はバッチ処理を開示していると思われる。

30

【0006】

特許文献3と4にはマイクロ波キャピティー中を流している反応管の中に金属塩と分散剤と還元剤を含む反応液を流し、マイクロ波を反応液に照射して反応液を加熱しながら、金属ナノ粒子を連続的に製造することが記載されている。しかし、反応管内壁への金属の析出に関しては記載がない。

40

【0007】

この他、多くの特許文献には、反応液にマイクロ波を照射することにより、反応液の均一で立ち上がりの速い温度上昇をもたらす効果が期待され、還元反応を効果的に進めることができると記載されている。そして、製造されるナノ粒子の粒径のバラツキが少なくなること、反応時間が短くなること、製造コストを低減できることなどが期待できると記載されている。

【0008】

発明者らの実験では、金属塩と還元剤と分散剤を含む反応液を反応管に流し、マイクロ波照射による加熱の下で還元反応を促進させ、金属ナノ粒子を製造するとき、金属層が

50

反応管の内壁に付着することが確認されている。特に、銀ナノ粒子の場合、そのレベルは深刻である。金属ナノ粒子の析出が反応管の壁面に生じると、反応管の壁面に生じた析出層がマイクロ波を反射する。その結果、発振器に損傷が生じたり、反応液の均一性の高い加熱ができなくなったり、加熱の効果が全く生じなくなるなどの問題を生じることが確認されている。

【0009】

また、本発明者らの実験では、反応管に反応液を流しながら金属ナノ粒子を連続的に製造する場合に、前記のマイクロ波による加熱効果に問題が生じることが確認されている。金属ナノ粒子の製造品質の著しい悪化を招いたり、反応管を取り替えなければならなくなったり、製造コストの上昇を招いたりするなど、大きな問題が生じることが確認されている。マイクロ波照射の利点が大きく損なわれてしまうという問題を生じることが確認されている。

10

【0010】

しかし、マイクロ波を照射しながらナノ粒子を製造する場合に発生する前記問題の解決を図ろうとする提案は見あたらない。バッチ処理で反応液にマイクロ波を照射して反応液中の金属塩の還元反応を行わせるときに、容器の内壁に金属析出物が付着し、容器を破損させてしまうなどの問題が生じること、及びそれを解決する方法が特許文献5に記載されている。

【0011】

特許文献5には、金属酸化物や金属水酸化物を有機溶媒で溶解した反応液をガラス容器内で還元し、金属ナノ粒子を生成することが開示されている。また、マイクロ波を用いて反応液の温度を高め、一定時間還元反応を続けると、金属微粒子が容器の内壁面に付着することが開示されている。また、その付着物がマイクロ波を吸収して加熱され、容器が局部的に高温になり、ガラスが破損する危険性が指摘されている。

20

【0012】

これを解決するため、特許文献5では、1L(1リットル)のセパブル容器に、マイクロ波を吸収し易い有機溶媒とマイクロ波を吸収し難い有機溶媒の混合溶媒を入れ、この混合溶媒に金属酸化物または金属水酸化物と金属元素に対して等モル量以下の有機修飾剤を添加し、得られた溶液に還元剤を加え、得られた反応液をマイクロ波で加熱して金属ナノ粒子を製造することが記載されている。マイクロ波を吸収し易い有機溶媒とマイクロ波を吸収し難い有機溶媒の混合溶媒を用いることの一つとして、マイクロ波を容器の外側から反応液に照射したときに、容器の壁面に近いところでマイクロ波が吸収されてしまうことに対する緩和策をあげている。金属塩の種類、マイクロ波を吸収しやすい溶媒、マイクロ波を吸収しにくい溶媒、有機修飾剤などには、多くの種類が提案されている。

30

【0013】

特許文献5では、さらに、反応容器の金属微粒子が析出して付着しない部分にはマイクロ波透過材料を用い、反応容器の金属微粒子が析出して付着する部分にはマイクロ波遮蔽部材を配置することが記載されている。

【0014】

本発明者らの実験によれば、一部がマイクロ波照射場を通るフッ素樹脂製の管状反応管に反応液を流通させ、反応液にマイクロ波を照射し、金属ナノ粒子を還元し、もって、金属ナノ粒子を製造しようとする場合、特許文献5も含めた従来の方法では、反応管の内壁に析出物が付着することは避けられないことが判明した。また、極めて深刻な問題があることも判明した。

40

【0015】

例えば、内径が2mmであり、外径が3mmであり、円筒型のマイクロ波キャビティーに入れる部分の長さが100mmであるフッ素樹脂製反応管に反応液を流通させる。また、この反応管に周波数2.4~2.5GHzのTM₀₁₀モードのマイクロ波を照射し、銅ナノ粒子や銀ナノ粒子などを生成する。このような場合に、特許文献5に開示されている方法を用いることができないことは自明である。

50

【0016】

マイクロ波キャビティー中を通っている反応管の中に、金属塩と還元剤と合成される金属ナノ粒子の分散剤を含む反応液を流し、マイクロ波を照射して反応液を加熱しながら金属ナノ粒子を連続製造する場合、たとえば金属塩を銀塩にした場合、反応管内壁への銀析出物が生じる。また、それによるマイクロ波の反射が起こる。その結果、マイクロ波が反応液に到達せず、還元に適温になっていた反応液の温度を還元に適温に低下させてしまい、生成物の中に還元未反応の金属塩が混入してしまい、ナノ粒子の収率が低くなる。

【0017】

前記のように、反応管に、銀塩を溶解させた溶液と銀ナノ粒子の分散剤と前記銀塩の還元剤を含む反応液を流通させ、反応液にマイクロ波を照射して反応液の温度を還元適温まで高めて、還元反応を行わせると、銀析出物が反応管内壁に付着しはじめ、種々の問題が発生する。

10

【0018】

すなわち、反応管内壁に付着した銀析出物により、反応管の外部から反応管に照射しているマイクロ波が反射され、還元に適温になっていた反応液の温度を還元に適温に低下させてしまう。また、未反応の溶液が所定量以上に混入し、製造予定の銀ナノ粒子の品質を低下させてしまう。金属ナノ粒子の製造に大きな障害が生じる。

【0019】

反応管に反応液を流通させて微粒子を合成しようとする場合、生産性を向上させようとして原料を高濃度化すると生産物の微粒子凝集体が流路を塞いでしまうという問題がある。とりわけ、金属ナノ粒子は表面エネルギーが大きく、ファンデルワールス力も強いいため、溶媒や分散剤に特別な工夫をしないとすぐに凝集が生じてしまう。金属の原料塩の種類によっては、金属陽イオンと対になる陰イオンが高濃度においては金属ナノ粒子を塩析させる効果もありさらに困難が深まる。また、反応管を垂直に立て、重力と逆方向に反応液を送液する場合は、比重が大きく見かけの粒子径の大きい金属粒子の凝集体が重力方向に沈降する力がはたらき、反応管流路が閉塞してしまうおそれはさらに増してしまう。

20

【0020】

このような現象は製造しようとする金属の種類によってもかなり異なるが、銀以外の金属でも注意を要する、解決すべき課題である。例えば、銅やニッケルでも上記現象が起こることが確認されている。

30

【0021】

種々の金属ナノ粒子の連続的な合成が公開特許によって提案され始めており、その合成・精製方法については、生産性、簡便さ、低コスト、スケールアップなどの可能性が開示されている。しかし、実際に前記の問題を解決しようとする提案がなされていない。

【0022】

ナノ粒子の合成が提唱されて以来かなり長い年月がたっているが、不明なこと、製品化のために解決しなければならないことはまだ多く残されている。ナノ粒子の粒径と物性の関係がその一例と言える。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0023】

【特許文献1】特開2004-353038号公報

【特許文献2】特開2007-056321号公報

【特許文献3】特開2011-162837号公報

【特許文献4】特開2013-019025号公報

【特許文献5】特開2011-012290号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

50

本発明は前記の事情に鑑みなされたもので、本発明の解決すべき課題の一つは、反応管に流通させる反応液にマイクロ波を照射して還元反応を促進し、ナノ粒子を連続的に製造する工程において、反応管内壁に析出物が付着するのを大幅に低減させる金属ナノ粒子の連続的な製造方法及び製造装置を提供することにある。

【0025】

本発明の解決すべき課題の一つは、前記方法によって製造したナノ粒子および/またはナノ粒子を含むコロイドを提供することにある。

【0026】

本発明の解決すべき課題の一つは、反応液を流通させる反応管の内壁に付着する析出物による反応液の流通障害を軽減することにある。

10

【0027】

本発明の解決すべき課題の一つは、コアシェル型ナノ粒子も含めて、製造コストが安いナノ粒子を提供することにある。本発明の解決すべき課題の一つは、酸化しやすいナノ粒子の不要な酸化を軽減することにある。

【0028】

本発明の解決すべき課題の一つは、自動化や半自動化が可能な金属ナノ粒子の製造装置を提供することにある。

【0029】

本発明の解決すべき課題の一つは、前記の金属ナノ粒子の連続的な製造方法あるいは製造装置を用いて金属ナノ粒子を安価に提供することにある。

20

【0030】

本発明の解決すべき課題の一つは、マイクロ波照射工程で、ナノ粒子の原料塩を含む反応液に水素その他の気体を導入し、ナノ粒子の性質を制御することにある。

【課題を解決するための手段】

【0031】

課題を解決するために成された本発明の実施の形態例としての第1の発明(以下、発明1という)は、反応管に、少なくとも金属ナノ粒子の原料塩を含む第1の液と、前記原料塩の還元剤を含む第2の液とを混合させた反応液を流通させて、金属ナノ粒子を合成する工程を有する金属ナノ粒子の製造方法において、前記製造方法は、金属ナノ粒子の合成工程の少なくとも一部に反応状況判断手段と分級手段の少なくとも一方を用意する工程を有しており、少なくとも1つの還元工程において、前記反応液に気体と液体の混相流を用いる金属ナノ粒子の製造方法である。

30

【0032】

課題を解決するために成された本発明の実施の形態例としての第2の発明(以下、発明2という)は、少なくとも一部がマイクロ波照射場に配置された反応管少なくとも一部に、少なくとも金属微粒子の原料塩を含む第1の液及び/又は少なくとも前記原料塩の還元剤を含む第2の液と気体を混合させた混相流としての反応液を流通させる工程と、前記反応液にマイクロ波を照射して、前記反応液を加熱する工程と、前記反応管の少なくとも一部に、第1の液、第2の液および前記反応液の少なくとも1つを流通させて、金属微粒子の還元作用を制御し、金属微粒子を合成する工程と、必要箇所に、微粒子の反応状況判断手段、粒径観測手段、粒径分布観測手段、成分観測手段、限外ろ過などの粒径選択や分別手段、分級手段、分流手段、加温や冷却等を含む温度調節手段などの少なくとも1つを設ける工程と、複数の工程を取捨選択して制御する手段を設ける工程を有する金属微粒子の製造方法である。

40

【0033】

発明1, 2を展開して成された本発明の実施の形態例としての第3の発明(以下、発明3という)は、請求項1または2に記載の金属微粒子の製造方法において、気体が不活性ガスである金属微粒子の製造方法である。

【0034】

50

発明 1, 2 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 4 の発明（以下、発明 4 という）は、請求項 1 または 2 に記載の金属微粒子の製造方法において、気体が水素ガスと他の反応性ガスのうちの少なくとも一方である金属微粒子の製造方法である。

【0035】

発明 2 ~ 4 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 5 の発明（以下、発明 5 という）は、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射場が 1 箇所以上である金属微粒子の製造方法である。

【0036】

発明 2 ~ 5 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 6 の発明（以下、発明 6 という）は、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液が受けるマイクロ波照射が 2 回以上である金属微粒子の製造方法である。

10

【0037】

発明 2 ~ 6 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 7 の発明（以下、発明 7 という）は、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液が受けるマイクロ波照射のマイクロ波周波が 2 種類以上である金属微粒子の製造方法である。

【0038】

発明 2 ~ 7 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 8 の発明（以下、発明 8 という）は、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液が受けるマイクロ波照射の時間が 2 種類以上である金属微粒子の製造方法である。

20

【0039】

発明 2 ~ 8 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 9 の発明（以下、発明 9 という）は、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射工程において反応液が受けるマイクロ波照射場における反応液の送液速度が 2 通り以上である金属微粒子の製造方法である。

【0040】

発明 2 ~ 9 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 10 の発明（以下、発明 10 という）は、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液が受けるマイクロ波照射場における反応管の内径が 2 通り以上である金属微粒子の製造方法である。

30

【0041】

発明 2 ~ 10 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 11 の発明（以下、発明 11 という）は、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液が受けるマイクロ波照射場における少なくとも 1 つの反応管の一部の流路が 2 通り以上である金属微粒子の製造方法である。

【0042】

発明 2 ~ 11 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 12 の発明（以下、発明 12 という）は、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射場内の温度の低下幅は 15 °C 以内である金属微粒子の製造方法である。

40

【0043】

発明 12 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 13 の発明（以下、発明 13 という）は、請求項 12 に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射場内の前記温度の低下幅は 10 °C 以内である金属微粒子の製造方法である。

【0044】

発明 2 ~ 13 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 14 の発明（以下、発明 14 という）は、請求項 2 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、気体の反応液への挿入量が、マイクロ波照射場における反応管の平均内径を $2r$ (mm) とした場合、 $0.2 \times r^2$ (リットル) / 分以上 $8 \times r^2$ (リットル) / 分以下である金属微粒子の製造方法である。

50

【 0 0 4 5 】

発明 2 ~ 1 4 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 1 5 の発明（以下、発明 1 5 という）は、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液に挿入した気体の反応管内における線速度が 2 m / 秒以上である金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 4 6 】

反応管の内径を 6 mm にした場合、気体の挿入量を 3 4 L / 分以上にすることが好ましいことがわかった。

【 0 0 4 7 】

発明 1 5 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 1 6 の発明（以下、発明 1 6 という）は、請求項 1 5 に記載の金属微粒子の製造方法において、反応液に挿入した不活性ガスの反応管内における線速度が 2 m / 秒以上である金属微粒子の製造方法である。

10

【 0 0 4 8 】

発明 1 ~ 1 6 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 1 7 の発明（以下、発明 1 7 という）は、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法であって、製造装置内の、第 1 の液、第 2 の液、気体、及び反応液の各流路又はその近傍の所定箇所の少なくとも一部に配置され、温度、流量、液に関する反応進行情報、及び粒径に関する情報の少なくとも 1 つを検出するセンサーからの出力を所定の制御系にフィードバックする工程と、センサーからの情報を利用して制御を行う工程を有する金属微粒子の製造方法である。

