

金属液滴の新たな微細化方法の開発

山本 建次*¹・清水 正高*¹

Development of New Size Reduction Method of Metal Droplets

Kenji YAMAMOTO and Masataka SHIMIZU

金属微粒子を得るための新しい方法として、油中水型(W/O)エマルジョンの水滴、および水中油型(O/W)エマルジョンの油滴の微細化技術として確立した膜透過法を、金属液滴に適用することを試みた。その結果、エマルジョンの膜透過と同様、金属液滴は使用した多孔質ガラス膜の細孔径以下に微細化できること、そして、多孔質ガラス膜の細孔径が同じであっても、膜透過圧力が高く（流束が大きく）なるに従い、膜透過後の金属液滴径は分布幅を維持したまま小滴径側にシフトすることがわかった。ただし、金属液滴の膜透過には、エマルジョンの場合よりも5~10倍程度高い圧力が必要であった。

キーワード：金属液滴，微細化，膜透過法，多孔質ガラス膜

1 はじめに

特にエレクトロニクス関連分野では、さまざまな種類の金属微粒子へのニーズが高まっており、求められる微粒子のサイズは著しく微細になってきている。こうした中、筆者らはこれまでに、膜乳化法による単分散金属粒子の生成技術を確認し、狙いどおりの均一なサイズの金属微粒子を得ることを可能とした¹⁾。本報では、さらに微細な金属粒子を得るための新しい方法として、エマルジョン液滴の微細化技術として筆者らが確立した膜透過法²⁾を、水や油よりも表面張力の大きな金属液滴に適用することを試みた。具体的には、金属液滴を油剤に分散させた金属液滴分散物を、加圧して多孔質ガラス膜の細孔を高速で通過させることにより、金属液滴を微細化する方法を検討した。

2 実験方法

2-1 使用物質

金属として、44.7Bi-22.6Pb-8.3Sn-5.3Cd-19.1In合金（融点46.8℃、㈱ニラコ製）を予め膜乳化法により平均粒径37μmに調製した金属粉末、分散媒に複数の脂肪酸エステルを混合した油剤、微

細化用素子に均一で多数の細孔を有する多孔質ガラス膜（エス・ピー・ジーテクノ㈱製）、微細化後の金属粒子の洗浄剤にトルエンおよびエタノールを使用した。

2-2 金属液滴の微細化実験

本報では、微細化前の比較的大きな固体粒子状金属を金属粉末、金属が熔融して液体粒子状になったものを金属液滴、金属液滴を冷却固化して微細な固体粒子になったものを金属微粒子と定義した。

図1の装置を使用して、まず、タンクに金属粉末と油剤を投入し、70℃に加熱することにより金属粉末を熔融させ、金属液滴が油剤中に分散した状態を作った。次に、窒素ガスを用いて、タンク内を所定の圧力（膜透過圧力）で加圧することにより、金属液滴分散物を多孔質ガラス膜の細孔を高速で通過させる膜透過を行った。多孔質ガラス膜は、細孔径20.2μm、10.9μm、5.5μmの3種類を用いた。なお、細孔径20.2μmに関しては、膜透過圧力を変えて膜透過実験を行い、膜透過圧力が膜透過後金属液滴径に及ぼす影響を調べた。また、多孔質ガラス膜を透過させた後の金属液滴分散物を液体窒素で急冷することにより、金属液滴を固化して金属微粒子とし、金属微粒子に付着し

