(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 12 月 23 日(23.12.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/194579 A1

(51) 国際特許分類:
B22F 1/02 (2006.01) *B22F 9/14* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *C22C 19/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067401

(22) 国際出願日: 2015 年 6 月 17 日(17.06.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-127136 2014 年 6 月 20 日(20.06.2014) JP

(71) 出願人: 昭栄化学工業株式会社(**SHOEI CHEMICAL INC.**) [JP/JP]; 〒1630443 東京都新宿区西新宿二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 秋本　裕二(**AKIMOTO, Yuji**); 〒8410048 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜５番３　昭栄化学工業株式会社鳥栖事業所内 Saga (JP). 田中　秀樹(**TANAKA, Hideki**); 〒8410048 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜５番３　昭栄化学工業株式会社鳥栖事業所内 Saga (JP). 岩崎　峰人(**IWASAKI, Mineto**); 〒8410048 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜５番３　昭栄化学工業株式会社鳥栖事業所内 Saga (JP). 松尾　明子(**MATSUO, Akiko**); 〒8410048 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜５番３　昭栄化学工業株式会社鳥栖事業所内 Saga (JP).

(74) 代理人: 酒井　正己, 外(**SAKAI, Masami** et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂４丁目１３番５号赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).

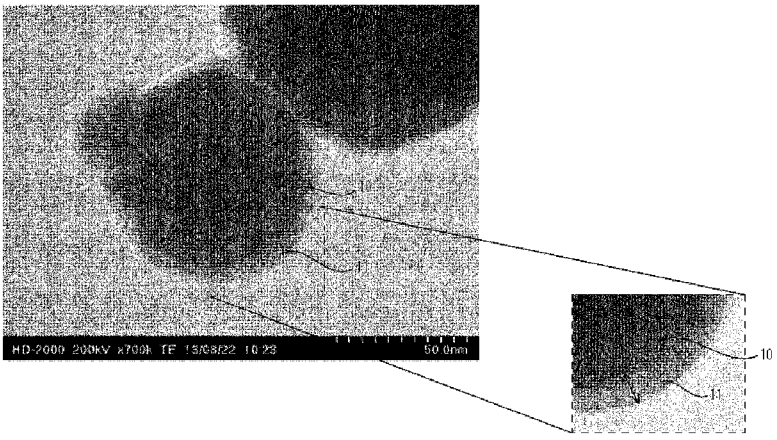
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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,

[続葉有]

(54) **Title**: CARBON-COATED-METAL POWDER, ELECTROCONDUCTIVE PASTE CONTAINING CARBON-COATED-METAL POWDER, LAYERED ELECTRONIC COMPONENT IN WHICH SAID PASTE IS USED, AND METHOD FOR MANUFACTURING CARBON-COATED-METAL POWDER

(54) 発明の名称 : 炭素被覆金属粉末、炭素被覆金属粉末を含有する導電性ペースト及びそれを用いた積層電子部品、並びに炭素被覆金属粉末の製造方法



(57) **Abstract**: The objective of the present invention is to provide: a carbon-coated-metal powder having few impurities, a narrow particle distribution, and sintering characteristics that are particularly suitable as an electroconductive powder of an electroconductive paste for forming an internal conductor of a ceramic layered electronic component in which a multilayered ceramic sheet and an internal-conductor layer are simultaneously baked; an electroconductive paste containing the carbon-coated-metal powder; a layered electronic component in which said paste is used; and a method for manufacturing the carbon-coated-metal powder. The carbon-coated-metal powder has characteristic properties for TMA or ESCA measurement. This carbon-coated-metal powder can be obtained by melting and vaporizing a metal raw material in a reaction container, conveying the generated metal vapor into a cooling pipe, and causing the carbon source supplied to the cooling pipe to endothermically decompose, whereby the metal vapor is quickly cooled, and a carbon coating film is formed on the surface of a metal core concurrently with the deposition of the metal core.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/194579 A1

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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

不純物が少なく、粒度分布が狭く、特には多層のセラミックシートと内部導体層とが同時焼成されるセラミック積層電子部品の内部導体形成用導電性ペーストの導電性粉末として好適な焼結特性を有する炭素被覆金属粉末、この炭素被覆金属粉末を含有する導電性ペースト及びそれを用いた積層電子部品、並びに炭素被覆金属粉末の製造方法を提供することを目的とする。前記炭素被覆金属粉末は、ＴＭＡ又はＥＳＣＡ測定において特有の特性を有するものである。この炭素被覆金属粉末は、反応容器内において金属原料を溶融・蒸発させて発生させた金属蒸気を冷却管内に搬送すると共に当該冷却管に供給されている炭素源を吸熱分解させることにより金属蒸気を急速冷却し、金属核の析出に並行して当該金属核表面上へ炭素被覆膜形成を行うことより得ることができる。

明　細　書

発明の名称 ：

炭素被覆金属粉末、炭素被覆金属粉末を含有する導電性ペースト及びそれを用いた積層電子部品、並びに炭素被覆金属粉末の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、特には、積層電子部品の内部導体（内部電極）や端子電極等を形成するのに好適な炭素被覆金属粉末と、この炭素被覆金属粉末を含有する導電性ペースト及びそれを用いた積層電子部品に関するものである。

また、本発明は、炭素被覆金属粉末の製造方法に関するものであり、特に、金属材料を溶融・蒸発させた後、供給した炭素源を吸熱分解させることにより金属蒸気を急速冷却して、金属核の析出に並行して当該金属核表面上への炭素被覆膜形成を行う方法である。

背景技術

[0002] 積層コンデンサ、積層インダクタ等のセラミック積層電子部品や、セラミック多層基板は、一般に誘電体、磁性体等の未焼成セラミックグリーンシートと内部導体ペースト層とを交互に複数層積層し、高温で同時焼成することにより製造される。内部導体としては、従来貴金属を用いるのが主流であったが、近年、ニッケル等の卑金属材料が多く用いられている。

[0003] ニッケル粒子は、酸化防止のために不活性雰囲気や還元性雰囲気等の非酸化性雰囲気中で焼成した場合、焼結が早く、比較的活性の低い単結晶粒子であっても４００℃以下の低温で焼結、収縮を開始する。一方セラミック層が焼結を始める温度は一般にこれよりはるかに高温であって、例えばチタン酸バリウムでは約１２００℃である。このように、両者の収縮挙動が異なるため、ニッケル粉末を含む内部導体ペーストとセラミックシートとを同時焼成した場合、セラミック層はニッケル膜と一緒に収縮しないことから、内部導体層とセラミック層との間でデラミネーションやクラックが発生しやすいという問題があった。

[0004] 前記の問題を解決する手法の一つとして、例えば、ニッケル粒子に炭素を被覆又は含有させることにより、ニッケル粒子の焼結開始温度を高くすることが提案されている（特許文献１、２）。特許文献１には、気相水素還元法等によりニッケル粉末を生成した後、３００～６００℃で炭化水素ガスとニッケル粉末とを接触させることにより、ニッケル粉末表面に炭素被覆膜が形成された金属粉末が開示されている。また、特許文献２には、ニッケル粒子とポリオールとを含む分散液を１５０～３５０℃で加熱してニッケル粒子表面に炭素を吸着、及び／又はニッケル粒子内に炭素を浸透させた炭素含有ニッケル粒子粉末が開示されている。

[0005] また、前記の用途とは全く異なるが、センサーや磁性材料に用いられているニッケル等の金属微粒子を、炭素被膜で被覆することにより表面改質することが知られている。例えば、特許文献３、４には、メタンガス等の炭化水素系ガスを含む雰囲気下、金属原料を溶融・蒸発させて生ずる金属蒸気を冷却することにより、炭素で被覆されたニッケル粒子を生成することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００５－００８９６０号公報

特許文献2：特開２００５－１５４９０４号公報

特許文献3：特開昭６３－０２００３２号公報

特許文献4：特開２０１０－２１２５８０号公報

特許文献5：特開２０１４－０２９０１２号公報

特許文献6：特開２０１４－０２９０１３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、前述の従来の技術には、以下のような問題があった。