20

【 0 0 4 9 】

発明 1 ~ 1 7 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 1 8 の発明（以下、発明 1 8 という）は、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法であって、製造装置内の反応液の流路もしくは分路における金属微粒子の粒径を測定する工程を有する金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 5 0 】

発明 2 ~ 1 8 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 1 9 の発明（以下、発明 1 9 という）は、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波のシングルモードを用いる金属微粒子の製造方法である。

30

【 0 0 5 1 】

発明 2 ~ 1 8 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 2 0 の発明（以下、発明 2 0 という）は、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波のマルチモードを用いる金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 5 2 】

発明 2 ~ 2 0 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 2 1 の発明（以下、発明 2 1 という）は、請求項 1 ~ 2 0 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射場に設置した 2 本以上の反応管に、気体と液体の混相流を連続的に流通させて、金属ナノ粒子を合成する工程を有する金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 5 3 】

発明 2 ~ 2 1 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 2 2 の発明（以下、発明 2 2 という）は、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、第一工程である金属塩の形成及び / 又は脱水の工程と金属塩の還元反応の第二工程を連続的に行う金属微粒子の製造方法である。

40

【 0 0 5 4 】

発明 2 ~ 2 2 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 2 3 の発明（以下、発明 2 3 という）は、請求項 1 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、マイクロ波照射場に設置した複数の反応管の間に保温槽を設けて、金属塩の形成及び / 又は脱水を進行させる金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 5 5 】

50

発明 1 ~ 2 3 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 2 4 の発明（発明 2 1 という）は、請求項 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、内径 8 mm 以下の反応管を用いることを特徴とする金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 5 6 】

発明 1 ~ 2 3 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 2 5 の発明（発明 2 5 という）は、請求項 1 ~ 2 3 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、内径 8 mm 以下の反応管を用いたときに換算した不活性ガスの流量が 2 0 L / 分以下の流量になるように原料液とともに流通させて、重力と逆方向に送液している領域でマイクロ波加熱処理することを特徴とする金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 5 7 】

発明 2 5 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 2 6 の発明（発明 2 5 という）は、請求項 2 5 に記載の金属微粒子の製造方法において、複数の反応管を束ねてマイクロ波キャビティまたは導波管内のマイクロ波電磁場に挿入することにより生産性を増大させることを特徴とする金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 5 8 】

課題を解決するために成された本発明の実施の形態例としての第 2 7 の発明（以下、発明 2 7 という）は、フロー型マイクロ波加熱プロセスにおける金属微粒子の製造方法において、少なくともマイクロ波照射部分の内管とその外側を覆う外管で構成される二重管であって、その内管に液体が滲出することができる細孔があることを特徴とする反応管を用いる方法であり、製造時には、反応管内管内に原料液を流通させ、反応管内管と外管の間の領域には保護溶媒を加圧して流通させ、二重管の内管の外側から内側へ細孔を通して保護溶媒を滲出させることで、反応管内管内壁が常に保護溶媒で覆われている状態で、反応管内管内を流通する原料液をマイクロ波加熱することを特徴とする金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 5 9 】

発明 2 7 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 2 8 の発明（発明 2 8 という）は、請求項 2 7 における金属微粒子の製造方法において、保護溶媒を冷却して送液することを特徴とする金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 6 0 】

課題を解決するために成された本発明の実施の形態例としての第 2 9 の発明（以下、発明 2 9 という）は、フロー型マイクロ波加熱プロセスにおける金属微粒子の製造方法において、原料液より比重が大きい保護溶媒と原料液より比重が小さい保護溶媒の 2 種類の保護溶媒を原料液と混合して反応管内を流通させてマイクロ波加熱することを特徴とする金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 6 1 】

発明 2 9 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 3 0 の発明（発明 3 0 という）は、請求項 2 9 に記載の金属微粒子の製造方法において、反応管を重力方向と水平方向の間の方向に傾け、重力を利用して原料液と 2 種の保護溶媒を流通させることを特徴とする金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 6 2 】

発明 3 0 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 3 1 の発明（発明 3 1 という）は、請求項 3 0 に記載の金属微粒子の製造方法において、原料液と 2 種類の保護溶媒とともに不活性ガスを同一の反応管内に流通させることを特徴とする金属微粒子製造方法である。

【 0 0 6 3 】

発明 2 9 ~ 3 1 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 3 2 の発明（発明 3 2 という）は、請求項 2 9 ~ 3 1 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、原料液が 2 種類の保護溶媒に被覆されることにより、反応管内壁と接触しない配置を取りながら反応管内を流通していくことを特徴とする金属微粒子の製造方法である。

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

発明 29 ~ 32 を展開して成された本発明の実施の形態例としての第 33 の発明（発明 25 という）は、請求項 29 ~ 32 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法において、原料液または保護溶媒に HLB（Hydrophilic Lipophilic Balance）値が 3 から 8 の添加剤を含むことを特徴とする金属微粒子の製造方法である。

【0065】

課題を解決するために成された本発明の実施の形態例としての第 34 の発明（以下、発明 65 という）は、請求項 1 ~ 33 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法を用いて金属微粒子を製造する金属微粒子の製造装置である。

【0066】

課題を解決するために成された本発明の実施の形態例としての第 35 の発明（以下、発明 35 という）は、請求項 1 ~ 34 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法を用いて製造された金属微粒子コロイドである。

【0067】

課題を解決するために成された本発明の実施の形態例としての第 36 の発明（以下、発明 36 という）は、請求項 1 ~ 34 のいずれか 1 項に記載の金属微粒子の製造方法を用いて製造された金属微粒子である。

【発明の効果】

【0068】

本発明では、ナノ粒子の原料塩とナノ粒子の分散剤と原料塩の還元剤を含む反応液を反応管に流通させ、マイクロ波照射場を通過させながら原料塩の還元反応を進行させるとき、反応液を窒素やアルゴン等の不活性ガス等の気体とともにマイクロ波照射場を通過させる。よって、従来のように反応管内壁に析出物の付着を生じ、マイクロ波が反応液を加熱する効果を阻害したり、従来のように、還元反応が未反応の多く含む合成液を製造してしまったり、連続的な製造の中止を余儀なくされるという大問題を大幅に緩和することができる。また、品質がよいナノ粒子を安価に提供できる。

また、1 回目のマイクロ波加熱で反応収率が低い場合に、2 回目、3 回目の加熱により収率を上げる事ができる。更に加熱により金属塩が形成される第一の工程に続いて、金属ナノ粒子を生成する第二の工程を連続的に合成する事ができる。

【0069】

マイクロ波加熱による反応促進の特徴として、（1）もともと速い反応を一瞬で終わらせることで、粒子径が揃っている等、高品質な生産物を合成する（2）バッチ法で数時間かかる遅い反応マイクロ波による効率の良い加熱により連続反応管の対流時間内で終了させる、の 2 つがある。金属ナノ粒子の連続生産においては、金属析出物と凝集による閉塞は、マイクロ波加熱の優れた特性を損なう厄介な問題である。上記の不活性ガスを流通させる方法は（1）については反応が完結する前にマイクロ波加熱領域から原料系を吹き飛ばすことで金属析出物と凝集の問題をいくらか回避しているが、（2）のような反応については対処できていない。どんな反応系にも有効な、より根本的な金属析出物、凝集対策が必要である。

【0070】

K）本発明では、金属析出物と凝集の根本的な解決策として、ドデカン、フッ素系溶媒等のマイクロ波を吸収せず、かつ原料溶液と相分離する溶媒（以下、保護溶媒と呼ぶ）を用いて、反応管の全域において原料液を保護溶媒で被覆することで、高濃度の金属ナノ粒子の連続生産を可能とすることを特徴としている。

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図 1】本発明の実施の形態例に用いたナノ粒子の製造装置の図である。

【図 2】本発明の他の実施の形態例に用いたナノ粒子の製造装置の図である。

【図 3】本発明の実施例としての銅ナノ粒子の合成におけるマイクロ波照射による反応液の温度変化を示す図である。

10

20

30

40

50

【図4】本発明の実施例としての銅ナノ粒子の合成におけるマイクロ波照射でのマイクロ波の反射波強度変化を示す図である。

【図5】比較例としての銅ナノ粒子の合成におけるマイクロ波照射による反応液の温度変化を示す図である。

【図6】比較例としての銅ナノ粒子の合成におけるマイクロ波照射でのマイクロ波の反射波強度変化を示す図である。

【図7】実施例としての銀ナノ粒子の合成におけるマイクロ波照射での反応液の温度変化を示す図である。

【図8】比較例としての銀ナノ粒子の合成におけるマイクロ波照射での反応液の温度変化を示す図である。

【図9】本発明の反応管の例を説明する図である。

【図10】本発明の反応管の例を説明する図である。

【図11】本発明の反応管の例を説明する図である。

【図12】本発明の実施に用いた二重の反応管およびそれに付帯する設備を示す模式図である。

【図13】本発明の実施に用いた2種類の保護溶媒と原料液を傾けた反応管内を流通させる様子を示す模式図である。

【符号の説明】

【0072】

1：マイクロ波導波管

2, 2a：マイクロ波照射場

4：電界モニター

5：温度計

6：マイクロ波発振器・制御器

7, 7a~7n, 7r, 101, 102, 102a, 102b, 102c, 102d, 103, 103a, 103b, 103c, 103d, 103e, 103f、103g：反応管

8：反応液

21, 21a~21c：ガス源

22~25：T字型ジョイント

30：接続部

30a~30e：反応液取出部

31, 32, 33, 33a~33c：液源

34, 34a~34c, x：回収タンク

50, 52, 53, 60, 64, 50a, 52a, 53a, 60a, 64a, 50b, 52b, 53b, 60b, 64b, 50c, 53c, 53c, 60c, 64c：温度曲線

51, 54, 55, 51a, 54a, 55a, 51b, 54b, 55b, 51c, 54c, 55c：マイクロ波の反射波強度曲線、

71, 71a~71c, 72~78, 78a~78c：流路

104：二重の反応管を用いたフロー式マイクロ波連続加熱プロセス

104a：原料液タンクおよびポンプ

104b：保護溶媒タンクおよびポンプ

104c：反応産物回収タンク

104d：反応管外管

104e：細孔を有する反応管内管

104f：反応管内管を流れる原料液

104g：反応管外管を流れる保護溶媒

104h：反応管外管から細孔を通して反応管内管に滲出する反応溶媒

104i：マイクロ波照射部分

105：2種類の保護溶媒を用いるフロー式マイクロ波連続加熱プロセス

10

20

30

40

50

- 105 a : 重力により流れる原料液と2種類の保護溶媒が流れる方向
 105 b : 反応管壁
 105 c : 原料液より比重が小さい保護溶媒
 105 d : 原料液
 105 e : 原料液より比重が大きい保護溶媒
 105 f : 不活性気体が流通する流路
 a - 1 ~ a - 30 : 矢印
 S - 1 ~ S - 14 : センサー

【発明を実施するための形態】

【0073】

10

以下、本発明の実施の形態例を説明する。なお、説明の重複を避けるため、ナノ粒子の製造装置の説明で製造方法の説明やナノ粒子の説明を兼ねることもあり、その逆の場合もある。また、本発明の実施の形態の説明に用いる各図は、本発明の例の説明の都合上、特に断らずに部分的に拡大率を変えて図示する場合もあり、必ずしも実施例などの実物や記述と相似形でない場合もある。また、各図において、同様な構成成分については同一の符号を付けて示し、説明の重複を避けることもある。

【0074】

20

本発明に関する前記の説明も含めて、本願では、反応液への気体の導入および/又は反応液へのマイクロ波の照射による金属塩の加熱を中心に説明しているが、気体の導入および/又はマイクロ波の利用はこれに狭く限定されるものではない。また、連続的な製造方法という記載は、金属塩を含む反応液を反応管中に流通させて、反応管内壁への析出物付着を抑制しながら、一定時間反応液の処理を行わせることを意味する。したがって、長時間反応を連続して行うことが可能であるが、一定量のナノ粒子の製造を行ったら製造を中止することも含んでいる。さらに、ナノ粒子の原料を含む反応液に、気体の導入および/またはマイクロ波照射を行って、ナノ粒子の物性を変えることも本発明の範囲である。

【0075】

30

まず、銀鏡現象として広く知られている硝酸銀の還元作用を行った。硝酸銀溶液を液X1としてプランジャーポンプで4.55ml/分の速度でT字型ジョイントの第1のパイプに送液し、室温で、T字型ジョイントの第2のパイプに液X2として、硝酸銀の還元剤である2-ジメチルアミノエタノールと銀ナノ粒子の分散剤であるDisperbyk-190を含む液を8.15ml/分の速度で送液して、前記第1の液と混合し、得られた混合液を反応液としてT字型ジョイントの第3のパイプから、少なくとも一部がマイクロ波照射場を通るフッ素樹脂製の反応管に送液し、マイクロ波を反応液に照射することにより、還元反応を進行させて銀ナノ粒子を合成することを試みた。

【0076】

しかし、反応液として前記液X1と液X2を混合するとすぐに、混合した反応液が反応管のマイクロ波照射部分を通過する前に還元反応が進行し、短時間で反応管が目視でわかるくらい黒くなった。

マイクロ波を照射する長時間の銀ナノ粒子の連続的な合成はできなかった。

【0077】

40

前記液X1に、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(以下、BDGともいう)とドデカン(C₁₂H₂₆)を加えて第1の液とし、前記X2を第2の液とし、第1の液と第2の液を前記のようにT字型ジョイントで混合し、この混合液にマイクロ波を照射することにより、還元反応を進行させて銀ナノ粒子を合成することを試みた。

【0078】

しかし、銀は、ナノ粒子の合成過程において反応管内壁に析出物を生じさせる可能性があるため、金属材料を銀から銅に代え、マイクロ波照射を行って、銅ナノ粒子の連続合成の実験を試みた。

【0079】

硝酸銅と水酸化銅を溶解させた溶液に銅ナノ粒子の分散剤としてのDisperbyk

50

- 190を添加し、それにBDGとドデカンを投入したものを第1の液とし、銅塩の還元剤としてのヒドラジンを第2の液とした。プランジャーポンプで、第1の液を10.2 ml (ミリリットル) / 分の速度で、第2の液を2.50 ml / 分の速度で、T字型ジョイントにそれぞれ送り、第1の液と第2の液を混合して反応液とし、この反応液を反応管に送液し、反応液にマイクロ波を照射することにより、銅ナノ粒子の合成を試みた。