*1 材料開発部

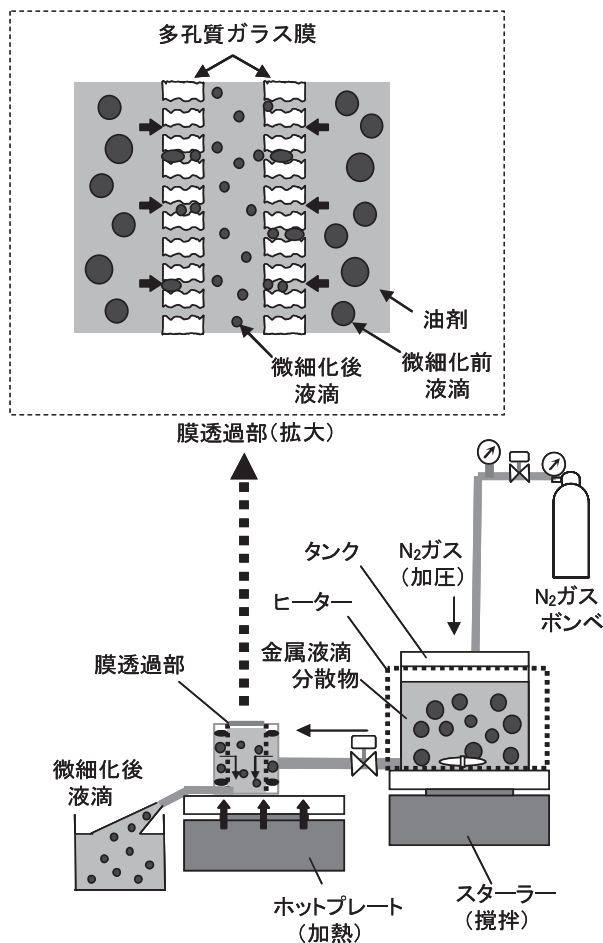


図1 膜透過実験装置

た油剤を除去するために、トルエンおよびエタノールで洗浄した。さらに、遠心沈降および真空乾燥を行い、金属微粒子を乾燥粒子として回収した。

2-3 微細化に関する評価方法

金属液滴の微細化について評価するため、膜透過後金属液滴径分布をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置（株式会社津製作所製，SALD-2000）により測定し、液滴サイズを平均液滴径（体積積算液滴径分布における50%径）、単分散性を滴径分散係

数 δ （体積積算液滴径分布における90%径と10%径の差を50%径で除した値）³⁾で評価した。また、必要に応じて、膜透過後金属液滴を光学顕微鏡（オリンパス光学工業株式会社製，BHS-323）で観察した。

3 結果および考察

3-1 膜細孔径と膜透過後液滴径の関係

多孔質ガラス膜の細孔径が $20.2\mu\text{m}$ 、 $10.9\mu\text{m}$ 、 $5.5\mu\text{m}$ 、それぞれについての膜透過実験の結果を表1に、多孔質ガラス膜細孔径と膜透過後金属液滴径の関係を図2に、得られた金属液滴の光学顕微鏡写真を図3に示す。

いずれの場合も、金属液滴は使用した多孔質ガラス膜の細孔径以下に微細化された。すなわち、エマルションと同様の挙動を示した。ただし、膜透過圧力は、エマルションの場合には、一般的に細孔径 $20\mu\text{m}$ で 0.1MPa 程度、 $5\mu\text{m}$ で 0.4MPa 程度もあれば充分であるが、それに比べ、今回の金属

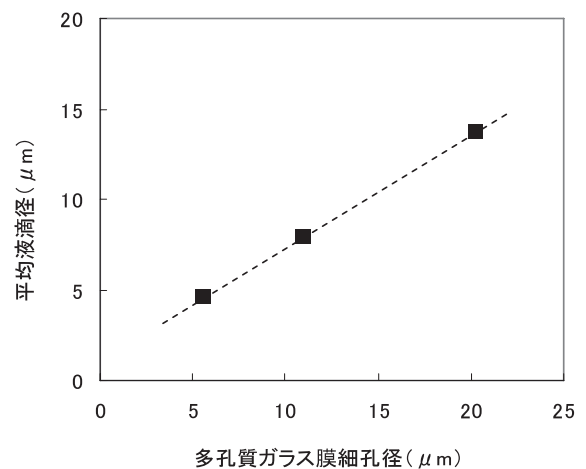


図2 膜透過後金属液滴径に及ぼす多孔質ガラス膜細孔径の影響

表1 多孔質ガラス膜各細孔径での所要膜透過圧力と膜透過後金属液滴径

膜細孔径 (μm)	膜透過圧力 (MPa)	体積積算液滴径分布 (μm)			δ
		10%径	50%径	90%径	
20.2	0.5	8.6	13.8	18.7	0.73
10.9	1.35	5.8	8.0	11.1	0.66
5.5	3.5	3.2	4.7	6.5	0.70