特許文献１、２に開示されている製造方法では、予めニッケル粉末を生成

し、生成されたニッケル粉末に炭素被膜を被覆又は炭素を含有させていることから、炭素を被覆又は含有させる前にニッケル粉末表面に酸化膜が形成されている場合が多い。一旦、表面に酸化膜が形成されると、これを完全に除去することは難しく、特に、粒径が小さいニッケル粒子の場合、表面活性が非常に高いため、酸化膜の除去がさらに難しくなる。また特許文献１の方法で得られた炭素被覆ニッケル粉末から、自然酸化膜が除去されるとその除去痕であるくぼみが生成される。

[0008] ニッケル粉末表面に酸化膜が存在すると、この酸化膜上に炭素被膜膜が形成されたニッケル粉末が生成される。このような炭素被覆ニッケル粉末を用いて導電性ペーストを作製し、これを焼成すると焼成時にその酸化膜の酸素が炭素被覆膜の炭素と反応し炭酸ガスとして放出され、緻密で欠陥のない連続性に優れた良好な焼成膜を得ることができなかった。また、特許文献１、２の方法では、炭素被覆となる炭化水素化合物の分解温度より低い温度の熱処理で炭素被覆膜を形成していたので、水素、酸素等の不純物を多く含む炭素被覆膜が形成されていた。炭素被覆膜がこのような不純物を含むことにより、焼成時にガスが発生し、上記と同様に良好な焼成膜を得ることができなかった。さらには、炭素被覆膜やニッケル粒子自体に不純物が含まれることにより、十分な電気伝導性が得られない等の問題があった。

[0009] また、本発明者らが検討した結果によれば、特許文献３、４の方法により得られるニッケル粒子の粒度分布は非常に広く、前述した内部導体用として要求される粒度分布の狭いニッケル粒子を得ることができなかった。これは、金属原料を溶融・蒸発させて生ずる金属蒸気を一様に冷却することが難しく、ニッケル核の生成のタイミングが異なることによると推定される。

また、特許文献２の炭素含有ニッケル粉末は、収縮特性の改善を目的として提案されたものであり、収縮開始温度が９３１℃や１００７℃まで高くできているものの、収縮開始温度に達すると急激に収縮し始めることから 、１２００℃以上という高温で行われる焼成時に内部導体層とセラミック層との間でデラミネーションやクラックが発生しやすいという問題が十分に解決で

きていなかった。

[0010] 同様に、ニッケル粉末の収縮特性の改善を目的とした発明が特許文献５、６に開示されている。特許文献５、６に開示の発明では、ニッケル粉末に炭素を被覆させるのではなく、酸化ニッケルや水酸化ニッケルを被覆させることにより、ニッケル粉末の収縮特性を改善させている。しかしながら、特許文献５、６に記載の発明では、特に４００℃以下の低温での収縮挙動について考慮されており、１２００℃までの収縮挙動が考慮されていないため、上記と同様、デラミネーションやクラックが発生しやすいという問題が十分に解決できていなかった。

また、特許文献５、６では、酸化ニッケルや水酸化ニッケルが存在し、且つＸ線光電子分光（ＸＰＳ、ＥＳＣＡ）によってニッケル粒子表面の被覆膜等の状態を詳細に分析していないため、収縮特性の改善が十分ではなく、上記と同様、デラミネーションやクラックが発生しやすいという問題が十分に解決できていなかった。

[0011] 本発明は、前記の問題を解決するためになされたものであり、不純物が少なく、かつ、粒度分布が狭い炭素被覆金属粉末であって、これを積層電子部品の内部導体、電極形成用導電性ペーストに用いた場合には、デラミネーションやクラック等の欠陥が少ない積層電子部品の形成が可能な炭素被覆金属粉末を提供することを目的とするものである。また、そのような炭素被覆金属粉末を含有する導電性ペースト、それを用いた積層電子部品を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、不純物が少なく、かつ、粒度分布が狭い炭素被覆金属粉末の製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明にかかる炭素被覆金属粉末は、金属粉末と、当該金属粉末を被覆する炭素被覆膜とを有する炭素被覆金属粉末であって、

レーザー回折式粒度分布測定の体積基準の積算分率における１０％値、５０％値、９０％値をそれぞれＤ１０、Ｄ５０、Ｄ９０としたとき、Ｄ５０が

３００ｎｍ以下、（Ｄ９０－Ｄ１０）／（Ｄ５０）で示されるＳＤ値が１．５以下、

酸素含有量が、単位重量の炭素被覆金属粉末に対する酸素成分の重量比率で、粉末の比表面積１ｍ^2／ｇあたり１５００ｐｐｍ以下、

窒素－水素還元雰囲気中で、５℃／分の速度で室温から１２００℃まで昇温させてＴＭＡ（熱機械分析）測定を行ったとき、式（１）で示されるＸが５０以下である炭素被覆金属粉末である。

$$X(\%) = (X_{200℃} / X_{MAX}) \times 100 \quad \cdots (1)$$

（式（１）において、X_{MAX}：最大収縮率、$X_{200℃}$：２００℃の温度幅における最大収縮率と最小収縮率との差の最大値である。）

[0013] また、本発明の炭素被覆金属粉末は、ニッケル又はニッケルを主成分とするニッケル系粉末と、当該ニッケル系粉末を被覆する炭素被覆膜とを有する炭素被覆金属粉末であって、

酸素含有量が、単位重量の炭素被覆金属粉末に対する酸素成分の重量比率で、粉末の比表面積１ｍ^2／ｇあたり１５００ｐｐｍ以下、

ＥＳＣＡによる表面解析において、粒子表面から中心に向けて１ｎｍの位置における炭素原子の１ｓに帰属されるピーク位置に対して、粒子表面から中心に向けて１１ｎｍの位置における前記ピーク位置が、低エネルギー側にシフトしている炭素被覆金属粉末である。ＥＳＣＡによる表面解析において、前記の低エネルギー側へのシフトは、０．０８ｅＶ以上であることが好ましく、また、酸化ニッケル及び水酸化ニッケルに帰属されるピークが存在しないことが好ましい。この炭素被覆金属粉末を、「炭素被覆ニッケル系粉末」ということもある。この炭素被覆金属粉末（炭素被覆ニッケル系粉末）は、ＴＭＡ等で特徴づけられた炭素被覆金属粉末について規定された上記の特性（Ｄ５０、ＳＤ値、ＴＭＡ測定で定義されているＸ）を更に有することが好ましい。

[0014] 本発明にかかる炭素被覆金属粉末の製造方法は、

反応容器内において金属原料を加熱し、当該金属原料を溶融・蒸発させて

金属蒸気を発生させる金属蒸気発生工程と、

キャリアガスにより前記金属蒸気を前記反応容器内から冷却管に搬送する搬送工程と、

前記冷却管内において前記金属蒸気を冷却し、金属核を析出させる金属核析出工程と、

前記析出した金属核を成長させる金属核成長工程と、

を備える炭素被覆金属粉末の製造方法であって、

前記金属核析出工程では、前記冷却管内に炭素源を供給し、吸熱分解させることにより前記金属蒸気を急速冷却して、前記金属核の析出に並行して当該金属核表面上への炭素被覆膜形成を行う製造方法である。

本発明にかかる炭素被覆金属粉末は、上記の製造方法で得ることができる。

発明の効果

[0015] 本発明の炭素被覆金属粉末は、不純物が少なく、かつ、粒度分布が狭い微細な粉末であって、積層電子部品の内部導体、電極形成用導電性ペーストに用いた場合には適切な焼結挙動を示し、極めて薄く空隙の少ない電極の形成を可能にする。そのため、デラミネーションやクラック等の欠陥が少ない積層電子部品を、前記導電性ペーストを用いて得ることができる。

本発明の炭素被覆金属粉末は、上記の製造方法により得ることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明にかかる炭素被覆金属粉末の製造方法に用いるプラズマ装置の構成の一例を示した概略図である。

[図2]本発明にかかる炭素被覆金属粉末の製造方法に用いるプラズマ装置の構成の他の例を示した概略図である。

[図3]実施例１で得られた炭素被覆金属粉末のＴＥＭ（透過電子顕微鏡）像である。

[図4]実施例１～５、８、１１で得られた炭素被覆金属粉末のＴＭＡチャートである。

[図5]比較例１、３～５で得られた炭素被覆金属粉末のＴＭＡチャートである。

[図6]実施例５で得られた炭素被覆金属粉末において、結合エネルギー２７６～２９４ｅＶの間で測定されたＥＳＣＡによる表面解析結果を示す炭素の１ｓピークの、アルゴンイオンエッチング深さによる強度変化を示す図である。