【0080】

反応管内壁に銅の析出物はできたが、一定時間は連続して銅ナノ粒子の合成をすることができた。ドデカンを添加しないと銅ナノ粒子を連続して合成できる時間が短くなることもわかった。ドデカンは疎水性で、PFA (四フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂) やPTFE (四フッ化エチレン樹脂、テフロン (登録商標)) の反応管と親和性があり、水溶液中の金属塩、あるいは金属ナノ粒子を反応管に接触しにくくし、金属の反応管への析出を抑制し、反応を進めることができると推察される。また、金属析出の種が反応管に生成しても、一定量以下の場合にはドデカンが反応管を洗い流すことで除去されると考えられる。ドデカンの好ましい投入量は、多くの場合、水相にたいして10~30%である。

10

【0081】

しかし、ドデカンの添加だけでは、マイクロ波の照射を行いながら銀のような金属ナノ粒子の合成を長時間続けることができないこともわかった。そこで、還元反応により生じる析出物が反応管の内壁に付着することを抑制する方法について、当業者では通常は行われないことも含めて種々の実験を行った。

20

【0082】

その結果、反応液にマイクロ波を照射する前に、金属の種類によってはマイクロ波キャビティーに近いところで、反応液を流通させている反応管に窒素のような不活性ガスを特定の条件で挿入すると、反応管内壁に析出物が付着してマイクロ波を反射させたり、反応管を詰まらせたりすることなく、適切な還元反応を続けることが可能であるということを見いだした。以下に、詳細に説明する。

【0083】

不活性ガスを反応液に導入することにより、反応管内を流れる反応液の流れが一方方向に近くなり、金属の析出を抑制できると考えられる。ドデカンと不活性ガスの効果で、反応温度が一定になり、極めて長時間の金属ナノ粒子の製造が可能になった。

30

【0084】

導入した不活性ガスなどの気体は、反応管を垂直にセットした時には、反応管の真中を流れ、液は、反応管に沿って小単位に分離しながら流れる。その際、水溶性の溶剤は表面張力が大きい為に、より小単位に丸くならうとし、その液の周りを表面張力の小さなドデカンが覆う構造になる為に、マイクロ波加熱により水溶性の溶剤中で生成する金属ナノ粒子が反応管に付着することを抑制できると考えられる。気体導入の効果は、水溶性の溶剤を小単位に分離する効果があり、この効果は、反応管に限らず、マイクロ波照射場から回収タンクへの流路においても、垂直でなくてもあり、管中での析出や詰まりを防止することができる。

40

【0085】

金属ナノ粒子を生成する反応で、還元剤の種類によっては気体を生成する場合がある。例えば、ヒドラジンの場合の窒素、水素化ホウ素ナトリウムの場合の水素等である。これらの気体も析出防止の効果を有するが、効果が不十分な可能性が大きい。

【0086】

ドデカンは、水溶性の溶媒あるいは反応液と混和しない有機溶媒に変えることが可能で、炭化水素化合物などが挙げられる。炭化水素化合物の中では、反応性のないアルカン類が適しており、沸点や反応液との分離性、比重を考慮して選択することができる。

【0087】

水溶性の溶剤は、水に限らず、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール系溶剤、アルコール系溶剤等が可能である。

50

【0088】

導入したガスは、反応管を垂直にセットした時には、反応管の真中を流れ、液は、反応管に伝わって小単位に分離しながら流れる。マイクロ波が照射され加熱されると反応液は反応管全体に広がるが、気体が反応液の間に存在する為に小さな塊になって流れていく。その際、水溶性の溶剤は表面張力が大きい為に、より小さな塊に丸くしようと、その液の周りを表面張力の小さなドデカンが覆う構造になる為に、マイクロ波加熱により水溶性の溶剤中で生成する金属ナノ粒子が反応管に付着する事を防止すると考えられる。気体導入の効果は、水溶性の溶剤を小単位に分離する効果があり、この効果は、反応管に限らず、マイクロ波照射場から回収タンクへの流路においても、垂直でなくてもあり、管中での析出や詰まりを防止する事ができる。

10

【0089】

内径2mmの場合、気体に挟まれた小さな液の塊は、1~5mm程度の大きさである。ドデカンが、PFAやPTFE等のフッ素樹脂の反応管と親和性が高いことも、金属ナノ粒子の付着、析出を抑える一因となっている。

【0090】

金属ナノ粒子を生成す反応で、還元剤の種類に拠っては気体を生成する場合がある。例えば、ヒドラジンの場合の窒素、水素化ホウ素ナトリウムの場合の水素等である。これらの気体も析出防止の効果をもつが、不十分な可能性が大きい

【0091】

ドデカンは、反応液と混和しない有機溶媒に変えることが可能で、炭化水素化合物などが挙げられる。炭化水素化合物の中では、反応性のないアルカン類が適して、沸点や反応液との分離性、比重を考慮して選択することができる。

20

【0092】

水溶性の溶剤は、水に限らず、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール系溶剤、アルコール系溶剤等が可能である。

【0093】

さらに、金属の反応管内壁への析出の抑制及び反応温度の一定化には、不活性ガスの流速の適度な増大とともに、金属塩や還元剤の溶液の流速の高速化も関係することが分かった。

【0094】

また、金属ナノ粒子の連続的な製造法では、反応管内での反応液の滞留時間、金属塩の溶液や還元液の流速、不活性ガスの流速などが重要であることも判明した。

30

【0095】

本発明者たちは詳細な実験を繰り返すことにより、内径8mm以下の反応管において20L/分の不活性ガスをT字継手等を用いて原料液と混合した場合に生産性と流れの均一化が最適になることを突き止めた。反応管の内径を増大させると重力方向への逆流が増大して流れが不均一になり、20L/分以上の流速で不活性ガスを流入させるとマイクロ波キャピティにおける滞留時間、すなわち加熱される時間が減少し、十分に原料液が加熱されなくなる傾向がある。反応管内径が滞留時間および流れの様態に与える影響は顕著であるが、反応管内径を減少させた場合でも不活性ガス流量もともに減少させることで滞留時間を調整することが可能である。

40

【0096】

内径8mmの反応管において、20L/分の流速で不活性ガスを共に流通させた場合、少なくとも720ml/分の原料液を重力方向への逆流無く送液することができる。これ以上の原料液を送液して生産性をさらに高めたい場合は、マイクロ波加熱装置の出力の許す限り、複数の反応管を束ねてマイクロ波キャピティまたは導波管にセットしてもよい。例えば、内径30mmまたはそれよりわずかに大きいフッ素樹脂製のパイプに外径10mm内径8mmのフッ素樹脂チューブを7本挿入することで、内径8mmのチューブ1本を用いた場合と比べて生産性を7倍に増大させることができる。

【0097】

50

不活性ガスを原料液と共に流通させる場合、気液の混相流がチューブ内を流通するため、チューブ1本では負荷としてのインピーダンスの変動が大きくなり、加熱効率がやや低下し、反射波が増大しマグネトロンや半導体発振器等のマイクロ波素子に損傷を与える場合がある。複数のチューブを束ねてマイクロ波キャビティまたは導波管内のマイクロ波電磁場に挿入することにより、マイクロ波出力に対するインピーダンスの変動割合を小さくすることができ、加熱効率の向上とプロセスの安定化の効果を得ることができる。

【0098】

マイクロ波照射部における温度が一定になるように製造装置を運転するためには、マイクロ波を良く吸収するBDGの量も重要である。BDGの割合が少ないと、反応液を加熱し難くなり、加熱する為に電力を余計にかけなければならない。また、目標温度からはずれる傾向になりやすい。

10

【0099】

粒径制御の方法に詳細な条件があることも判明した。たとえば、反応液にマイクロ波を照射して反応液の温度を急速にかつー様に還元適性温度まで高めて還元反応を行わせて後、粒径が所定以上のものと所定以下のものに分けたり、所定のレベルの還元が進行していない反応液を抽出したり、凝集が所定以上のサイズに進行していたり等々、種々の状況があることが詳細にわかってきた。また、反応液に照射するマイクロ波の周波数によっても粒径が変わることも判明した。

【0100】

いわゆる民間で広く普及している電子レンジのマイクロ波の周波数は2.4~2.5GHzが多い。しかし、国際的に見ると、使用されているマイクロ波の周波数はこれに限定されない。

20

【0101】

マイクロ波照射場を流れる媒体の流速や反応管の内径を変える等により、媒体の温度を還元作用に適した温度に調節し、できるだけ各種のマイクロ波周波数を変えることも行い、微粒子の粒径や粒径分布などとの対応表を作成し、合成を行った。

【0102】

反応管の全域において原料液を保護溶媒で被覆することで、高濃度の金属ナノ粒子の連続生産を可能とする発明の実施形態のひとつは、二重管の内壁の細孔から保護溶媒を滲出させ、反応管内壁が常に保護溶媒で覆われている状態にする方法であり、もうひとつの実施形態は反応管を傾け、2種類の保護溶媒を使用する方法である。

30

【0103】

金属析出の細かい機構としては、(1)反応管内壁での不均一核生成、(2)溶媒のドライアウト、の2種類がある。(1)については特開2015-47535等の保護溶媒を大過剰に使用方法が一定の成果を挙げている。しかし、反応管を通る原料液の割合は少なく、生産性を高めるのは困難であるし、また、水素化ホウ素ナトリウムやヒドラジン等の気体を発する還元剤を使用する反応や、水蒸気が副生する反応はこのような系では使用することができない。(2)は、金属原料または金属ナノ粒子を含む細かいしぶきがマイクロ波より加熱されて溶媒が蒸発してしまい、反応管内壁に付着残存して金属析出の原因となる現象である。加熱時に気体発生や反応管内での液体の沸騰などが起こる場合は反応管内の流れが不均一になり、ドライアウトを誘発しやすい。グリセリン等の高沸点溶媒を添加することでドライアウトの影響はいくらか緩和できることがわかっているが、この対策は十分ではない。根本的な対策としては、やはり原料液を保護溶媒で反応管の全域にわたり被覆するしかない。

40

【0104】

二重管の内壁の細孔から保護溶液を滲出させる方法においては、金属析出の起点となる反応管内壁を常に保護溶媒で覆うことで金属原料塩と金属ナノ粒子を含む相を反応管内壁に接触させないことが重要となる。具体的には、二重管の外側に保護溶媒を流し、二重管の内管には保護溶媒が滲出するための細孔を形成させる。常に反応管内壁が保護溶液で被覆されるためには、原料液の相は水または極性溶媒を含む相が適しており、保護溶媒の相

50

は疎水性、疎油性の溶媒を含む相が適しており、反応管の材質はフッ素樹脂が適している。

【0105】

二重管内管の細孔の形成方法は特に限定されないが、フッ素樹脂微粒子を融着させたもの、フッ素樹脂反応管に細いドリル等で孔を形成する方法等があり、必要があれば細孔の密度を空間的に変化させて保護溶媒の滲出量を最適化させてもよい。ただし、二重管内管が保護溶媒滲出の圧力でつぶれないように機械的強度と滲出の抵抗を調整しなければならない。

【0106】

保護溶媒、原料液はともにポンプで送液することになるが、反応生成物が流入するタンクから相分離したものを回収し、再びポンプに戻して使用することもできる。また、保護溶媒を冷却しておくことで反応管内壁の温度が低下し、ドライアウトを抑制することができる。

10

【0107】

気体や水蒸気が発生する反応においては、二重管内管の急激な圧力変化においても内壁が常に滲出した保護溶媒で被覆されるように圧力の調整を行わなければならない。

【0108】

保護溶媒による原料液の被覆をより確実にするために界面活性剤や乳化剤を用いても良い。原料液が極性、保護溶媒が疎水性ならばHLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) 値が3から8のw/o (ウォーターインオイル) エマルジョンを形成させるような添加剤が好ましい。

20

【0109】

反応管を傾け、2種類の保護溶媒を使用することでも、原料液を保護溶媒で被覆することができる。具体的には、ドデカン等の比重が軽い保護溶媒と、フッ素系溶媒等の比重が重い保護溶媒の2種類を用いることで原料系が2種の保護溶媒で上下からはさまれている構造を常に形成させる方法である。垂直な反応管の配置では原料液と保護溶媒のこのような配置は困難であるが、反応管を適度に傾ければこれが可能になる。

【0110】

この方法で重要なのは傾けた反応管内で、常に原料液が2種の保護溶媒ではさまれながら流路を流れていくことである。反応管が液体で満たされているはこの配置を維持することが難しく、不活性ガス等の気体を流す、2種の保護溶媒と原料液の送液量を調整する等の方法が必要である。また、気体が共存することから原料液と保護溶媒は重力の影響を強く受けようになり、液が流れる方向は必然的に斜め下方向、重力方向に対して鋭角の角度ぶん開いた方向になる。

30

【0111】

この方法においては、マイクロ波を照射する導波管、キャビティを傾ける必要がある。

【0112】

気体が発生する反応においては不活性ガスが流れる流路を用いて余分な気体を排出でき、また、凝集が生じた場合においても流れが重力に逆らわない方向であるので閉塞が生じてしまうおそれは大幅に軽減される。

40

【0113】

この方法を用いる場合においても、保護溶媒による被覆をより確実にするためにHLB値が適切な値をとる乳化剤、界面活性剤を使用することができる。

【0114】

図1は、これらの諸要件を考慮して本発明の実施の形態例を説明するために作成したナノ粒子製造装置の図である。図中、全ての構成要件が全ての形態例に使用するものではなく、形態例によっては不要なものもあり、具備していない場合もあるが、説明の都合上、具備している場合を説明する。