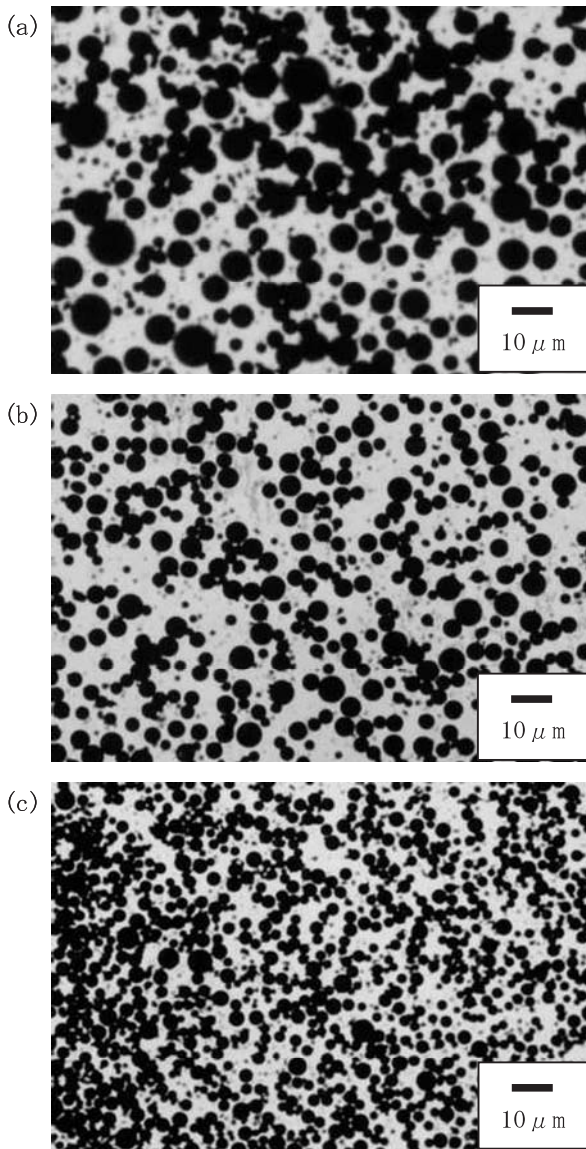


図3 各細孔径の膜透過で得られた金属液滴の光学顕微鏡写真
 (a) 細孔径 20.2 μm 膜透過後
 (b) 細孔径 10.9 μm 膜透過後
 (c) 細孔径 5.5 μm 膜透過後

液滴では、細孔径 20.2 μm で 0.5MPa, 5.5 μm で 3.5MPa と、5~10 倍程度高い圧力が必要であった。これは、金属の表面張力が水や油よりも大きいことが要因と推測するが、まだ解明には至っていない。

3-2 膜透過圧力と膜透過後液滴径の関係

多孔質ガラス膜の細孔径を 20.2 μm に固定し、0.5MPa, 1.0MPa, 1.5MPa の 3 通りの膜透過圧力で実施した金属液滴の膜透過実験結果を表 2 に、膜透過後液滴径分布と膜透過圧力（流束）の関係を図 4 に示す。膜透過圧力が高いほど、金属液滴平均径は小さくなった。一方、 δ の値は、膜透過圧力に関係なく、0.73~0.74 とほぼ一定であった。つまり、多孔質ガラス膜の細孔径が同じであっても、膜透過圧力が高く（流束が大きく）なるに従い、膜透過後の金属液滴径は分布幅を維持したまま小液滴側にシフトした。この挙動は、エマルションの膜透過においても同様に見られる。

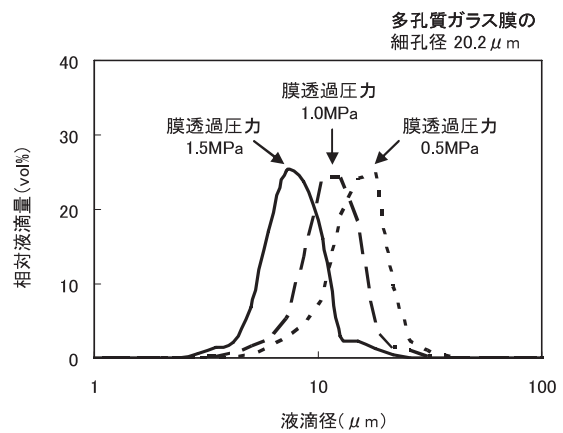


図4 膜透過後金属液滴径分布に及ぼす膜透過圧力（流束）の影響

表2 各圧力での膜透過によって得られた金属液滴径

膜細孔径 (μm)	膜透過圧力 (MPa)	体積積算液滴径分布 (μm)			δ
		10%径	50%径	90%径	
20.2	0.5	8.6	13.8	18.7	0.73
20.2	1.0	7.1	10.6	14.9	0.74
20.2	1.5	3.2	7.1	10.0	0.73

4 まとめ

金属液滴の膜透過法による微細化については、エマルションと同様に、以下の挙動を示した。

- 1) 金属液滴を多孔質ガラス膜の細孔径以下に微細化できた。
- 2) 同一細孔径の多孔質ガラス膜で膜透過を行った場合、膜透過圧力が高く（流束が大きく）なるに従って、膜透過後の金属液滴径分布は、分布幅を維持したまま小滴径側にシフトした。

ただし、金属液滴の膜透過に必要な圧力に関しては、エマルションの場合に比べ、5～10 倍程度高いことがわかった。

5 参考文献

- 1) 溝添光洋, 山本建次, 清水正高, 鳥越清: 宮崎県工業技術センター・食品開発センター研究報告, **49**, 13-16 (2004)
- 2) 久木崎雅人, 中島忠夫, 清水正高: 膜, **29**-5, 309-318 (2004)
- 3) 中島忠夫, 清水正高, 久木崎雅人: 化学工学論文集, **19**, 991-997 (1993)