[図7]実施例８で得られた炭素被覆金属粉末において、結合エネルギー２７６～２９４ｅＶの間で測定されたＥＳＣＡによる表面解析結果を示す炭素の１ｓピークの、アルゴンイオンエッチング深さによる強度変化を示す図である。

[図8]実施例１１で得られた炭素被覆金属粉末において、結合エネルギー２７６～２９４ｅＶの間で測定されたＥＳＣＡによる表面解析結果を示す炭素の１ｓピークの、アルゴンイオンエッチング深さによる強度変化を示す図である。

[図9]比較例３で得られた炭素被覆金属粉末において、結合エネルギー２７６～２９４ｅＶの間で測定されたＥＳＣＡによる表面解析結果を示す炭素の１ｓピークの、アルゴンイオンエッチング深さによる強度変化を示す図である。

[図10]実施例５で得られた炭素被覆金属粉末において、結合エネルギー８５０～８８０ｅＶの間で測定されたＥＳＣＡによる表面解析結果を示す図である。

[図11]実施例８で得られた炭素被覆金属粉末において、結合エネルギー８５０～８８０ｅＶの間で測定されたＥＳＣＡによる表面解析結果を示す図である。

[図12]実施例１１で得られた炭素被覆金属粉末において、結合エネルギー８５０～８８０ｅＶの間で測定されたＥＳＣＡによる表面解析結果を示す図である。

[図13]実施例１で得られた炭素被覆金属粉末のＳＥＭ（走査電子顕微鏡）像

である。

[図14]比較例３で得られた炭素被覆金属粉末のＳＥＭ像である。

[図15]実施例１で得られた炭素被覆金属粉末を用いて形成された焼成膜のＳＥＭ像である。

[図16]実施例１－１で得られた炭素被覆金属粉末を用いて形成された焼成膜のＳＥＭ像である。

[図17]比較例３で得られた炭素被覆金属粉末を用いて形成された焼成膜のＳＥＭ像である。

[図18]比較例５で得られた炭素被覆金属粉末を用いて形成された焼成膜のＳＥＭ像である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、具体的な実施形態に基づきながら本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、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。

[0018] 本発明にかかる炭素被覆金属粉末は、金属粉末と、前記金属粉末を被覆する炭素被覆膜とを有するものであって、特に積層電子部品の内部導体（内部電極）や端子電極を形成するのに好適であるが、これに限られるものではなく、他の各種用途に用いてもよい。

[0019] ［炭素被覆金属粉末］

炭素被覆金属粉末の金属としては、特に制限はないが、卑金属が好ましく、ニッケル及び銅のうち少なくともいずれか一方を含む金属が特に好ましい。具体的には、金属粉末として、実質的にニッケルのみからなるニッケル粉末、実質的に銅のみからなる銅粉末、ニッケルと銅からなる粉末、が特に好ましい。ここで、「実質的にニッケルのみからなる」とは、金属粉末中にニッケルを９８ｗｔ％より多く含むことをいう。同様に、「実質的に銅のみからなる」とは、金属粉末中に銅を９８ｗｔ％より多く含むことをいう。ニッケルと銅からなる粉末としては、２～２０ｗｔ％の銅を含むニッケル粉末が特に好ましい。

[0020] 炭素被覆金属粉末は、レーザー回折式粒度分布測定の体積基準の積算分率における１０％値、５０％値、９０％値をそれぞれＤ１０、Ｄ５０、Ｄ９０としたとき、Ｄ５０が３００ｎｍ以下、（Ｄ９０－Ｄ１０）／（Ｄ５０）で示されるＳＤ値が１．５以下である。Ｄ５０は好ましくは１００ｎｍ以上３００ｎｍ以下、さらに好ましくは１５０ｎｍ以上３００ｎｍ以下である。また、ＳＤ値はできるだけ小さいことが望ましいが、製造上、コストの点から０．５以下とすることは困難である。

[0021] 炭素被覆膜の厚さは、ＴＥＭの観察像から求めることができ、２～１５ｎｍが好ましい。上記範囲内であれば、焼結抑制効果が十分であり、かつ、焼成後に残存する炭素の量を低く抑えることができる。

[0022] また、炭素被覆金属粉末の酸素含有量は、単位重量の炭素被覆金属粉末に対する酸素成分の重量比率で、粉末の比表面積１ｍ^2／ｇあたり１５００ｐｐｍ以下、好ましくは１０００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは８００ｐｐｍ以下であって、できるだけ少ないことが望ましいが、１０ｐｐｍ以下にすることは困難である。なお、比表面積はＢＥＴ法で測定された比表面積である。例えば「粉末の比表面積１ｍ^2／ｇあたり１５００ｐｐｍ以下」とは、炭素被覆金属粉末の比表面積をａｍ^2／ｇとすると、炭素被覆金属粉末の単位重量に対して酸素含有量は（ａ×１５００）ｐｐｍ以下、すなわち炭素被覆金属粉末の表面積１ｍ^{2}に対して１５００×１０$^{-6}$ｇ以下ということである。

炭素被覆金属粉末に対して、粒径によっても異なるが、炭素含有量は０．５～３．５０ｗｔ％、酸素含有量が１ｗｔ％以下であってできるだけ少なく抑えることが望ましい。また、酸素を含む不純物含有量は３ｗｔ％以下に抑えることが好ましい。上記範囲内であれば、焼成後に残存する炭素及び不純物量が低く抑えられる。

[0023] さらに、炭素被覆金属粉末は、窒素－水素還元雰囲気中で、５℃／分の速度で室温から１２００℃まで昇温させて、熱機械分析（ＴＭＡ）測定を行ったとき、式（１）で示されるＸが５０以下となる。

$$X(\%) = (X_{200℃} / X_{MAX}) \times 100 \quad \cdots (1)$$

ここで、室温とは、２５～３０℃程度のことをいう。上記式（１）において、X_{MAX}は最大収縮率であり、室温から１２００℃までの範囲における最大収縮率をいう。$X_{200℃}$は、２００℃の温度幅における最大収縮率と最小収縮率との差の最大値であり、室温から１２００℃の間で２００℃の温度幅における最大収縮率と最小収縮率の差をそれぞれ求め、その差のうち最大となる値をいう。例えば、図４、５を参照して説明すると、昇温温度に対する熱収縮率を表す曲線が最も急激に変化する２００℃の温度幅における最大収縮率と最小収縮率との差が、$X_{200℃}$となる。すなわち、上記式（１）から算出されるＸ（％）は、室温から１２００℃の範囲でどの程度急激に炭素被覆金属粉末が収縮したかを示す指標であり、値が大きくなればなるほど、より急激に収縮していることが分かる。

[0024] X_{MAX}は１９．５％未満であることが好ましい。また、$X_{200℃}$における２００℃の温度幅をＴ～（Ｔ＋２００）℃としたとき、Ｔ℃＞４００℃であること好ましい。すなわち、最大収縮率と最少収縮率の差が最大となる２００℃の温度幅の開始温度が４００℃より大きいことが好ましい。また、室温から４００℃までの範囲における最大収縮率をX’$_{MAX}$としたとき、X’（％）＝（X’$_{MAX}$／X_{MAX}）×１００で示されるX’が３０以下であることが好ましく、さらに好ましくは２５以下である。これにより、炭素被覆金属粉末を含有する導電性ペーストで形成された導体層をセラミックシートと同時に焼成する場合の焼結挙動のずれによる欠陥が生じにくくなる。

[0025] ［炭素被覆金属粉末（炭素被覆ニッケル系粉末）］

炭素被覆金属粉末が、ニッケル系粉末と、このニッケル系粉末を被覆する炭素被覆膜とを有する炭素被覆金属粉末であって、ＥＳＣＡによる表面解析により以下の特性を有する炭素被覆金属粉末について説明する。ここでは、より分り易く説明するために、炭素被覆金属粉末を「炭素被覆ニッケル系粉末」と記載する。