【0115】

図1で、符号1はマイクロ波照射口(導波管)、2はマイクロ波照射場、4は電界モニ

50

ター、5は温度計、6はマイクロ波発振器・制御器、7, 7a, 7bは反応管、8は反応液、21は不活性ガス源、22~25はT字型ジョイント、30は接続部、31は第1液源(例えば、A液、C液など)、32は第2液源(例えば、B液、D液など)、33は第3液源(例えば、E液など)、34は回収タンク、72~78は各液流路または液とガスの混合体流路、71は不活性ガスの流路である。これらのうちには、全てをナノ粒子製造装置に設ける必要はなく、必要なものだけ用いて装置を構成することができる。符号S-1~S-14は、反応系制御その他の目的に用いる温度、圧力、流量、流速、電界強度等、反応液に関する情報を測定するセンサーで、液源、液流路、ガス流路、回収タンク、マイクロ波照射場などに配置してある。センサーは、不必要な場合は設けなくてもよい。a-1~a-9は矢印である。送液ポンプは図示していない。実施の形態例によっては図示のうちの一部だけで構成されるものもある。また、図示していないが、各液源、回収タンクなどに攪拌装置を配置し、各液、反応液等の均一化を図っている。

10

【0116】

以下、図1の矢印a-8とa-9の間の部分の符号2の部分、矢印a-8とa-9の部分が重力の方向(下向き)と逆向きになるように配置されている場合について説明するが、これに狭く限定されない。

【0117】

後述する図2に関しても、図2の矢印a-8とa-9の間の部分の符号2について、矢印a-8とa-9の間の部分の符号2の部分が重力の方向(下向き)と逆向きになるように配置されている場合、および、図のスペースの都合で一部曲げて書いているが、矢印a-8とa-9の間の部分の符号2の部分が重力の方向(下向き)と逆向きになるように配置されている場合について説明するが、これに狭く限定されない。

20

【0118】

本発明の技術思想の基本の一つは、反応管に流通させる反応液を、反応液に不活性ガスや反応性ガスの内の少なくとも1種類のガスを混ぜた混相流にして流通させることである。反応管における混相流の流通の仕方は、反応管の形状、内径や外径、ガスの流量や圧力、反応液の流量など設定条件によって決まる流通の仕方になる。図1においては各種のセンサーを配置してある例を図示したが、図2においては、図が煩雑になるのを避けるため省略している。CPUを駆使した製造条件の制御が行われることを前提にした製造方法が製品の品質等を左右する。製造に必要なセンサーは、図1の場合と同様に、必要に応じて配置してある。製造に必要なセンサーの数は、必要最少限の場合もある。

30

【0119】

本発明では、反応管の形状、材質、寸法等と混相流の関係についても検討を行った。

【0120】

反応管の内壁の材質は、製造時の温度、反応液等の材質、圧力等によっても異なるが、例えば銅や銀などではフッ素樹脂が好ましい。

【0121】

反応管の内径と反応液及びガスの各流量の関係を調べた。実験例として、反応管の内径を2mm, 3mm, 4mm, 6mm, 8mm, 10mm, 16mm, 20, mmのフッ素樹脂製反応管を用意し、マイクロ波の周波数は0.8GHz以上の装置を用いた。

40

【0122】

、
図1で、例えば、少なくとも符号33と24がない場合について説明する。たとえば混合する液が2種類の場合、液源31に1種類目の液を用意し、液源32に2種類目の液を用意し、それぞれの液源にそれぞれ液送出手段としてのたとえばプランジャーポンプを設け、各所定の送液速度に設定する。液源31, 32からの各液は、液源31, 32から所定の速度でそれぞれ液流路73, 74を矢印a-2, a-7の方向に送られ、T字型ジョイント22, 23でそれぞれ不活性ガス源21から矢印a-1, a-4方向に送られてくる不活性ガスを導入される。その後、不活性ガスが導入された各液は、流路77, 76を通り、T字型ジョイント25に送られ、T字型ジョイント25で混合され、T字型ジョイ

50

ント 2 5 の残りの流路から一端が反応管 7 に接続されている液流路 7 8 に送られる。

【 0 1 2 3 】

図 1 で符号 3 3 がある場合は、液原 3 3 の液は、所定の速度で液流路 7 2 を通り、T 字型ジョイント 2 4 で不活性ガス源 2 1 からの不活性ガスを導入されて後、T 字型ジョイント 2 3 で第 2 液源 3 2 からの液と混合される。このとき、不活性ガス源 2 1 からの不活性ガスは第 2 液源 3 2 からの液にも混合される。なお、液の種類などによって、不活性ガス源 2 1 が第 2 液源 3 2 にも直接配置されることもある。

【 0 1 2 4 】

液流路 7 8 からの液は、マイクロ波照射場としてのキャビティ 2 を通る反応管 7 に入り、マイクロ波照射場 2 でマイクロ波の照射を受ける。

10

【 0 1 2 5 】

マイクロ波照射場 2 内の反応管 7 は、300 MHz ~ 300 GHz の範囲内におけるマイクロ波の周波数、マイクロ波のモード、液の種類などによって最適形状が異なる場合がある。マイクロ波照射場 2 内における反応管 7 の形状を適宜選択することによって、マイクロ波照射の効果をコントロールすることが出来る。反応管 7 の形状としては、直線状、S 字型、コイル状、それらの混合形状等が挙げられる。また、反応管 7 の一部をマイクロ波照射場 2 外に配置することによってマイクロ波照射の効果をコントロールすることも出来る。

【 0 1 2 6 】

接続部 30 は反応管 7 の出力部 7 a のセンサー S - 1 2 を配置した部分と反応管 7 a の反応液取出部 30 a 側の部分を接続する接続部であり、ナノ粒子の製造目的や装置、部品の状況などによっては設けない場合もある。その場合は、反応管 7 a 全体は反応管 7 と同じ仕様の場合もあり、あるいは目的によっては直径を変えることもある。符号 30 a は反応液取出部であり、必要に応じて設け、反応のコントロールに利用されることもある。

20

【 0 1 2 7 】

例えば、反応液取出部には、微粒子の反応状況判断手段、粒径観測手段、粒径分布観測手段、成分観測手段、限外ろ過などの粒径選択や分別手段、分級手段、分流手段、加温や冷却等を含む温度調節手段などの少なくとも 1 つを必要に応じて設けることが好ましい。例えば、反応液取出部 30 a に、反応状況判断手段（図示せず）を配置してある場合は、所定レベル以下の反応液を抽出し、本発明の他の実施の形態例に用いたナノ粒子の製造装置の図である図 2 で後述するように、再度マイクロ波照射場を通過する反応管に流し、マイクロ波を照射する。

30

【 0 1 2 8 】

本発明の実施の形態例を種々検討した結果、マイクロ波照射を受けてナノ粒子原料液の還元反応を含む合成工程で、反応管の内壁に析出物の付着を生じさせないためには、マイクロ波照射の前に反応液に不活性ガスを導入することが好ましいことが判明した。不活性ガスの導入は、反応液を構成する各液の流通のさせ方、不活性ガスの導入の仕方などが重要な要素であることも判明した。前記第 1 の液と第 2 の液を混合して反応液を形成してから不活性ガスを反応液に導入しても、反応管壁に鏡現象が生じることを緩和することができる。

40

【 0 1 2 9 】

不活性ガスを導入した反応液を反応管中に流すことにより金属析出物が反応管内壁へ付着するのを効果的に予防することができる。たとえば、金属ナノ粒子を合成する場合、不活性ガスを導入した還元剤を含む第 2 の液を管内に流通させているところへ、不活性ガスを導入した金属塩を含む第 1 の液を混合する方法や、不活性ガスを導入した還元剤を含む第 2 の液を管内に流通させているところへ金属塩を含む第 1 の液を混合する方法がある。第 1 の液と第 2 の液を混合して反応液を形成してから、次の段階で不活性ガスを反応液に導入する方法でも不活性ガス導入の顕著な効果を発揮することができる。

以下の実施例では、流路にそれぞれ第 1 液源からの液と第 2 液源からの液を流して各液に不活性ガスを混合し、T 字型ジョイントで両液を混合して反応液を形成してから、反応液

50

にマイクロ波を照射する方法の実施の形態例を説明する。

【0130】

図1に示してある電界モニター4と温度計5の測定結果は、まず、マイクロ波発振器・制御器6にフィードバックされる。不活性ガスの流量は、図1のセンサーS-8, S-1で測定される。反応液を構成する各液、ガス、及び混合物の流量、流速、並びに成分；ナノ粒子の粒径・分布などの状況；並びに反応液とガスの混合状態などをセンサーS-1～S-13で必要に応じて測定し、マイクロ波発振器・制御器、各液の送流装置、図示していない温度制御装置、場合によりナノ粒子合成系を制御している制御系に送り、ナノ粒子の合成品質を管理することができる。

【0131】

反応管内壁への析出付着物の光学的および/または電気的検出手段を反応管や制御回路等へ設けることができる。反応液の反応過程や反応後のナノ粒子の粒径や粒径分布、平均粒径などの電気的および/または光学的測定手段を反応管あるいはその近傍あるいは回収タンクなどに設けることができる。

【0132】

本発明の実施の形態例においては、反応管内壁への金属析出物付着の状況を、反応液の温度とマイクロ波の反射波の電界強度を測定して判断し、その結果をナノ粒子の合成制御に用いた。また、必要に応じて各センサーからの情報もナノ粒子の合成制御に用いる。

【0133】

本発明の実験においては、反応管の一例として、少なくともマイクロ波を照射する部分にマイクロ波を透過するフッ素樹脂製の反応管を基本部分として用いた。ただし、本発明の権利範囲は、この反応管に狭く限定されない。反応液としては、まず、銅や銀のような反応管の内壁に析出物を付着させやすい材料、すなわち管内壁に銅鏡や銀鏡を形成させやすい銅塩や銀塩を含む材料を選び、分散剤や還元剤を含む反応液を作製した。その反応液を反応管の中に流通させた。反応液流路の少なくとも一部で反応管中の反応液にマイクロ波を照射しながら、反応液の還元に適した所定の温度にして還元反応を進行させ、反応管の内壁に付着物が生じるか否かを種々調査した。

【0134】

反応液の加熱に用いるマイクロ波はシングルモード、マルチモードのいずれも用いることができる。また、マイクロ波共振器としては、円筒型、矩形型いずれでもよいが、円筒型がより好ましい。マイクロ波は、一般に、マグネトロンや半導体発振器などから導波路を介して試料を加熱するマイクロ波照射場に送られる。また、マイクロ波のモードによっては、導波路の一端にマイクロ波反射体を設けて反射させ、導波路内の特定位置に電場・磁場を集中させるモードを形成し、試料に発熱させて用いることもできる。

【0135】

マイクロ波の周波数帯としては、装置の入手しやすさの観点から2.4～2.5GHz帯の周波数を用い、前記以外の周波数でも実験した。マイクロ波のモードは、主としてシングルモードで TM_{010} モードを用いた。しかし、マイクロ波の周波数、モードともに、これに狭く限定されない。

【0136】

マイクロ波のモードに、 TM モードを用いる場合は、 m を0以上、 n を1以上の整数として、 TM_{mn0} モードを用いるのが特に好ましい。 TE モードを用いる場合は、 TE_{011} 、 TE_{101} 、 TE_{012} 、 TE_{201} モードを用いるのが特に好ましい。

【0137】

シングルモードに限らず、マルチモードを用いることができる。マイクロ波照射は円筒型マイクロ波共振器に狭く限定されず、方形導波管を用いるものなど、マイクロ波加熱の長所を用いることができるものならいずれも本発明の効果を発揮することができる。

【0138】

実施の形態例では、共振器として円筒型マイクロ波共振器であって、マイクロ波出力が最大500Wである円筒型マイクロ波共振器を用い、反応管の材質としてPFAを用いた

10

20

30

40

50

。マイクロ波のモードとしては、精度の面で優れたモードの1つであるシングルモードの TM_{010} を用いた。なお、本発明の範囲はこれらに狭く限定されない。

【0139】

反応管の基本部分の寸法は、これに狭く限定されないが、外径3mm、内径2mm、マイクロ波共振器に入る基本部分の長さが41cmのものを用いた。反応管は、前記基本部分の長さ41cmのうちの10cmをマイクロ波の TM_{010} モードに概ね直交する方向に、マイクロ波キャビティの中央部に配置し、反応管内を流通する反応液にマイクロ波を照射して反応液を所定の温度に効果的に加熱し、還元反応を進めた。反応液の流通方向に、反応管の基本部分の前後に同じ内径の反応管を接続し、それぞれ、反応液の入力側、出力側とした。

10

【0140】

以下、本発明の実施の形態例を、鏡現象の顕著な銀ナノ粒子と、少し緩やかな銅ナノ粒子を例にとり、従来の製造方法を用いた比較例とともに説明する。

【0141】

図1で符号33と24がない場合を用いて、本発明の実施の形態例としての銅ナノ粒子の合成例を図3～図6を用いて説明する。図3は本発明の実施例としての銅ナノ粒子の合成におけるマイクロ波照射による反応液の温度変化を示す図、図4は本発明の実施例としての銅ナノ粒子の合成におけるマイクロ波照射でのマイクロ波の反射波強度変化を示す図、図5は比較例としての銅ナノ粒子の合成におけるマイクロ波照射による反応液の温度変化を示す図、図6は比較例としての銅ナノ粒子の合成におけるマイクロ波照射でのマイクロ波の反射波強度変化を示す図である。

20

【0142】

図3～図6において、符号50, 52, 53は温度曲線、50a, 52a, 53aはマイクロ波の立ち上がり時の温度曲線、50b, 52b, 53bはマイクロ波照射が定常状態に達してからの温度曲線、50c, 53cは合成終了によるマイクロ波照射終了時の温度曲線、52cは合成中断によるマイクロ波照射終了時の温度曲線、51, 54, 55はマイクロ波の反射波強度曲線、51a, 54a, 55aはマイクロ波の立ち上がり時の反射波強度曲線、51b, 54b, 55bはマイクロ波照射が定常状態に達してからの反射波強度曲線、51c, 55cは合成終了によるマイクロ波照射終了時の反射波強度曲線、54cは合成中断によるマイクロ波照射終了時の反射波強度曲線を示す。

30

【実施例1】

【0143】

銅ナノ粒子の合成例1。

反応液としては、下記のA液とB液を十分に混合したものを用いた。

【0144】

A液の調合。

硝酸銅 ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) 104.0g (0.42mol) と水酸化銅 ($Cu(OH)_2$) 41.6g (0.42mol) を投入し、イオン交換水472gを加えた。そこへ、攪拌しながら、モノエタノールアミン ($NH_2-CH_2CH_2-OH$) 177.6g (2.90mol)、続けてアンモニア水 (NH_3) 32.0g (アンモニア0.53mol) を添加して銅を溶解させた。さらに、分散剤である Disperbyk-190 を40.64g 添加し、BDG154.4g、ドデカン305.92gを投入し、充分攪拌し、A液として第1液源31に用意した。