[0026] 「ニッケル系粉末」とは、実質的にニッケルのみからなる、又はニッケルを主成分とするニッケル系粉末である。ここで、「実質的にニッケルのみか

らなる」とは、金属粉末中にニッケルを９８ｗｔ％より多く含むことをいう。また、「ニッケルを主成分とする」とは、金属粉末中にニッケルを５０ｗｔ％より多く含むことをいう。ニッケルを主成分とするニッケル系粉末としては、銅を含有するニッケル粉末、特には銅を２～２０ｗｔ％含むニッケル粉末が好ましい。

[0027] 炭素被覆ニッケル系粉末は、当該炭素被覆ニッケル系粉末の酸素含有量が、単位重量の炭素被覆金属粉末に対する酸素成分の重量比率で、粉末の比表面積１m^2／ｇあたり１５００ｐｐｍ以下、好ましくは１０００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは８００ｐｐｍ以下であって、できるだけ低いことが望ましいが、１０ｐｐｍ以下にすることは困難である。炭素含有量、酸素を含む不純物含有量については、前述の炭素被覆金属粉末と同様に説明される。

[0028] 炭素被覆ニッケル系粉末は、ＥＳＣＡによる表面解析において、粒子表面から中心に向けて炭素原子の１ｓに帰属されるピーク位置が変化している。そして、粒子表面から中心に向けて１ｎｍの位置における前記ピーク位置に対して、粒子表面から中心に向けて１１ｎｍの位置における前記ピーク位置が、低エネルギー側にシフトしている。この低エネルギー側へのシフトは、０．０８ｅＶ以上であることが好ましく、このシフト量が１．００ｅＶ以下の炭素被覆ニッケル系粉末が得られ易い。炭素原子の１ｓに帰属されるピークとは、具体的には結合エネルギー約２８４．６ｅＶ付近に存在するピークである。このようにシフトする理由は、以下のように考えられる。

粒子表面から中心に向けて１ｎｍの位置は、炭素被覆膜表面に近い部分であり、炭素が多く存在している。粒子表面から中心に向けて１１ｎｍの位置は、炭素被覆膜とニッケル系粉末との界面付近であり、炭素とニッケルによるニッケルカーバイド層が存在している。このように、粒子表面から中心に向けて１ｎｍと１１ｎｍの位置では、電子状態が異なるため、シフトが発生する。

このニッケルカーバイド層によりニッケルから炭素層へ連続的に変化することから接着力の高い強固な炭素被覆膜が形成される。

[0029] また、本発明の炭素被覆ニッケル系粉末は、ＥＳＣＡによる表面解析において、粒子表面に酸化ニッケル及び水酸化ニッケルに帰属されるピークが存在しないことが好ましい。酸化ニッケルに帰属されるピークとは、具体的には結合エネルギー約８５４．０ｅＶ付近に存在するピークである。水酸化ニッケルに帰属されるピークとは、具体的には結合エネルギー約８５５．７ｅＶ付近に存在するピークである。

このように、粒子表面に酸化ニッケル及び水酸化ニッケルがほとんど存在しないことから、本発明の炭素被覆ニッケル系粉末の酸素含有量は極めて低く制抑されていることがわかる。

[0030] 上記の構成を有する炭素被覆ニッケル系粉末によれば、不純物が極めて少ない炭素被覆ニッケル系粉末を得ることができる。また、炭素被覆ニッケル系粉末は上記の特性、構成に加え、さらにＴＭＡ特性等で特徴付けられた前述の炭素被覆金属粉末について好ましいと記載された炭素被覆膜の厚さ等の特性を含め該炭素被覆金属粉末と同様の特性（ＴＭＡ特性等）を有することが好ましく、これにより更なる効果が得られる。

[0031] ［炭素被覆金属粉末の製造方法］

本発明にかかる炭素被覆金属粉末の製造方法は、反応容器内において金属原料を加熱し、当該金属原料を溶融・蒸発させて金属蒸気を発生させる金属蒸気発生工程と、キャリアガスにより前記金属蒸気を前記反応容器内から冷却管に搬送する搬送工程と、前記冷却管内において前記金属蒸気を冷却し、金属核を析出させる金属核析出工程と、前記析出した金属核を成長させる金属核成長工程とを備える。当該方法は、金属核析出工程において、前記冷却管内に炭素源を供給し、吸熱分解させることにより前記金属蒸気を急速冷却して、前記金属核の析出に並行して当該金属核表面上への炭素被覆膜形成を行うものであり、この製造方法により前記の本発明の炭素被覆金属粉末を得ることができる。

以下、本発明にかかる炭素被覆金属粉末の製造方法について添付の図面を参照して具体的に説明する。

[0032] まず、図１を参照して、本発明にかかる炭素被覆金属粉末の製造方法に用いるプラズマ装置について説明する。図１は、本発明にかかる炭素被覆金属粉末の製造方法に用いるプラズマ装置１００の構成の一例を示した概略図である。

[0033] 反応容器１０１の内部には、金属原料が収容される。フィードポート１０７は、反応容器１０１の内部に金属原料を補充するものである。金属原料は、予め、装置の稼働を開始する前に、反応容器１０１内に所定量を準備しておき、装置の稼働開始後は、金属蒸気となって反応容器１０１内から減少した量に応じて、随時、フィードポート１０７から反応容器１０１内に金属原料が補充される。そのため本発明のプラズマ装置１００は、長時間連続して炭素被覆金属粉末を製造することが可能である。

[0034] 反応容器１０１の上方にはプラズマトーチ１０２が配置され、図示しない供給管を介してプラズマトーチ１０２にプラズマ生成ガスが供給される。プラズマトーチ１０２は、カソード１０４（陰極）と、プラズマトーチ１０２の内部に設けられた図示しないアノード（陽極）との間でプラズマ１０３を発生させた後、カソード１０４（陰極）とアノード１０５（陽極）との間でプラズマ１０３を生成し、 当該プラズマ１０３の熱により反応容器１０１内の金属原料の少なくとも一部を溶融させ、金属の溶湯１０８を生成する。さらにプラズマトーチ１０２は、プラズマ１０３の熱により、溶湯１０８の一部を蒸発させ、金属蒸気を発生させる。

[0035] キャリアガス供給部１０６は、金属蒸気を搬送するためのキャリアガスを反応容器１０１内に供給するものである。

反応容器１０１には、冷却管１１０が接続されている。反応容器１０１内で発生した金属蒸気は、キャリアガスにより冷却管１１０に搬送される。

冷却管１１０は、反応容器１０１側（上流側）から、金属蒸気を間接的に冷却する間接冷却区画ＩＣと、炭素被覆金属粉末を直接的に冷却する直接冷却区画ＤＣとを順次備える。間接冷却区画ＩＣは、内管１１２と外管１１３の二重管で構成されている。そして、内管１１２の外壁と外管１１３の内壁

との間の空間に冷却用流体を循環させ、冷却管１１０（内管１１２）の周囲を冷却又は加熱する。これにより、間接冷却区画ＩＣの温度が制御される。そして、この間接冷却区画ＩＣ内で、反応容器１０１からの金属蒸気、並びに当該金属蒸気からの金属核の析出に並行して金属核表面上へ炭素被覆膜が形成されることにより生成した炭素被覆金属粉末に対して間接冷却を行っている。炭素被覆膜の形成のために供給される炭素源については以下に説明されている。

[0036] 冷却用流体としては、前述したキャリアガスやその他の気体を用いることができ、また水、温水、メタノール、エタノール或いはこれらの混合物等の液体を用いることもできる。但し、冷却効率やコスト的な観点からは、冷却用流体には水又は温水を用いることが好ましい。なお、ここでは、冷却管１１０（内管１１２）周囲の冷却又は加熱する方法の一例として、冷却用流体を用いて説明したが、これに限定されない。例えば、冷却管１１０の周囲に外部ヒータを設けて冷却又は加熱を行ってもよい。

[0037] 直接冷却区画ＤＣでは、間接冷却区画ＩＣから搬送されてきた炭素被覆金属粉末に対し、図示しない冷却流体供給部から供給される冷却用流体を噴出又は混合して、直接冷却を行う。なお、直接冷却区画ＤＣで使用する冷却用流体は、間接冷却区画ＩＣで使用した冷却用流体と同じものでも異なるものでも良いが、取扱いのし易さやコスト的な観点から、前記キャリアガスと同じ気体を使用することが好ましい。また、冷却用流体が液体を含む場合は、当該液体は噴霧された状態で冷却管１１０（内管１１２）内へ導入される。

[0038] また直接冷却区画ＤＣでは、間接冷却区画ＩＣに比べて開口の断面積の大きい冷却管を採用してもよい。これにより、間接冷却区画ＩＣを通ってきたキャリアガスを急激に膨張させ、冷却効率を高めることができる。

なお、本明細書の図面において、間接冷却区画ＩＣ及び直接冷却区画ＤＣの具体的な冷却機構は省略されているが、本発明の作用効果を妨げない限り、公知のもの（一例として特表２００２－５３０５２１号公報に記載のもの）を使用することができる。

[0039] また、後述する仮想面１２０ｂより上流側において、冷却管１１０の内管１１２の内壁に、凸部や凹部を設けてもよい。これにより、冷却管１１０内においてキャリアガスと金属蒸気の混合ガスの流れが乱れ、攪拌されるため、キャリアガスの温度や流速、金属蒸気濃度の不均一性を抑えることができ、これによって核が析出するタイミングをさらに揃えやすくなる。

[0040] 炭素源供給部１１１は、内管１１２の内壁に局所的に設けられた開口と接続され、炭素被覆金属粉末の炭素被覆の原料となる炭素源を間接冷却区画ＩＣ内に供給できるように設けられる。ここで局所とは、仮想面１２０ａ近傍の部分であって、冷却管１１０の長手方向において幅が１０ｃｍ以内の横断ゾーンであることが好ましく、さらには幅５ｃｍ以内の横断ゾーンであることがより好ましい。このように炭素源を間接冷却区画ＩＣ内に供給するためには、例えば、炭素源供給部１１１が接続される内管１１２の内壁の開口の大きさが１０ｃｍ以内であることが好ましい。図１においては、１つの開口のみを設けているが、仮想面１２０ａ近傍であれば複数の開口を設けて複数の箇所から炭素源を供給してもよい。例えば、図１の開口と対向するように、さらに開口を設けて２箇所から炭素源を供給してもよい。

[0041] 炭素源供給部１１１は、前述の通り、仮想面１２０ａ近傍に炭素源を供給できるように設けることが好ましく、仮想面１２０ａ近傍において仮想面１２０ａより上流側に炭素源を供給できるように設けることがより好ましい。詳細については後述するが、仮想面１２０ａとは、炭素源供給部１１１を設けない場合、すなわち間接冷却区画ＩＣに炭素源を供給しない場合に、間接冷却区画ＩＣ内で多くの金属核が析出する位置のことであり、例えば冷却管１１０内の温度分布をシミュレーションしたり、実機の冷却管１１０内の付着物を分析することで求めることができる。

[0042] 冷却管１１０より下流側には、図示しない捕集器が設けられている。捕集器により、冷却管１１０から更に下流に向けて搬送された炭素被覆金属粉末がキャリアガスと分離されて回収される。なお、捕集器で分離されたキャリアガスは、キャリアガス供給部１０６で再利用するように構成しても良い。

[0043] 次に、図２を参照して、他の構成を有するプラズマ装置１００について説明する。図２は、本発明にかかる炭素被覆金属粉末の製造方法に用いるプラズマ装置１００の構成の他の例を示した概略図である。ここでは、図１に示したプラズマ装置１００と異なる部分のみ説明する。

[0044] 間接冷却区画ＩＣは、反応容器１０１から金属蒸気が搬送される第１の間接冷却区画１１４と、当該第１の間接冷却区画１１４と前記直接冷却区画ＤＣとの間に配置される第２の間接冷却区画１１５とを備える。第１の間接冷却区画１１４の開口の断面積は、前記第２の間接冷却区画１１５の開口の断面積よりも小さい。ここで開口とは金属蒸気が搬送される流路となる部分であり、図２においては内管１１２ａ、１１２ｂの内壁で取り囲まれる部分である。断面積とは、冷却管の長手方向に対して垂直な面における開口面積のことである。好ましくは、第１の間接冷却区画１１４と第２の間接冷却区画１１５はそれぞれ円筒状を有し、第１の間接冷却区画１１４の内径は、前記第２の間接冷却区画１１５の内径よりも小さい。

[0045] 炭素源供給部１１１は、第２の間接冷却区画１１５内に炭素源を供給できるように設けることが好ましく、第１の間接冷却区画１１４近傍の第２の間接冷却区画１１５内に炭素源を供給できるように設けることがより好ましい。この場合、炭素源の供給部分は、断面積の小さい第１の間接冷却区画１１４から断面積の大きい第２の間接冷却区画１１５に金属蒸気が搬送された後あるいは直後であり、キャリアガスの体積が急激に大きくなるとともに、金属蒸気の濃度が急激に低くなる部分である。前記説明においては、間接冷却区画ＩＣを断面積の異なる２つの区画により構成したが、断面積の異なる３以上の区画により構成してもよい。

[0046] 次に、図１、２を参照しながら、本発明にかかる炭素被覆金属粉末の製造方法について詳細に説明する。なお、ここでは、前記のプラズマ装置１００を用いた炭素被覆金属粉末の製造方法について説明するが、その他の構成を有する製造装置を用いて炭素被覆金属粉末を製造してもよい。

[0047] ［金属蒸気発生工程～搬送工程］

まず、反応容器１０１の内部に金属原料を入れる。金属原料としては、目的とする炭素被覆金属粉末の金属成分を含有する導電性の物質であれば特に制限はなく、純金属の他、２種以上の金属成分を含む合金や複合物、混合物、化合物等を使用することができる。金属成分の一例としては、銀、金、カドミウム、コバルト、銅、鉄、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、タンタル、チタン、タングステン、ジルコニウム、モリブデン、ニオブ等を挙げることができる。金属原料としては、沸点が炭素源の分解温度より高いものが好ましく、７００～３６００℃のものがより好ましい。これにより、冷却管１１０内を炭素源の分解温度以上の雰囲気とすることが容易になる。また、３６００℃を超えると、炭素被覆膜が制御しにくくなる。

[0048] 金属原料としては限定されるものではないが、貴金属よりも酸化されやすい卑金属の方が本発明の効果をより享受することができるため好ましく、ニッケル及び銅のうち少なくともいずれか一方を含む金属原料が特に好ましい。特に金属原料が、実質的にニッケル（沸点２７３２℃）のみ、実質的に銅（沸点２５６７℃）のみ、又はニッケルと銅の混合物、合金、複合物からなることが好ましい。ここで、「実質的にニッケルのみからなる」とは、金属原料中にニッケルを９８ｗｔ％より多く含むことをいう。同様に、「実質的に銅のみからなる」とは、金属原料中に銅を９８ｗｔ％より多く含むことをいう。ニッケルと銅からなる金属原料としては、２～２０ｗｔ％の銅を含むニッケル金属原料が特に好ましい。特に制限はないが、取扱い易さから、金属原料としては数ｍｍ～数十ｍｍ程度の大きさの粒状や塊状の金属材料又は合金、複合材料を使用することが好ましい。

[0049] そして、金属原料を加熱し、金属原料を溶融・蒸発させて金属蒸気を発生させる。具体的には、カソード１０４とアノード１０５との間でプラズマ１０３を生成し、当該プラズマ１０３の熱により反応容器１０１内の金属原料の少なくとも一部を溶融させ、金属原料の溶湯１０８を生成する。そして、プラズマ１０３の熱により、溶湯１０８の一部を蒸発させ、金属蒸気を発生させる。なお、金属蒸気発生工程は、炭素源が存在しない状態で実施するこ

とが好ましい。すなわち、反応容器１０１内には、炭素源が存在しないことが好ましい。これは、反応容器１０１内に炭素源が存在すると炭素源のプラズマ化が起こってしまい、炭素の被覆量を制御しにくくなるためである。また、金属原料を加熱する方法としてはプラズマにより加熱することが好ましいが、金属原料を溶融・蒸発させることができれば特に限定がない。