40

B液の調合。

還元剤であるヒドラジン・1水和物 ($NH_2NH_2 \cdot H_2O$) を99.9g 添加し、そこへ、イオン交換水270.1gを加えて、充分攪拌し、B液として第2液源32に用意した。

【0145】

A液とB液の混合。

水相とドデカンを充分混合させたA液をプランジャーポンプで10.2ml/分で流路

50

73 から送出し、ガス源 21 から流路 71 を通って送出される窒素ガスと T 字型ジョイント 22 で混合して、流路 77 を通って T 字型ジョイント 25 へ向けて送る。

B 液を 2.50 ml / 分の速度で流路 74 から送出し、ガス源 21 から流路 71 を通って送出される窒素ガスと T 字型ジョイント 23 で混合して、流路 76 を通って T 字型ジョイント 25 へ向けて送る。T 字型ジョイント 25 で、流路 77 からきた窒素ガスと A 液の混合体と流路 76 からきた窒素ガスと B 液の混合体とが混合され、流路 78 へ反応液として送出される。

【0146】

不活性ガスとしての窒素ガスの導入速度は、A 液と B 液に混合されるガスを合計して、0.4 L / 分（毎分 0.4 リッター）とした。

10

銅が反応管内壁に析出・付着することすなわち銅鏡現象を発生することの検出は、マイクロ波照射場としてのキャピティー内の温度計 5 による反応管内の温度測定と電解モニター 4 による反応管からのマイクロ波の反射波強度の測定によるとともに、銅鏡現象の確認をキャピティーの覗き窓から反応管内壁の目視によって行った。マイクロ波照射による反応液の温度変化を縦軸に温度（°C）、横軸に時間（秒）をとって図 3 に、マイクロ波の反射波強度変化のデータを、縦軸に反射波の強度（W（ワット））、横軸に時間（秒）をとって図 4 にそれぞれ示す。

【0147】

目標温度を 80 °C に設定してマイクロ波を照射し、銅が反応管内壁に銅鏡現象を発生することなく、合成を 2 時間 11 分を行い、予定した A 液を流し切って銅ナノ粒子を合成することができた。反応温度の平均は 80.0 °C で、反応温度は 66.0 °C から 93.2 °C の範囲であった。

20

【0148】

実施例 1 では反応管の材質に PFA を用いた。樹脂の中で透明度が高くて反応管の内壁に析出物の付着があれば判定しやすいこと、入手しやすいことなどの理由から PFA を選定した。PFA は熱に強く、反応管内壁への析出物の付着を目視でも比較的簡単に発見することができ、有用な反応管材料ともいえる。

【実施例 2】

【0149】

銅ナノ粒子の合成例 2。

30

反応管の材質を PTFE にした以外は実施例 1 と同じ条件で銅ナノ粒子を合成を行い、銅鏡現象を発生することなく、概ね同じ時間で銅ナノ粒子の合成を行うことができた。

（比較例 1）

【0150】

銅ナノ粒子の合成比較例 1。

窒素ガスを反応液 A 液、B 液に導入することを除き、実施例 1 と同じ実験系を用いて、混合液 AB を反応液として銅の合成を試みたところ、合成開始後 4430 秒で銅鏡が出て、反応液の温度が上昇しなくなり、銅ナノ粒子の連続合成ができなくなった。

【0151】

このときのマイクロ波による反応液の温度変化を、縦軸に温度（°C）、横軸に時間（秒）をとって図 5 に示す。また、マイクロ波の反射波強度のデータを、縦軸に反射波の強度、横軸に時間（秒）をとって図 6 に示す。マイクロ波照射場としてのマイクロ波キャピティーの覗き窓から反応管の内壁の様子を観察したところ、目視でもわかる程度に銅鏡が付着しているのが確認された。合成開始から 4500 秒までの反応液の温度変化とマイクロ波の反射波強度変化を、それぞれ縦軸、横軸は図 3、図 4 と同様にとって、図 5、図 6 に示す。

40

【0152】

図 5、図 6 において、符号 50 は温度曲線、52c は銅析出物が付着して反応管内部の温度が上がらなくなり、40 ~ 30 °C 近くまで下がった状態を示す温度曲線、52d は 52c の温度まで低下するときの状態を示す温度曲線、53 は銅鏡ができた反応管から新

50

しい反応管に取り替えて銅の合成を再開してからの温度曲線、53cは仕込み量の合成が終了した合成終了によるマイクロ波照射終了時の温度曲線、54cは銅析出物が付着して反応管内部の温度が上がらなくなり、40~30°C近くまで下がった状態を示すマイクロ波の反射波強度曲線、55は銅鏡ができた反応管から新しい反応管に取り替えて銅の合成を再開してからのマイクロ波の反射波強度曲線を示す。

【0153】

図5、図6では、合成開始後4400秒辺りから反射波の強度が上がり始め、それに伴い反応液の温度が低下してきて、反射波の上昇が決定的になる4430秒から反応液がマイクロ波により加熱されなくなった。4430秒あたりでは反応管内壁に銅鏡が付着しており、このことはキャピティの除き窓から確認することができた。

10

【実施例3】

【0154】

銅ナノ粒子の合成例3。

Disperbyk-190を60.96g、A液の流速を15.3ml/分、B液の流速を3.75ml/分、それ以外、すなわち、不活性ガスとしての窒素ガスの合計の導入速度を0.4L/分にすること、そのほかの条件を実施例1と同じ条件で銅ナノ粒子の合成を行った。反応管壁への析出物の付着を生じることなく計画した量の銅ナノ粒子の合成を行うことができた。反応温度の平均は80.0°Cで、反応温度は66.0°Cから93.1°Cの範囲であった。合成開始から5000秒以上銅鏡を生じることなく仕込み量全量の合成を行うことが出来た。

20

【実施例4】

【0155】

実施例1~3を実施する中で、不活性ガスの送量、各液の混合時の流速などによって、反応液の過熱状況やマイクロ波の反射波強度に違いがあることを見いだした。そこで、不活性ガスの送量、A液、B液の混合前の流速などを変えて実験した。

【0156】

銅ナノ粒子の合成例4。

Disperbyk-190を60.96g、A液の流速を15.3ml/分、B液の流速を3.75ml/分、不活性ガスとしての窒素ガスの導入速度は、合計で、1.0L/分にした以外は実施例1と同じ条件で銅ナノ粒子の合成を行った。反応管壁への析出物の付着を生じることなく計画した量の銅ナノ粒子の合成を行うことができた。反応温度の平均は80.0°C、反応温度は68.2°Cから90.9°Cの範囲であった。

30

【実施例5】

【0157】

銀ナノ粒子の合成例1。

図1の符号33, 24がある場合に相当する。

C液の調合。

硝酸銀(AgNO₃)91.36g(0.54mol)をイオン交換水645.76gに溶解させて、C液として第1液源31に用意した。

【0158】

D液の調合。

2-ジメチルアミノエタノール215.62g(2.42mol)、イオン交換水265.38gを投入し、そこへ、Disperbyk-190を8.44g添加、さらに、BDG60.40gを加え、D液として第2液源32に用意した。

40

【0159】

E液の調合。

ドデカン297.14gとBDG89.14gを加え、混合してE液として第3液源33に用意した。

【0160】

C液、D液、E液を夫々3つのプランジャーポンプで、16.4ml/分、13.9ml

50

1 / 分、12.2 ml / 分で送液した。C液、D液、E液に流す窒素ガス速度を合計で1.8 L / 分とした。マイクロ波照射時の目標温度を70 とし、反応管をPFAとし、反応温度が70 °Cに達した52秒から5分間反応させた。残余の反応液は未使用であった。反応管内壁への銀の析出物付着は生じなかった。反応温度が70 °Cに達してから反応温度は、63.0 °Cから73.0 °Cで変動し、平均は69.9 °Cであった。

【0161】

反射波電力は、0 W ~ 219 Wで、平均は31.8 W、入射波電力は、272 W ~ 320 Wで、平均は290.5 Wであった。

反応液の温度変化を図7に示す。縦軸、横軸は図3の場合と同様である。図7で、符号60は温度曲線、60aはマイクロ波の立ち上がり時の温度曲線、60bはマイクロ波照射が定常状態に達してからの温度曲線、60cは合成終了によるマイクロ波照射終了時の温度曲線を示す。

(比較例2)

【0162】

反応管に窒素を流す以外は実施例5と同じ条件で反応させた。反応させる前に、窒素を流さない条件で、スリースタブチューナーなどの整合装置で、反射波が少なくなるように整合した。実験の予定は5分間であったが、反射波が500 Wに上昇した時点でマイクロ波の照射を止めたところ、反応管内壁への銀の析出物付着が生じていた。反応温度が70 °Cに達してから反応温度は、56.6 °Cから77.8 °Cの間で変化した。平均反応温度は69.7 °Cであった。反射波電力は0 W ~ 503 Wで、平均は162 W、入射波電力は300 W ~ 392 Wで、平均は338 Wであった。実験例5と比較して、反応温度の幅が21.2 °Cと広く、反射波電力も入射波電力も高かった。

【0163】

このときの反応液の温度変化を図8に示す。縦軸、横軸は図3の場合と同様である。図8で、符号64は温度曲線、64aはマイクロ波の立ち上がり時の温度曲線、64bはマイクロ波照射が定常状態に達してからの温度曲線、64cは危険領域に入ったため合成中止によるマイクロ波照射終了時の温度曲線を示す。

【実施例6】

【0164】

マイクロ波照射で得られる粒子の比較の為に、実施例6および比較例3として、実施例5の条件(窒素を流す)と比較例2の条件(窒素を流さない)で、夫々1分30秒反応させ、得られた液を直ぐに氷冷して反応を止めて、遠心精製した後、分光測定とTEM観察を行った。

【0165】

実施例6において窒素を流した条件で作製した粒子は、分光では430 nmのピークだけが観測され、TEMでは、粒子同士の合一は比較的少なく、粒径の大きい粒子の他に、それより粒径の小さな粒子が比較例3よりも多く観察された。窒素を流した場合、キャピティーに滞留する時間が短いために、窒素を流さない時に比べて比較的小さい粒径の銀ナノ粒子になるためであると思われる。

(比較例3)

【0166】

比較例3として窒素を流さない条件で作製した粒子は、分光では420 nmのピークとともに、550 nm ~ 600 nm付近にブロードな山があり、TEMでは、粒子が30 ~ 50 nmの粒子が複数合一した粒子が観察された。窒素を流さない場合、キャピティーに滞留する時間が長いために、窒素を流した時に比べてより多くの硝酸銀が還元されて銀粒子になるが、粒子同士が合一した粒子が多く生成する事がわかった。なお、実施例6および比較例3における残余の反応液は未使用であった。

【実施例7】

【0167】

銀ナノ粒子の合成例2。

10

20

30

40

50

C液の調合。

硝酸銀 (AgNO_3) 548.16 g (3.23 mol) をイオン交換水 3874.57 g に溶解させて、C液として第1液源31に用意した。

【0168】

D液の調合。

2-ジメチルアミノエタノール 1293.68 g (14.53 mol)、イオン交換水 1592.28 g を投入し、そこへ、Disperbyk-190 を 50.68 g 添加、さらに、BDG362.36 g を加え、D液として第2液源32に用意した。

【0169】

E液の調合。

ドデカン 1782.80 g と BDG534.84 g を加え、E液として第3液源33に用意した。

【0170】

C液、D液、E液を夫々ポンプで、16.4 ml / 分、13.9 ml / 分、12.2 ml / 分で送液した。D液とE液に流す窒素ガスの流量を 0.9 L / 分、C液に流す窒素ガス速度を 0.9 L / 分とした。マイクロ波照射時の目標温度を 70 とし、反応管を PFA とした。4時間でC液、D液、E液を流し切ってマイクロ波照射を終了した。反応管内壁への銀の析出物付着は生じなかった。反応温度が 70 °C に達してから反応温度は、63.0 °C から 73.0 °C の間で変化し、平均反応温度は 69.9 °C であった。反射波電力は 0 W ~ 219 W で、平均は 31.8 W、入射波電力は、272 W ~ 320 W で、平均は 290.5 W であった。

【実施例8】

【0171】

銀ナノ粒子の合成例3。

銀 457 g 分の合成を実施した。

C液の調合。

硝酸銀 (AgNO_3) 720 g (4.24 mol) をイオン交換水 5040 g に溶解させて、C液として第1液源31に用意した。

D液の調合。

2-ジメチルアミノエタノール 1888 g (21.18 mol)、イオン交換水 2308 g を投入し、そこへ、Disperbyk-190 を 86 g 添加、さらに、BDG1308 g、ドデカン 2598 g を加え、D液として第2液源32に用意した。

【0172】

マグネティックスターラーでD液の水相とドデカンを充分混合させたD液とC液を、各液に 0.5 L / 分で窒素ガスを導入後、プランジャーポンプで、C液を 9.09 ml / 分、D液を 16.3 ml / 分の速度でそれぞれの送液管を經由してT字型ジョイント25に送り、混合液CDとして、送液管78からPFA製の反応管7に反応液として送液した。

【0173】

マイクロ波照射時の目標温度を 85 °C とし、反応管を銀ナノ粒子の合成例1と同じく PFA とし、9時間48分でC液を流しきって、銀ナノ粒子の合成を終えた。反応管内壁への銀の析出物付着すなわち銀鏡現象は生じなかった。反応温度は、76.9 °C から 94.2 °C で、平均は 85.0 °C であった。

【実施例9】

【0174】

実施例1のA液からドデカンを除いた組成のものを 10 L 準備し、原料液とする。実施例1のB液を 5 L 準備し、還元剤溶液とする。原料液を 75 ml / 分、還元剤溶液を 25 ml / 分の流量でポンプにより送液し、T字型ジョイントおよびスタティックミキサーで混合し、二重反応管の内管内へ送液する。また、ドデカンを 30 ml / 分の流量でポンプにより送液し、二重反応管の内管と外管の間隙を流れるように送液する。反応管内管は内径 6 mm 外径 8 mm の PFA チューブを用い、反応管外管は内径 10 mm 外径 12 mm の