[0050] 反応容器１０１内で発生した金属蒸気は、キャリアガスにより冷却管１１０に搬送される。キャリアガスとしては、不活性ガスを用いることが好ましい。特に断らない限り、以下の説明においては、キャリアガスとして窒素ガスを用いる。なお、キャリアガスには、必要に応じて水素、一酸化炭素、メタン、アンモニアガスなどの還元性ガスや、アルコール類、カルボン酸類などの有機化合物を混合してもよく、その他、炭素被覆金属粉末の性状や特性を改善・調整するためにリンや硫黄等の成分を含有させても良い。なお、プラズマの生成に使用されたプラズマ生成ガスも、キャリアガスの一部として機能する。ただし、前述の通り、反応容器１０１内には炭素源が存在しないことが好ましく、キャリアガスとして、メタン等の炭素源となり得る成分を含まないガスを用いることが好ましい。

キャリアガスの流量は、金属濃度が０．０１～１ｇ／Ｌとなるように制御することが好ましい。これにより、炭素源の吸熱分解により、金属蒸気を効率的に急速冷却することができる。

[0051] ［金属核生成工程］

反応容器１０１から搬送された金属蒸気は、冷却管１１０内で冷却される。これにより、金属蒸気から金属核が析出される。本発明では、炭素源供給部１１１により冷却管１１０内に供給された炭素源を吸熱分解させ、金属蒸気を急速冷却させることにより、金属核の析出に並行して金属核表面上への炭素被覆膜形成を行うことを特徴とする。

[0052] 炭素源は、分解する際に吸熱反応（吸熱分解）するものである。炭素源の分解温度は、７００～３６００℃が好ましい。３６００℃を超えると、金属表面に形成された炭素被覆膜に含まれるグラファイトの昇華が起こりやすく

なり、炭素被覆膜が制御しにくくなる。

炭素源としては、エタン、メタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、ブチレン等の炭化水素、エタノール、モノエチレングリコール等のアルコールを使用することができる。また、固体状、液体状及び気体状のいずれの炭素源も用いることができるが、気体状の炭素源を用いることが好ましい。気体状の炭素源を用いることにより、炭素源を炭素単体まで分解しやすくなる。具体的には、炭素源として、メタンガス（分解温度７００℃程度）を用いることが好ましい。また、用いる金属原料の沸点より炭素源の分解温度のほうが、好ましくは１００℃以上、より好ましくは５００℃以上、さらに好ましくは１０００℃以上低いことが好ましく、金属原料としてニッケル又はニッケルを主成分とする金属原料、炭素源としてメタンガスを用いることが好ましい。これにより、金属蒸気が搬送されている冷却管１１０内の温度で炭素源が効率的に分解する。なお、炭素源をアルゴンガス等のキャリアガスに含ませた混合ガスとして供給する場合、この混合ガスを炭素源ということがある。

[0053] また、炭素源を吸熱分解させるので、少ない炭素源でも金属蒸気を冷却し、金属核を析出させることができる。流量を毎分Ｖ（Ｌ）、炭素源の供給場所における断面積をＳ（ｃｍ^2）としたとき、Ｖ／Ｓ（Ｌ／ｃｍ^2）が０より大きく、好ましくは１０以下、より好ましくは５以下、さらに好ましくは３以下となるように供給する。また、供給する炭素源の温度は、炭素源の分解温度未満であれば特に限定されるものではないが、予め加熱等をしておく必要もなく、例えば室温（２５～３０℃）の炭素源を用いることができる。炭素源の添加量は、生成された炭素被覆金属粉末の金属量に対して０．１～５ｗｔ％の炭素含有量となるような添加量とすることが好ましい。例えば、金属原料としてニッケル、炭素源としてアルゴンガス等の不活性ガス中に１０％のメタンを含む混合ガスを用い、金属蒸気濃度が０．０５ｇ／Ｌの場合、炭素源の流量は毎分７～２５Ｌとすることが好ましい。

[0054] 金属核生成工程は、前記金属蒸気を間接的に冷却する間接冷却工程におい

て行われることが好ましい。間接冷却工程は、冷却管１１０の間接冷却区画ＩＣにおいて行うことができる。この工程では、金属蒸気に冷却用流体を噴出又は混合させないので、特定の位置に存在する金属蒸気に対して炭素源を供給しやすくなる。また、間接冷却区画ＩＣにおいては、高温のまま冷却管１１０内に移送されるキャリアガス中の金属蒸気は輻射により冷却され、安定的且つ均一的に温度制御された雰囲気中で生成した金属核の成長、結晶化が進行することで、キャリアガス中に粒径の揃った炭素被覆金属粉末が生成されやすくなる。また、安定的且つ均一的に温度制御されているので、炭素源の吸熱分解によって金属蒸気の温度が急激に変化させることができる。

[0055] 具体的には、反応容器１０１から冷却管１１０の間接冷却区画ＩＣに金属蒸気が搬送される。キャリアガス中の金属蒸気は、反応容器１０１から間接冷却区画ＩＣに導入された時点では濃度も高く、温度も数千Ｋ（例えば５０００Ｋ）であるが、間接冷却（輻射冷却）されることにより、温度は金属の沸点近くまで降下する。通常、金属蒸気が沸点以下になると、液滴となり金属核が生成し始める。そして、間接冷却区画ＩＣ内の或る位置（本発明では仮想面と称す）でほぼ同時に多くの核が析出し始める。仮想面は、目的とする金属や炭素源の種類、金属蒸気や炭素源の濃度、炭素源やキャリアガスの流量、金属蒸気やキャリアガスや炭素源の温度、冷却管内の温度分布等々に応じて変わるものであり、特定の位置を示すものではないが、ここでは理解を容易にするため、炭素源を供給しない場合の仮想面を１２０ａ、炭素源を供給する場合の仮想面を１２０ｂとする。

[0056] 本発明では、沸点近くまで降下した金属蒸気に対して、炭素源供給部１１１から炭素源が供給される。具体的には、炭素源の分解温度以上、且つ（金属原料の沸点＋当該沸点×１０％）℃以下である位置（例えば仮想面１１０ｂ）に炭素源を供給することが好ましい。例えば、メタンの分解温度である７００℃程度以上、３００５℃（ニッケルの沸点である２７３２℃＋（２７３２℃×１０％））以下の位置に炭素源を供給することが好ましい。

[0057] 図１のプラズマ装置１００においては、仮想面１１０ａ近傍の上流側に炭

素源を供給する。この炭素源は、分解温度以上に加熱されて分解し、炭素源の分解の際の吸熱反応により金属蒸気から熱を奪い、金属蒸気を急速冷却させる。沸点付近の温度から急激に温度が下がることにより、金属蒸気は 沸点以下となっても液滴とならず、不安定な状態（過飽和な状態）となる。この過飽和な状態を経ることにより、金属核の生成が一気に起こる。これにより、金属核の生成のタイミングが揃い、かつ、金属核の量が増加する。そして、粒径が小さく、かつ、粒度分布が狭い炭素被覆金属粉末が得られる。なお、仮想面１２０ｂは、炭素供給部１１１から炭素源を供給した位置近傍となることが通常であり、図１のプラズマ装置では、仮想面１２０ａ近傍の上流側が仮想面１２０ｂとなる。

[0058] また、間接冷却工程は、第１の間接冷却工程と、第１の間接冷却工程の金属蒸気の濃度を下げた状態で間接冷却を行う第２の間接冷却工程とを備えることがより好ましい。そして、第２の間接冷却工程において、炭素源を吸熱分解させることにより前記金属蒸気を急速冷却して、金属核の析出に並行して当該金属核表面上への炭素被覆膜形成を行うことがより好ましい。また、第１の間接冷却工程から第２の間接冷却工程に移行する際、金属蒸気の体積が急激に膨張することから、この体積膨張による補助的な冷却により金属蒸気の急速冷却をより高めることができる。すなわち、この補助的な急速冷却と同時に、炭素源によっても金属蒸気を急速冷却することにより、容易に金属蒸気濃度の過飽和度の高い状態とすることができる。過飽和度は高い方が好ましく、ニッケル、銅、銀等の遷移金属は、急速冷却により融点近くの温度とすることで過飽和度が高い状態となる。

この場合、炭素源の分解温度以上且つ（金属原料の融点＋当該融点×２５％）℃以下である位置に炭素源を供給することがより好ましい。例えば、炭素源がメタンの場合には、その分解温度である７００℃程度以上、１８１６℃（ニッケルの融点である１４５３℃＋（１４５３℃×２５％））以下の位置に炭素源を供給することがより好ましい。

[0059] 第１の間接冷却工程及び第２の間接冷却工程は、図２のプラズマ装置を用

いることにより実現できる。まず、第１の間接冷却区画１１４において金属蒸気の濃度が高い状態で間接冷却を行った後、第２の間接冷却区画１１５で金属蒸気の濃度を下げた状態で引き続き間接冷却を行う。そして、第２の間接冷却区画１１５内、好ましくは第２の間接冷却区画１１５の第１の間接冷却区画１１４近傍に、炭素源供給部１１１によって炭素源を供給する。なお、この場合、仮想面１２０ａ及び１２０ｂは略同位置となり、例えば、第２の間接冷却区画１１５の第１の間接冷却区画１１４近傍の位置となる。

[0060] 金属核生成直前の金属蒸気及び生成直後の金属核の周囲には炭素源の分解物（炭素）が存在している。このため、金属核の生成とほぼ同時又は遅くとも金属核の生成直後に金属核の表面上に炭素被覆膜が形成され始める。また、プラズマ化された炭素ではなく、熱分解された炭素によって被覆しているので、ほぼ均一な炭素被覆膜が形成された炭素被覆金属粉末が得られる。

[0061] ［核成長工程～捕集工程］

前記のように、生成された金属核は、引き続き間接冷却区画ＩＣ内で粒成長及び結晶化が行われる。粒成長には、大きく分けて、核の周りにある金属蒸気が核の表面上に析出しながら進行していく粒成長と、隣り合う複数の核が合一しながら進行していく粒成長があり、粒度分布の広狭に対する影響としては後者が支配的と考えられる。本発明では、金属核の生成とほぼ同時又は遅くとも金属核の生成直後に金属核の表面上に炭素被覆膜が形成するので、合一による粒成長が抑制される。これにより粒度分布が極めて狭い均一粒径の揃った炭素被覆金属粉末が得られる。

[0062] 間接冷却区画ＩＣにおいて間接的に冷却されて生成された炭素被覆金属粉末は、続く直接冷却区画ＤＣにおいて直接的に冷却される。そして、直接冷却区画ＤＣにおいて直接的に冷却された炭素被覆金属粉末は、冷却管１１０から更に下流に向けて搬送され、捕集器においてキャリアガスと分離されて回収される。

[0063] ［熱処理工程］

捕集された炭素被覆金属粉末に対して、熱処理を施すことが好ましい。こ

れにより、炭素被覆のグラファイトの結晶化度が高くなり、焼結抑制効果が向上する。グラファイトの結晶化度は、ラマンスペクトル測定においてグラファイトのＧバンド起因のピーク強度で評価できる。好ましくは、Ｇバンドピークの半値幅が１００以下である。１００を超えると、アモルファス部分が多く残った状態となり、結晶化度が不十分となる。

[0064] 熱処理は、例えば、不活性雰囲気下、１８０～１０００℃で１～１０時間、あるいは、大気雰囲気下、１８０～４００℃で１～１０時間実施される。また、好ましい熱処理温度は、１８０～３００℃であり、３００℃を超えると熱凝集が起こり、分散性が悪化しやすく、熱処理温度が１８０℃未満であると、グラファイトの結晶化度は低くなり、熱処理による効果が小さくなる。

[0065] 本発明にかかる炭素被覆金属粉末の製造方法によって得られた炭素被覆金属粉末は、粒径が小さく、かつ、粒度分布が狭いものである。また、従来のように、金属粉末を生成した後に、炭素被覆膜を形成するのではなく、金属粉末と炭素被被覆膜の形成を同時に進行させるので、得られた炭素被覆金属粉末の不純物を少なくすることができる。ここで、不純物とは、意図的に含有させた成分ではなく、原料、製造工程などから不可避的に混入される成分等であり、通常、塩素、アルカリ金属等が挙げられる。従って、例えばキャリアガスに、炭素被覆金属粉末の性状や特性を改善・調整するためにリンや硫黄等の成分を含有させる場合、これらの成分を不純物とは言わない。不純物の含有量は、粒径によっても異なるが、３ｗｔ％以下とすることが好ましい。かかる本発明の製造方法により、良好な炭素被覆膜を有する本発明の炭素被覆金属粉末を容易に得ることができる。

[0066] ［導電性ペースト、それを用いた積層電子部品］

本発明にかかる導電性ペーストは、前記の炭素被覆金属粉末を導電性粉末として含有し、これをバインダー樹脂、溶剤からなるビヒクルに混練させたものである。この導電性ペーストは、特に、積層コンデンサ、積層インダクタ、積層アクチュエータ等の積層電子部品の内部導体（内部電極）の形成に

好適に用いられるが、その他にセラミック電子部品の端子電極や厚膜導体回路の形成に使用することもできる。炭素被覆金属粉末は、ＴＭＡ特性等で特徴付けられる炭素被覆金属粉末、ＥＳＣＡの解析により特徴付けられる炭素被覆ニッケル系粉末のいずれであってもよい。

上記の導電性ペースト、積層電子部品の製造方法の一例を以下に説明する。

[0067] まず、本発明にかかる炭素被覆金属粉末とバインダー樹脂と溶剤とを３本ロールミルを使って混練する。バインダー樹脂としてはエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース系樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ブチラール樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ロジン等が挙げられ、通常導電性粉末１００重量部に対して１～１５重量部程度配合して用いることができる。溶剤としてはジヒドロターピネオール等のアルコール系、ケトン系、エーテル系、エステル系、炭化水素系等の有機溶剤や水、またはこれらの混合溶剤等を適宜選択して用いることができる。溶剤の量は、導電性粉末の性状や樹脂の種類、塗布法等に応じて適宜配合され、通常は導電性粉末１００重量部に対して４０～１５０重量部程度である。

[0068] また、本発明の導電性ペーストには、前記成分の他に、通常配合されることのある成分、即ち、セラミックシートに含有されるセラミックと同一または組成が近似した成分を含むセラミックや、ガラス、アルミナ、シリカ、酸化銅、酸化マンガン、酸化チタン等の金属酸化物、モンモリロナイトなどの無機粉末や、金属有機化合物、可塑剤、分散剤、界面活性剤等を、目的に応じて適宜配合することができる。

上記のようにして、導電性ペーストが製造される。

[0069] 次に、未焼成セラミック層としての未焼成セラミックグリーンシート上に導電性ペーストを所定のパターンで印刷し、乾燥して溶剤を除去し、内部導体ペースト層を形成する。得られた内部導体ペースト層を有する未焼成セラミックグリーンシートを複数枚積み重ね、圧着して未焼成セラミックグリーンシートと内部導体ペースト層とを交互に積層した未焼成の積層体を得る。

[0070] この積層体を、所定の形状に切断した後、バインダー樹脂を燃焼、飛散させる脱バインダー工程を経て、約１２００～１４００℃の高温で焼成することによりセラミック層の焼結と内部導体層の形成を同時に行い、セラミック素体を得る。この後、素体の両端面に端子電極を焼き付けて積層電子部品を得る。端子電極は、前記所定の形状に切断した未焼成の積層体の両端面に端子電極用導体ペーストを塗布し、その後、積層体と同時に焼成することによって形成してもよい。

[0071] 不純物が少ない炭素被覆金属粉末を用いることにより、焼成時にガスが発生しにくくなり、良好な焼成膜（内部導体層）を得ることができる。また、炭素被覆金属粉末が良好な炭素被覆膜を有することにより、導電性ペースト中での分散性が向上し、かつ、焼結時の収縮性が改善されていることにより導体層とセラミック層との焼結収縮挙動が近似し、クラックやデラミネーション等の発生が抑えられる。

さらに、本発明の炭素被覆金属粉末は、粒度分布が狭く、平均粒径が小さいため、炭素被覆金属粉末含有する導電性ペーストを塗布・焼成して形成された焼成膜は、膜厚が薄い場合であっても、穴（欠陥）が少なく、平滑性、緻密性、連続性に優れたものであり、内部導体層の薄層化が可能なものである。内部導体層の厚さは、例えば０．４～０．８μｍである。