10

20

30

40

50

PFAチューブを用いた。反応管内管には直径0.3mmのドリルを用いて約9個/平方センチメートルの密度でバリがでないように細孔を開け、保護溶媒としてのドデカンが常に内管内壁を被覆するようにした。二重反応管は導波管に挿入され、マグネトロン型の発振器を用いてマイクロ波を照射した。マイクロ波が効率よく吸収されるように負荷のインピーダンスを調整し、1kWの出力を2段に分けて計2kWのパワーで反応管を流れる液体にマイクロ波を照射した。反応管内壁への金属析出物は反射波の大きさの変化をモニターすることで検出した。

【0175】

2時間連続反応を継続した後においても反射波の大きさに大きな変動は生じず、反応管内管の内壁には金属析出物は確認されなかった。また、原料液に含まれる銅塩はほぼ完全に反応して銅ナノ粒子となっており、回収タンクにおいて加熱する等の追加処理は必要なかった。反応産物である銅ナノ粒子は後段の精製工程を簡易なものにするために回収タンク内で沈殿するように反応系を設計しているが、この実施例9においても反応産物は容易に固液分離することができた。反応管内ではこのような沈殿が生じておらず、銅ナノ粒子の凝集物も観察されなかったため、反応管内では滞りなく銅ナノ粒子が流通し回収タンクで沈殿する理想どおりのプロセスを達成することができた。

10

【実施例10】

【0176】

実施例9と同様の原料液、還元剤溶液を用いて、2種類の保護溶媒を用いてマイクロ波連続加熱法により銅ナノ粒子を合成した。原料液75ml/分、還元剤溶液25ml/分、ドデカン150ml/分、フロリナートFC-43(3M社製、密度1.88g/cm³)150ml/分の流速で送液、混合し、外径12mm内径10mmのPFA反応管を水平方向を0度とし、鉛直方向を90度とした場合、反応管の直線部分が3度になるように傾斜させた。反応管の直線部分を実施例9と同様のマイクロ波加熱用の導波管に挿入し、図9と同様に2kWのパワーで反応管を流れる液体にマイクロ波を照射した。

20

【0177】

2時間連続反応を継続した後においても反応管内において金属析出物や凝集は生じず、反応管の流路全域にわたり原料液、銅ナノ粒子が含まれる極性溶媒相がドデカン相とフロリナート相に被覆されていることがわかった。この実施例10においても原料液の銅イオンはほぼ完全に銅ナノ粒子に変換され、回収タンク底部に沈殿した形で回収できることがわかった。

30

【0178】

不活性ガスの流し方を種々検討したところ、金属ナノ粒子をその還元剤によって還元することによって金属ナノ粒子を合成する場合、金属ナノ粒子前駆体の種類とその還元剤の種類によって、最適な不活性ガスの反応液への導入の仕方や導入のタイミングに違いがあることが判明した。金属ナノ粒子の還元反応において、鏡反応が比較的激しい場合、たとえば、金属元素が銀で還元剤にジメチルアミノエタノールを使う場合には、銀ナノ粒子の還元剤を含む溶液に不活性ガスを導入して流しておき、そこへ金属ナノ粒子の原料液を混合する方が、反応管内壁への金属の析出物の付着をより効果的に防ぐことが出来ることが判明した。また、金属元素が銅で、その還元剤にヒドラジンをを使う場合、銅イオンを含む液とヒドラジンをを含む液を混合して反応液とし、それを反応管に流しておき、マイクロ波照射場の直前で不活性ガスを反応液に導入するのが好ましいことが判明した。

40

【0179】

マイクロ波照射場内の温度に関しては、反応液が不活性ガスを挿入された状態で反応管内を還元反応をしながら流動するため、温度制御をしても変動しやすい。しかし、銀ナノ粒子の合成中に調べた結果、突発的な一瞬の温度の低下幅が少なく、その温度低下は最大で15℃であることがわかった。この温度低下を10℃以下に抑えることが、ナノ粒子の連続製造をより安定に進めることができることも判明した。反応液の温度変化の測定は毎秒行った。前記一瞬の温度低下とは、設定温度からパルス的に変動して低下したときのピーク値をいう。すなわち、「突発的な一瞬の温度の低下幅」とは、マイクロ波照射場内の

50

温度を1秒ごとに測定したときに、設定温度からパルス的に低下する低下幅のことをいう。また、本発明においては、「突発的な一瞬の温度の低下幅」が15、好ましくは10以下であることが好ましい。

【0180】

銀ナノ粒子の合成に関して、図1に示した構成で、1種類目の液として硝酸銀を含む液を第1の液源に、2種類目の液として硝酸銀の還元剤を含む液を第2の液源に用意し、それぞれプランジャーポンプで各所定の液送速度で、それぞれの液流路を通してT字型ジョイントに送り、T字型ジョイントで両液を混合すると、還元適性温度に上昇させる前に混合された両液は還元を開始してしまい、T字型ジョイントに接続されている液流路に流通した反応液が透明から黒色に変化する様子が観測された。

10

【0181】

窒素ガスを早期に挿入するため、この反応液が流れる液流路の長さを約3cmにし、液流路のT字型ジョイントに接続されている端部とは反対側の端部を第2のT字型ジョイントに接続し、第2のT字型ジョイントの一端に接続されている流路から窒素ガスを挿入し、反応液とともに第2のT字型ジョイントの一端に接続されている液流路を通り、マイクロ波照射場を通る反応管へと流入させた。これにより、銀ナノ粒子の合成を、反応管内壁に析出物の付着を生じさせることなく、長時間にわたって行うことができた。

【0182】

また、反応管のマイクロ波照射場を通る部分以外の少なくとも一部を、加熱源または冷却源としてのマイクロ波以外の温度制御手段を用いて温度制御して、金属ナノ粒子の粒径制御を行うことができる。これに狭く限定されないが、例えば上記一部を、ペルチエ素子を配した熱伝導性の比較的よい物体に接しさせたり、そのような容器内を通過させたり、第1・第2の液源の少なくとも一方をペルチエ素子を用いて温度制御して、金属ナノ粒子の粒径制御を行うことができる。

20

【0183】

マイクロ波照射による加熱の後に、反応液が通るチューブを加熱や冷却する場合においても、窒素に挟まれた反応液の場合は、小さな塊の液の為に、加熱の均一性があり、結果、再現性が良好である。又、大容量の加熱/冷却付きの回収タンクが不要であり、その為コスト的にメリットが生じ、生産性が向上する。

【0184】

マイクロ波照射による加熱の後に加熱/冷却する場合、気体を含む反応液を気液分離機構や気液分離膜を通すことで、気体を全部、もしくは一部を反応液から除き、同じ設備で、加熱/冷却の時間を増やすことができる。

30

【0185】

ペルチエ素子は電氣的に制御して温度を上げることも下げることも使い分けることができるため、金属ナノ粒子の粒径制御や反応適性温度や粒径制御温度を適性に制御することができる。

【0186】

また、金属ナノ粒子の製造工程内の、第1の液、第2の液、前記気体、反応液の各流路又はその近傍等の少なくとも一部に、温度、流量、液に関する反応進行情報や粒径に関する情報の少なくとも1つを検出するセンサーを配置し、その出力を所定の制御系にフィードバックして制御を行うことができる。

40

【0187】

また、金属ナノ粒子の連続製造工程内の反応液の流路もしくは分路における金属ナノ粒子の粒径を測定する手段を設け、金属ナノ粒子のその時点での粒径を測定することができる。

【0188】

反応液の流路もしくは分路にT型やY型等のジョイントを設け、前記ジョイントから反応液を採取して金属ナノ粒子の粒径を測定したり、反応液の流路もしくは分路において金属ナノ粒子の粒径を直接測定する手段、たとえば、レーザ光の位相回転を利用した測定手

50

段を設けることができる。

これらの粒径に関する情報、温度制御情報、流量制御情報は、たとえば、合成する金属ナノ粒子の粒径分布を制御することに役立つ。

【0189】

前出の銅の場合（比較例1）も実施例1と比較するとわかるように、実施例1のように窒素ガスを反応液に導入した場合は、鏡現象を生じずに前記予定量の合成ができたが、窒素ガスを反応液に導入しなかった比較例1では、鏡現象のため銅の合成が途中で止まってしまった結果になっている。実施例1は予定した量の銅ナノ粒子の合成を終えたので実験をやめたわけであるが、比較例1は同じ予定量を合成できなかったのである。

【0190】

銀の場合はさらにはっきりした違いが出ている。窒素ガスを反応液に導入しなかった比較例2では、銀塩を還元剤と混合した段階で、反応温度が反応適性温度に達してから約4分で鏡現象のため銀ナノ粒子の合成ができなくなり、マイクロ波照射をやめた。これに対して、窒素ガスを反応液に導入した場合は、実施例7のように、予定合成量を348g分の銀の合成に設定した場合、合成中全く鏡を生じずに4時間で全予定量の銀の合成を終えている。条件を適切に決めることにより、12時間以上の連続合成ができることを確認している。

【0191】

窒素ガスの流量について検討した結果、わずかな量でも鏡現象の軽減に役立つが、内径2mmで且つマイクロ波照射領域長が100mmの前出フッ素樹脂反応管の場合、0.4L/分以上で反応液に窒素ガスを流入させる効果が大きい。量産に適する合計流量を0.5L/分以上、さらに好ましくは1L/分以上に制御することが安定した効果を示すことがわかった。合計流量は2L/分以下であることがより好ましい。

【0192】

反応液を流す反応管の平均内径を2r(mm)としたときの不活性ガスの反応液への合計挿入量は、反応管の内径が2mm~3mmの場合は、 $0.2 \times r^2$ (リットル)/分以上であることが好ましく、 $0.5 \times r^2$ (リットル)/分以上であることがより好ましく、 $1.0 \times r^2$ /分以上であることがさらに好ましい。ただし、マイクロ波の周波数が2.4~2.5GHzにおいて、経済的には $3.0 \times r^2$ (リットル)/分を越えないことが望ましい。反応液が逆流しないで進行方向に流れるように不活性ガスの流量を設定する

場合がある。

【0193】

反応管の平均内径が3mm以下の時は、ガスの流量を $0.2 \times r^2$ (リットル)/分以上 $3 \times r^2$ (リットル)/分以下に、平均内径3mmを超える時は、 $0.2 \times r^2$ (リットル)/分以上 $8 \times r^2$ (リットル)/分以下にすることで安定した製品ができた。

【0194】

反応液に挿入した不活性ガスの反応管内における線速度が2m/秒以上であることが好ましく、線速度が5m/秒以上であるようにすると安定した合成を続けることができた。

【0195】

さらに、不活性ガスとしてのガスの種類を種々変えて実験してみた結果、アルゴンなど窒素以外の不活性ガスでも同様の効果があることが判明した。しかし、経済的には窒素ガスが特に好ましい。

【0196】

また、前記第1の液と第2の液を混合して反応液にする前に、前記第1の液と第2の液の少なくとも一方に気体を挿入して混相流にして後、前記第1の液と第2の液を混合して反応液にすることにより、反応系の緻密な制御を可能にする。

【0197】

前記第1の液と第2の液を混合して反応液にする前に、前記第1の液と第2の液に挿入する気体に異なる種類の気体を用いることができる。また、前記第1の液と第2の液を混合して後、気体を挿入する工程をさらに設けることによって、制御の質を金属の種類に適

10

20

30

40

50

するようにすることができる。

【0198】

また、挿入する気体の圧力または線速度を制御する工程を有するようにすることが好ましい。

【0199】

ナノ粒子の分散剤としてDisperbyk-190を用いた例を説明したが、これに狭く限定されないが、分散剤として、親水性のものが好ましく、たとえばポリオキシアルキレンアミン、モノアミン、ジアミン、ポリアクリル酸など多くの分散剤がある。また、反応液を構成する液の調整に攪拌作用を利用するにあたり、マグネティックスターラーを用いたが、本発明はこれに狭く限定されず、超音波を用いることなど、他の方法を用いることが可能である。超音波振動を利用する場合、たとえば、30KHzのような低周波の超音波、200KHzのような中程度の周波数の超音波、500KHz近傍の比較的高い周波数の超音波を、その周波数の特性を利用して、本発明の効果を一層大きくすることができる。

10

【0200】

反応液にマイクロ波を照射する場合、超音波を伝搬させることができるようにし、これにより、合成されるナノ粒子の粒子径やその分布を制御することができる。

【0201】

金属ナノ粒子コロイドを精製する手段としてはフィルターによるろ過、限外ろ過などを挙げることができる。

20

【0202】

また、実施例などにおいて、A液とB液の混合や反応液と不活性ガスの混合にT字型ジョイントを用いたが、本発明はこれに狭く限定されず、Y字型ジョイントや、混合する液や不活性ガスの種類や性質等を考慮して多種類の液やガスを混合することができるように設計したジョイントを用いて、還元反応等の効果を緻密に制御し、本発明の効果を一層大ならしめることができる。

【0203】

なお、反応液の作製手順は、金属ナノ粒子前駆体の還元剤を含む液を先に流通させておき、そこへ金属ナノ粒子前駆体を含む液を混合させる手順であることが好ましい。

【0204】

そして、先に流通させる金属ナノ粒子前駆体の還元剤を含む液とそれに混合させる金属ナノ粒子前駆体を含む液のうちの、少なくとも金属ナノ粒子前駆体の還元剤を含む液に、前記金属ナノ粒子前駆体を含む液を混合する前に、前記気体を挿入することがさらに好ましい。前記気体として不活性ガスを用いると特に大きな効果を発揮することが判明した。

30

【0205】

また、反応液の反応促進に用いるマイクロ波のモードに $TM_{0,1,0}$ モードを用いる例を実施例として記載したが、本発明はこれに狭く限定されない。たとえば、 $TM_{m,n,0}$ モード(m は0以上の、 n は1以上の整数)のマイクロ波定在波は、円筒の半径方向に電解の集中するところがあり、中心軸に平行な位置では均一な電界強度を有し、同様に利用できる。

40

【0206】

マイクロ波加熱では、電界による加熱を利用することができるが、磁界による加熱を利用することもできる。

【0207】

ナノ粒子の合成を安定化し、合成可能時間を長時間化し、合成品質を高めるには、反応液の流れをより良く制御することが好ましい。

【0208】

その一つの手段として、前記のように、反応液の反応進行状況などをモニターするための各種測定手段を随所に設置する方法がある。マイクロ波の電界をモニターする電界モニターとマイクロ波照射場内の温度あるいは反応管の温度を検出する温度計の少なくとも一

50

方をマイクロ波照射場内に設け、その測定結果をマイクロ波発振器・制御器にフィードバックして、マイクロ波の発信状況を制御するほか、高いレベルの自動製造システムの構築を実現できるものである。

【0209】

図示していないが、必要に応じて各種測定手段を随所に設けることができる。電界モニターと温度計は少なくともそれらの一部がマイクロ波発振器・制御器にフィードバックされている。このほかに、不活性ガスの流量に関しては、たとえば毎分の流量を測定する手段を流路や不活性ガス源の一部に設けることができ、反応液を構成する各液の流量や成分の測定手段をT字型ジョイントあるいはその手前の液流路等に設けることができ、温度の測定手段も温度計に限られず要所に設けることができ、反応管内壁への析出付着物の光学的小よび/または電氣的等検出手段を反応管や制御回路等へ設けることができ、反応液の反応過程や反応後のナノ粒子の粒径や粒径分布、平均粒径などの電氣的および/または光学的小よび/または電氣的等測定手段を反応管あるいはその近傍あるいは回収タンクなどに設けることができる。

10

【0210】

還元適性温度は金属塩と還元剤、分散剤等添加剤によって異なる。銀の場合、実施例5では還元適性温度が70°Cなので、マイクロ波の設定温度を70°Cに設定し、反射電力と温度測定を行った。反応液に不活性ガスを導入しない比較例2においては、マイクロ波の照射を開始後、反応温度が70°Cに達した54秒から140秒までの86秒における反射電力は75~308Wであった。また、この間で150W以上を記録したのは46回で、その間300Wを超えたのは2回であった。140秒から停止させる292秒までの152秒の間の反射電力は38~503Wで、150W以上が78回、300W以上が22回であった。これ以上続けることは危険であったので、マイクロ波照射をやめた。これに対して、反応液に不活性ガスを導入した実施例5の場合は、マイクロ波の照射を開始後、反応温度が70°Cに達した52秒から実験終了した352秒後の300秒の間での反射電力は0~219Wであった。また、その間に100W以上を記録したのは12回で、その内で150W以上を記録したのが5回で、その内、200~230Wを記録したのが2回であった。また、230W以上はなかった。これより、少なくとも、反射電力が150W以上の出現回数が20秒で8回以上になると鏡ができやすいといえる。液の逆流の影響も考慮を要する。

20

30

【0211】

これら各種測定手段の測定結果は、製造仕様等によってコントロールすることができる。例えば、測定データをマイクロ波発振器・制御器および/または図示していないシステム制御回路にフィードバックして製造システムを制御することにより、平均粒径、粒径分布などをコントロールすることができる。

【0212】

以下、本発明の他の実施の形態例に用いたナノ粒子の製造装置の図である図2を引用して、本発明をさらに詳細に説明する。

【0213】

発明者らは、製造条件により、マイクロ波照射、熱伝達状況、化学反応などのシミュレーションソフトウェアを導入し、製造条件とその進行具合、製造速度、製造品質などとの対応を調べた。ソフトウェアとしては、マイクロ波のモードや過熱状況等をシミュレーションするソフト、熱の伝達状況、時間的变化などをシミュレーションするソフト、化学反応の状況をシミュレーションするソフトなどのシミュレーションソフトを用いた。たとえば、COMSOL MULTIPHYSICSのRFモジュール、伝熱モジュール、化学反応工学モジュール、粒子トレーシングモジュール、CFDモジュール、最適化モジュール等を適宜用いてシミュレーションを行う。そして、シミュレーション結果と部分的実験や実際の製造工程などとを対比し、考察を加えた。その結果と実際の実験や製造工程の部分あるいは全体とを合わせて、工程管理データを作成した。それを実際の製造管理に活用した。

40

50

【0214】

金属塩や還元剤の他、これに必要に応じて分散剤、界面活性剤、保護材、溶剤などを混合させた反応液を作製する。それにマイクロ波照射場でマイクロ波を照射する。還元反応を推進させた反応液を反応液取出部に送る。後述する図1や図2の反応液取出部に反応状況判断手段(図示せず)を配置してある場合は、所定レベル以下の反応液を抽出し、再度マイクロ波照射場を通過する反応管に流し、マイクロ波を照射する。

【0215】

照射するマイクロ波の周波数は反応目的に応じて選択することができる。多くの場合、経済的に入手しやすい2.4~2.5GHzが好ましいが、反応処理の目的や制御条件等によって、たとえば、加熱速度等の微妙な調整や流速・反応管の条件等に適した周波数を用いた検討も行った。

10

【0216】

図2において、符号2aはマイクロ波照射場、7a~7n, 7rは反応管、21a~21cはガス源、30b~30eは反応液取出部、33a~33cは液源、34a~34c, xは回収タンク、71a~71c, 78a~78cは流路、a-10~a-30は矢印である。

【0217】

本発明のナノ粒子等微粒子製造装置では、反応液取出部など必要箇所に、微粒子の反応状況判断手段、粒径観測手段、粒径分布観測手段、成分観測手段、限外ろ過などの粒径選択や分別手段、分級手段、分流手段、加温や冷却等を含む温度調節手段などの少なくとも1つを設けて、製造する微粒子の製造品質向上を図ることができる。

20

【0218】

図2を参照して、本発明の実施の形態例における反応液の流れを説明する。図1の流路78を矢印a-8方向に進み、反応管7に入り、マイクロ波照射を受けた反応液は、反応管7aを矢印a-9方向に進み、接続部30を経て、反応管7aを矢印a-10方向に進んで反応液取出部30aに到達する。反応液取出部30aに到達した反応液は、反応液取出部30aに配置されている反応状況判断手段(図示せず)や分級手段(図示せず)によって、第1の所定の規格と第2の所定に規格に分類される。第1の所定の規格に分類された反応液は反応管7bを矢印a-11方向に進み、回収タンク34に収納される。第2の所定の規格に分類された反応液は反応管7cを矢印a-12方向に進み、反応液取出部30bに到達する。

30

【0219】

反応液取出部30bに到達した反応液は、反応液取出部30bに配置されている反応状況判断手段(図示せず)や分級手段(図示せず)によって、反応が不十分な第3の所定の規格と粒径が大きい第4の所定に規格に分類され、第4の所定の規格に分類された反応液は、矢印a-13方向に進み、所定の用途用の回収タンク34aに収納されるか、再度溶解して第3の所定の規格の反応液に入れられる。

【0220】

第3の所定の規格の反応液は、反応管7dを矢印a-14方向に進んで反応液取出部30cに到達する。反応液取出部30cに到達した反応液は、反応管7eを矢印a-17方向に進み、反応管7fに入り、再度マイクロ波照射を受ける。反応液取出部30cでは、必要に応じて、液源33aから流路78aを流れる液に、ガス源から流路71aを矢印a-15方向に流れるガスを導入されて反応液とされる。

40

【0221】

反応管7fに入り、再度マイクロ波照射を受けた反応液は、反応管7gを矢印a-18方向に進んで反応液取出部30dに到達する。反応液取出部30dでは、第5の所定の規格に分類された反応液は、反応管7nを矢印a-20方向に進み、回収タンク34bに収納される。あるいは、反応液が反応管7aを通る反応液と同様なもの時は反応管7hを矢印a-19方向に流れて接続部30に到達して、反応管7aを矢印a-10方向へ流れる反応液になる。反応液がそれら以外のもの時は、反応管7iを矢印a-21方向に流

50

れて反応液取出部 30 e に到達する。反応液取出部 30 e では、流路 78 b を矢印 a - 23 方向に流れる液源 33 b からの液に、流路 71 b を矢印 a - 22 方向に流れるガス源 21 b からのガスが混入されたものが、流路 78 b を矢印 a - 24 方向に流れて、反応管 7 i からの反応液と混合される。前記混合液は、反応液取出部 30 e から反応管 7 j を経て反応管 7 k に入り、マイクロ波照射を受け、反応管 7 l を矢印 a - 26 方向に流れて反応液取出部 30 f に到達する。このときのマイクロ波照射は反応管 7 に照射したものと異なる条件でもよく、その場合は、前記のマイクロ波照射場と異なるマイクロ波照射場を使用することもできる。

【0222】

反応液取出部 30 f では、流路 71 c を矢印 a - 27 方向に流れるガス源 21 c からのガスが混入された液源 33 c の液が、所定の条件で流路 78 c を矢印 a - 28 方向に流れて、反応管 7 l からの反応液と混合される。前記混合液は反応管 7 m を矢印 a - 29 方向に流れて、マイクロ波照射場 2 a でマイクロ波照射を受ける。

10

【0223】

マイクロ波照射場 2 a でマイクロ波照射を受けた反応液は、反応管 7 r を矢印 a - 29 方向に流れて、回収タンク x に入る。回収タンク x では、反応液に物理的、化学的、電気的あるいはその他の合成あるいは加工処理等を行うことができる。例えば、合成物質の形成やデバイスの作成なども行うことができる。

【0224】

図 2 では、図の煩雑さを避けるため、図 1 で図示したようなセンサーを図示しなかったが、必要などころに各種センサーを配置しており、それらの検出結果をシステムや必要部分の制御に反映させている。また、マイクロ波照射場では、反応管 7, 7 f, 7 k などのように、同一マイクロ波照射場に複数本の反応管を配置して、それぞれのマイクロ波照射条件に応じたマイクロ波照射を行っている。例えば、マイクロ波の一つの定在波の中で、マイクロ波の強度が異なる位置に異なる反応管を配置し、反応液に異なる照射条件で反応液にマイクロ波を照射することができる。また、複数箇所にマイクロ波強度の極値がある場合、複数の反応管の配置をマイクロ波強度の極値の位置に配置するとともに、他の反応管をマイクロ波強度の極値の位置からずらして配置することにより、反応液の温度を緻密に制御することができる。そして、これらの反応管の何本かは、微粒子の連続合成に利用できる。また、反応管の間に、粒子の分別手段や加熱あるいは保温手段を配置し、粒径の制御や選別を行うことができる。

20

30

【0225】

粒径の揃ったナノ粒子を製造する方法の一つに、マイクロ波照射条件を弱くして、反応度を低くし、反応進行状況判定手段や分級手段などを駆使して分級し、マイクロ波を選択的に繰り返し照射するなどにより、粒径をコントロールすることを挙げることができる。粒径を選別する手段として、例えば限外濾過を利用することもできる。また、反応性ガスの利用などにより、ナノ粒子の改質が可能である。

【0226】

なお、本発明の方法で製造した金属ナノ粒子には、その製造上、反応液に挿入して混相流とした気体、不活性ガス、窒素ガス等が少なくとも微量混入している可能性が大きい。

40

【0227】

図 1 や図 2 において説明した装置は本発明の製造装置あるいは製造システムの例を説明する例である。本発明では、図 1 や図 2 の反応管に接続してある接続部や反応液取出部を反応管に設ける数を適宜増減することができる。そして、図示していないが、接続部や反応液取出部の一部や、接続部や反応液取出部以外の所定個所に、反応液の取出の他に、混相流にした反応液のガスの少なくとも一部を取り出したり、ガスを追加したりすることができるガス調整機能を持たせたり、反応液の粒径測定機能を持たせたり、ガスや反応液の拡販機能を持たせたり、液やガスの送出機能を持たせたり、反応液の調査機能等を持たせることができる。これら各機能は、必要に応じて設けることができ、必ず設けるという意味ではない。例えば、反応液取出部は、液を取り出す必要がでたときにその機能を用いる

50

ことができる。

【0228】

照射するマイクロ波の周波数は、0.8 GHz以上の周波数を用いると効率がよい。しかし、周波数をあまり高くすると、シングルモードで用いる場合、マイクロ波の照射強度を最強の位置から3デシベル低下した範囲が狭くなるので、注意が必要である。通常の場合、6 GHz以下が好ましい。

【0229】

反応管は、少なくとも内側がPFAやPTFAなどのフッ素樹脂が好ましい。合成する物質によっては石英ガラスを用いることもできる。石英ガラスの内側にフッ素樹脂を配して用いることも好ましい。また、反応管の内径(直径)は16 mm以下が好ましく、10 mm以下がさらに好ましく、6 mm以下が特に好ましい。

10

【0230】

反応管の形状は、概ね任意に作成できる。例えば、図9に符号101で示した直線型、図10符号102で示した曲線型、図11に符号103で示した内径と外径が異なる曲線型を機能性接続部で接合した機能性付加型など種々ある。実際には、石英ガラスの如き耐熱性のガラス材で作成された反応管に限定されず、フッ素樹脂製の反応管の如く柔軟性のある反応管を用いる場合は、図9～図11のような形状の他に、線状に作成した柔軟性のある樹脂製の反応管を用いることができる。

【0231】

反応管は、前記のように、反応系の途中で接続可能可能であるが、さらに、特に柔軟性のある反応管の場合は、反応半の途中において、形状の変形や内径の変形などを加えることができるように構成することもでき、使用する上での自由度が大きい。

20

【0232】

図10, 図11において、符号102c, 102d, 103a, 103c, 103eは反応管の直線部、103b, 103dは曲線部、102aは曲線部の外側、102bは曲線部の内側、103f, 103gは反応液取り出しや追加機能やガスの取り出しや追加あるいは変更機能や送液ポンプ機能や攪拌機能など、必要な機能を装備した接続部あるいは反応液取り出し部の例である。製造に必要な機能を選択的に備える場合、多用途に備える場合などもある。

【0233】

本発明の金属ナノ粒子は、顧客の要望に応じて、前記種々の形態をとって製品になりうるものである。そして、本発明は、前記種々の例に狭く限定されず、本発明の技術思想に従って多くのバリエーションを可能としている。たとえば、前記各実施例では、それぞれ反応液の構成成分の割合を適宜増減してもよい。また、図1や図2のセンサーからの検出情報を基に、各構成要素の組み合わせ方、使用不使用の選択、ナノ粒子によっては、還元力のある水素や物質改変性のある反応性ガスの利用によるナノ粒子の改善、構成要素の洗浄等々をあげることが出来る。また、図2を用いて説明した前記の本発明は、反応液にガス源からのガスを混合しない反応液を用いてナノ粒子を製造する製造工程、製造装置、それらを用いて製造したナノ粒子にも適用可能なものであり、粒径の揃ったナノ粒子を安価に提供できるという多大な効果を発揮するものである。

30

40

【0234】

本発明の説明においては反応液に気体として不活性ガスを導入して、反応管内壁に析出物の付着を防ぐことを中心に説明してきた。還元性のある水素ガスを不活性ガスの代わりに導入することもでき、半導体分野などで使われている反応性ガスを導入することもでき、鏡を防ぐとともに、物性の付与、粒子の改質をすることも可能である。また、マイクロ波照射部分を複数段設けて、制御により多目的に使うこと、すなわち、還元反応その他を高精度に実施することも可能である。マイクロ波として複数種類の波長を用いることも可能である。

微粒子自体の測定器と組み合わせて、種々の測定、加工なども可能である。

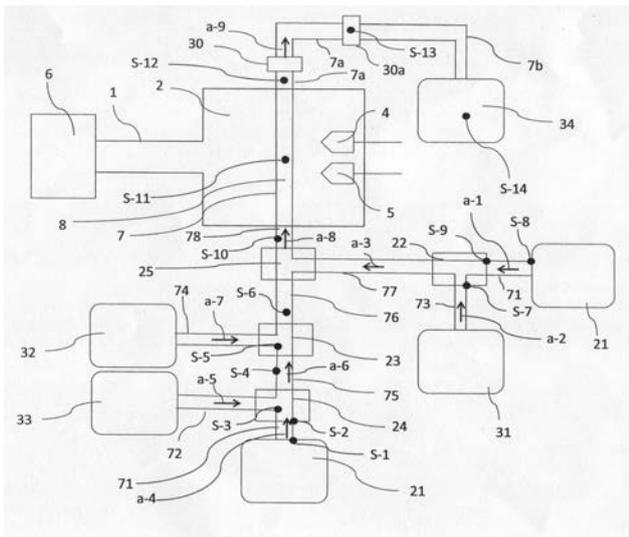
【産業上の利用可能性】

50

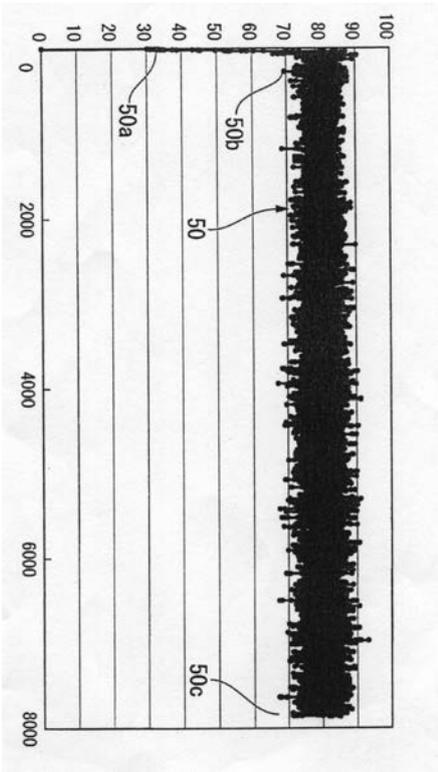
【 0 2 3 5 】

本発明の金属ナノ粒子の連続的な製造方法、製造装置、銅、銀などに代表される金属ナノ粒子は、製造コストが安く、製品を製造したときの品質のバラツキが小さいことやナノ粒子の特性などの利点を有するので、触媒業界、電子基板の配線、電子部品の接合など電子・電機業界、自動車業界における広い技術分野において大きな効果を発揮する。

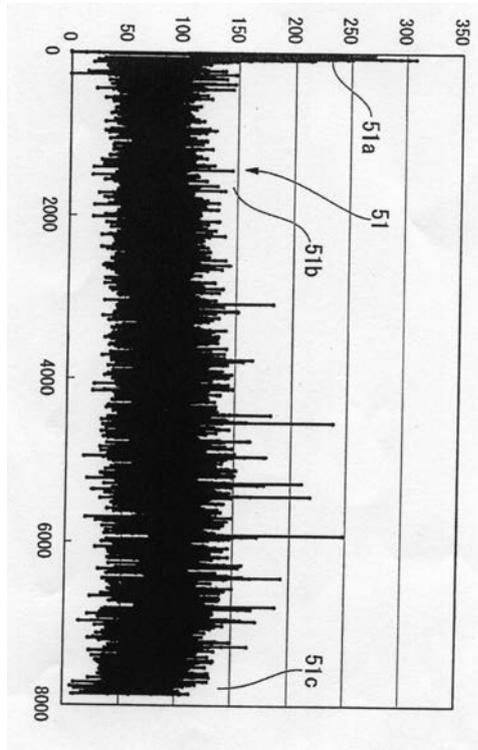
【 図 1 】



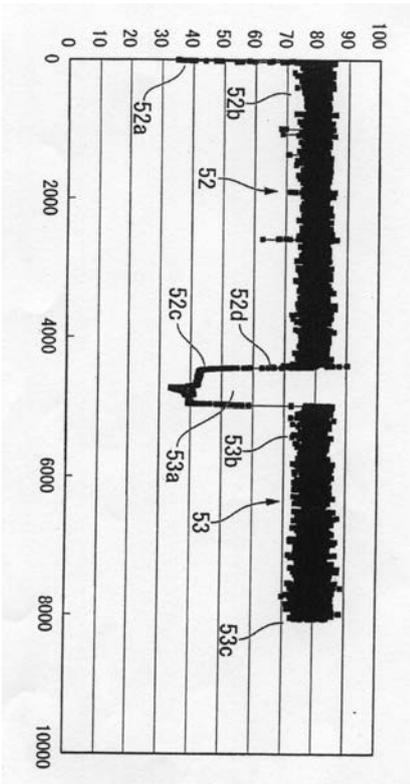
【 3 】



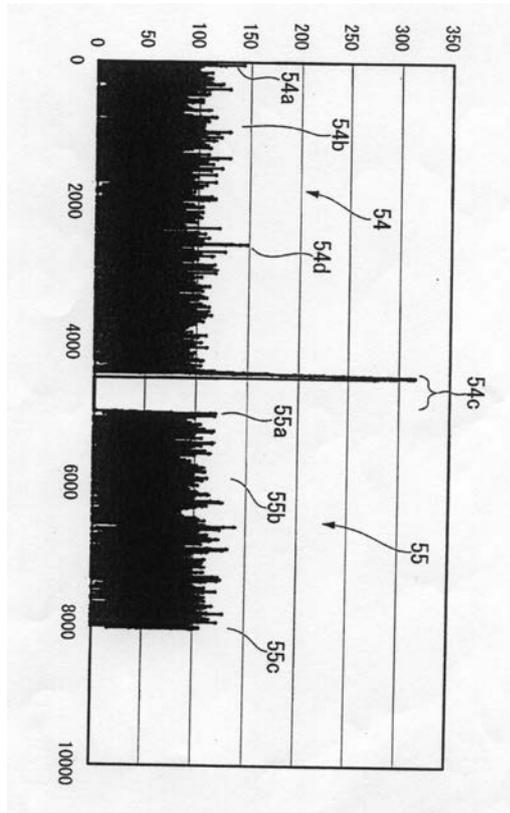
【 4 】



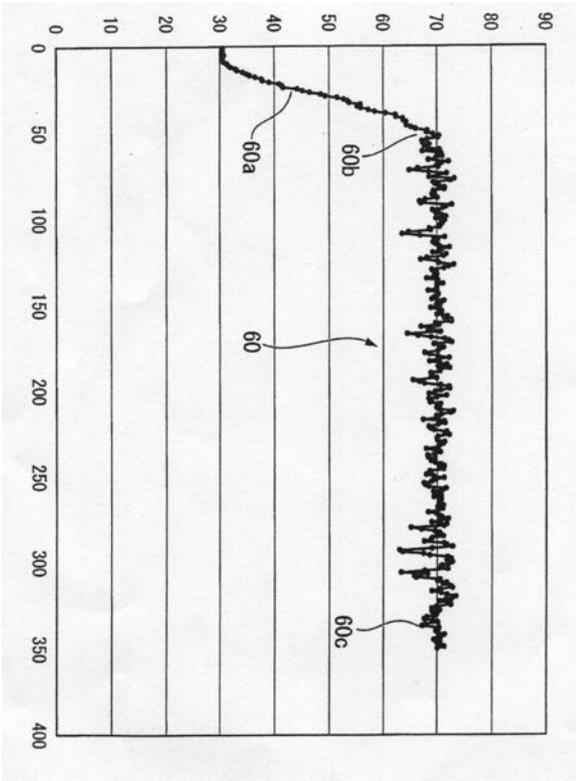
【 5 】



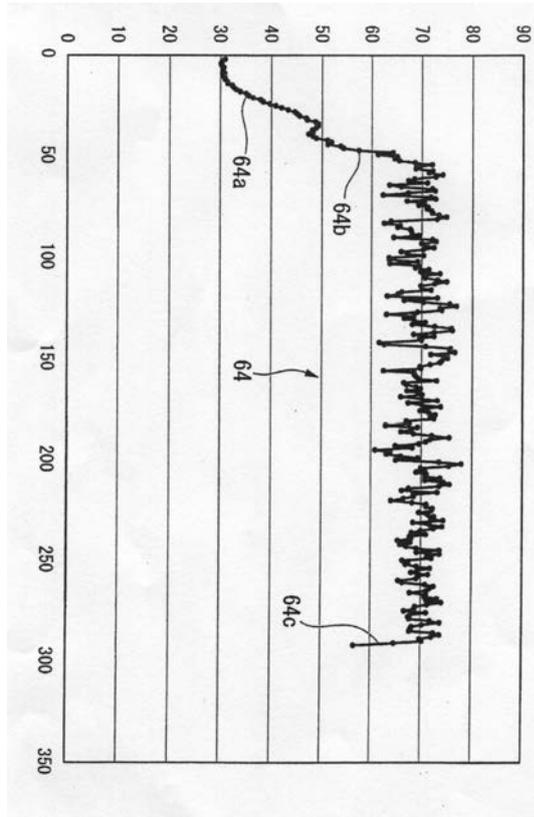
【 6 】



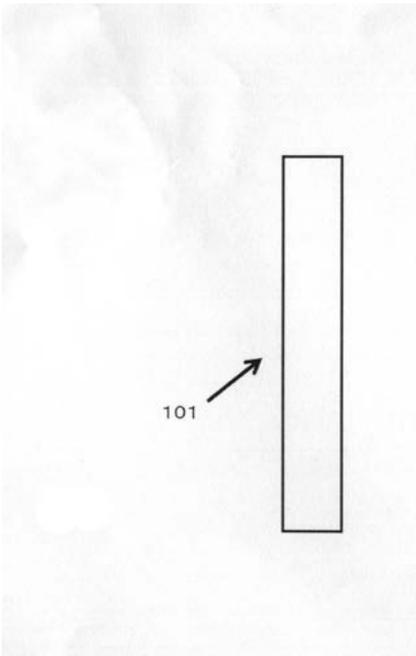
【 図 7 】



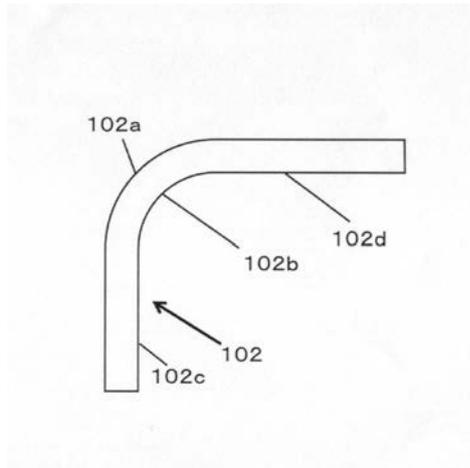
【 図 8 】



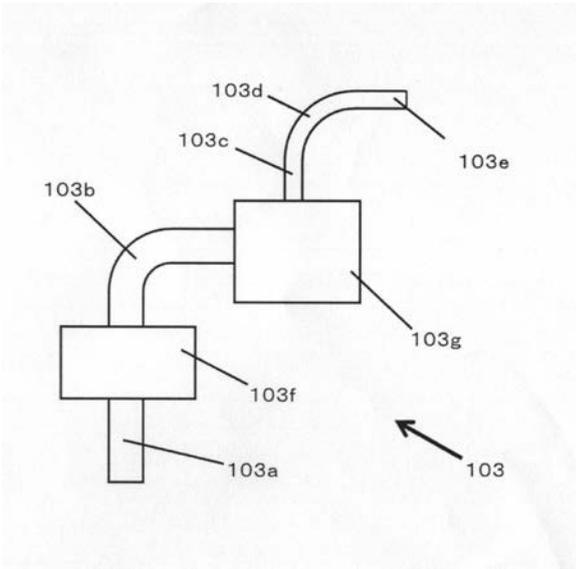
【 図 9 】



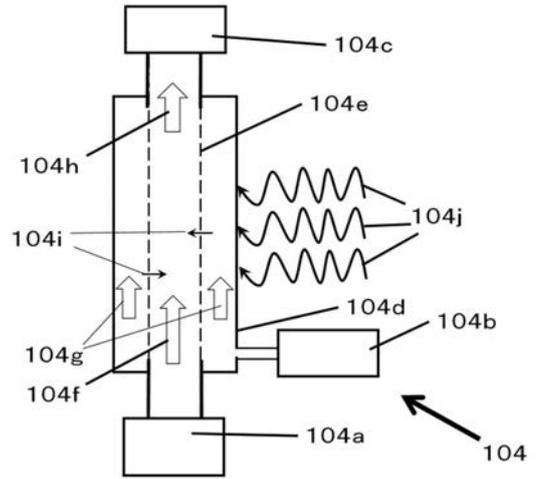
【 図 10 】



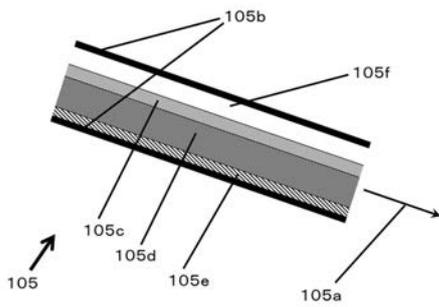
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 国上秀樹

埼玉県越谷市大字増森 1 5 4 4 - 1 9 株式会社 新光化学工業所内

Fターム(参考) 4G075 AA03 AA13 AA27 AA52 AA62 AA63 AA65 BA06 BB05 BD13
BD22 CA02 CA26 CA57 CA62 CA63 DA02 DA13 DA18 EA05
EB21 EB31 FB12
4K017 AA03 BA02 BA05 CA08 EJ01 FB03 FB05 FB07 FB11