[0072] 上記のようであることから、本発明の炭素被覆金属粉末を含有する導電性ペーストを積層電子部品の製造に使用した場合には、緻密で連続性に優れた薄い内部導体層を備え、優れた特性を有する積層電子部品を、クラックやデラミネーション等の構造欠陥を生ずることなく得ることができる。

実施例

[0073] 次に、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0074] 実施例１

図２のプラズマ装置１００を用いて炭素被覆金属粉末の製造を行った。冷却管１１０としては、内径３．８ｃｍの内管１１２ａ（第１の間接冷却区画

１１４）と、内径８ｃｍの内管１１２ｂ（第２の間接冷却区画１１５）と、内径１５ｃｍの内管１１２ｃ（直接冷却区画ＤＣ）とを組合せたものを用いた。なお、内管１１２ａの長さを２０ｃｍ、内管１１２ｂの長さを２２．５ｃｍ、内管１１２ｃの長さを２０ｃｍとした。また、第２の間接冷却区画１１５の上流端から５ｃｍ下流側に０．３２ｃｍの内径（供給口）を有する炭素源供給部１１１から炭素源を供給した。前記の構成を有するプラズマ装置をプラズマ装置Ａと称する。

[0075] 金属原料としてはニッケルを用い、蒸発速度は毎分１０ｇであった。キャリアガスとしては窒素ガスを用いた。冷却管を通過するキャリアガスは毎分２００Ｌとし、金属濃度が０．０５ｇ／Ｌとなるよう制御した。炭素源としてはアルゴンガス（キャリアガス）中に１０％のメタンを含む混合ガス（以下、１０％メタンガスと称す）を用い、供給量は毎分２５Ｌとし、供給する炭素源の温度は室温（２５～３０℃）とした。

炭素源を供給し、金属蒸気が搬送されている状態で、炭素源を供給する位置（通常は仮想面１２０ａ近傍）の温度T_βは、１０４０℃であった。また、当該位置の温度は、炭素源を供給せず、金属蒸気が搬送されている状態で、１１００℃の温度T_αであった。

以下の実施例において、特に断りがなければ、金属蒸気が搬送されている状態で冷却管に炭素源（比較例１、２では１０％メタンガスに代わる窒素ガス）を供給する位置（通常は仮想面１２０ａ近傍）の温度をT_β、冷却管に炭素源（比較例１、２では１０％メタンガスに代わる窒素ガス）を供給せず、金属蒸気が搬送されている状態での前記T_β測定位置と同位置での温度をT_αとした。

[0076] 実施例２

炭素源の流量を毎分７Ｌとした以外は実施例１と同様に実験を行った。T_αは１１００℃、T_βは１０５０℃であった。

[0077] 実施例３

炭素源の流量を毎分６Ｌとした以外は実施例１と同様に実験を行った。T_α

は１１００℃、T_βは１０５０℃であった。

[0078] 実施例４

炭素源の流量を毎分４０Ｌとした以外は実施例１と同様に実験を行った。T_αは１１００℃、T_βは１０２４℃であった。

[0079] 実施例５

炭素源として、アルゴンガス中に３％のプロパンを含む混合ガスを用いた以外は実施例１と同様に実験を行った。T_αは１１００℃、T_βは１０３５℃であった。

[0080] 実施例６

プラズマ装置Ａを用いて炭素被覆金属粉末の製造を行った。金属原料としては銀を用い、蒸発速度は毎分１００ｇであった。キャリアガスとしては窒素ガスを用い、冷却管を通過するキャリアガスは毎分２００Ｌとし、金属濃度が０．５ｇ／Ｌとなるよう制御した。炭素源としては１０％メタンガスを用い、供給量は毎分２５Ｌとし、供給する炭素源の温度は室温（２５～３０℃）とした。T_αは７５０℃、T_βは７００℃であった。

[0081] 実施例７

プラズマ装置Ａを用いて炭素被覆金属粉末の製造を行った。金属原料としては銅を用い、蒸発速度は毎分１５ｇであった。キャリアガスとしては窒素ガスを用い、冷却管を通過するキャリアガスは毎分２００Ｌとし、金属濃度が０．０７５ｇ／Ｌとなるよう制御した。炭素源としては１０％メタンガスを用い、供給量は毎分２５Ｌとし、供給する炭素源の温度は室温（２５～３０℃）とした。T_αは９２０℃、T_βは８８０℃であった。

[0082] 実施例８

プラズマ装置Ａを用いて炭素被覆金属粉末の製造を行った。金属原料としてはニッケルと銅の合金（銅の含有量２ｗｔ％）を用い、蒸発速度は毎分１０ｇであった。キャリアガスとしては窒素ガスを用い、冷却管を通過するキャリアガスは毎分２００Ｌとし、金属濃度が０．０５ｇ／Ｌとなるよう制御した。炭素源としては１０％メタンガスを用い、供給量は毎分２５Ｌとし、

供給する炭素源の温度は室温（２５～３０℃）とした。T_{α}は１０８０℃、T_{β}は１０３５℃であった。

[0083] 実施例９

プラズマ装置Ａを用いて炭素被覆金属粉末の製造を行った。金属原料としてはニッケルと銅の合金（銅の含有量２０ｗｔ％）を用い、蒸発速度は毎分１２ｇであった。キャリアガスとしては窒素ガスを用い、冷却管を通過するキャリアガスは毎分２００Ｌとし、金属濃度が０．０６ｇ／Ｌとなるよう制御した。炭素源としては１０％メタンガスを用い、供給量は毎分２５Ｌとし、供給する炭素源の温度は室温（２５～３０℃）とした。T_{α}は１０７５℃、T_{β}は１０２０℃であった。

[0084] 実施例１０

図２に記載のプラズマ装置１００を用いて炭素被覆金属粉末の製造を行った。冷却管１１０としては、内径８．９ｃｍの内管１１２ａ（第１の間接冷却区画１１４）と、内径１０．３ｃｍの内管１１２ｂ（第２の間接冷却区画１１５）と、内径２２ｃｍの内管１１２ｃ（直接冷却区画ＤＣ）とを組合せたものを用いた。なお、内管１１２ａの長さを３．５ｃｍ、内管１１２ｂの長さを４６ｃｍ、内管１１２ｃの長さを４２．３ｃｍとした。また、第２の間接冷却区画１１５の上流端から１０ｃｍ下流側に１ｃｍの内径（供給口）を有する炭素源供給部１１１から炭素源を供給した。前記の構成を有するプラズマ装置をプラズマ装置Ｂと称する。

[0085] 金属原料としてはニッケルを用い、蒸発速度は毎分８５ｇであった。キャリアガスとしては窒素ガスを用いた。冷却管を通過するキャリアガスは毎分７５０Ｌとし、金属濃度が０．１１ｇ／Ｌとなるよう制御した。炭素源としては１０％メタンガスを用い、供給量は毎分２０Ｌとし、供給する炭素源の温度は室温（２５～３０℃）とした。T_{α}は１７８０℃、T_{β}は１５００℃であった。

[0086] 実施例１１

プラズマ装置Ｂを用いて炭素被覆金属粉末の製造を行った。金属原料とし

てはニッケルを用い、蒸発速度は毎分５０ｇであった。キャリアガスとしては窒素ガスを用いた。冷却管を通過するキャリアガスは毎分７５０Ｌとし、金属濃度が０．０７ｇ／Ｌとなるよう制御した。炭素源としてはアルゴンガス中に３％メタンガス含む混合ガスを用い、供給量は毎分１０３Ｌとし、供給する炭素源の温度は室温（２５～３０℃）とした。T_{α}は１６５０℃、T_{β}は１３８０℃であった。

[0087] 実施例１２

図２に記載のプラズマ装置１００を用いて炭素被覆金属粉末の製造を行った。冷却管１１０としては、内径８．９ｃｍの内管１１２ａ（第１の間接冷却区画１１４）と、内径２２ｃｍの内管１１２ｂ（第２の間接冷却区画１１５）と、内径２２ｃｍの内管１１２ｃ（直接冷却区画ＤＣ）とを組合せたものを用いた。なお、内管１１２ａの長さを１０．３ｃｍ、内管１１２ｂの長さを２２．５ｃｍ、内管１１２ｃの長さを４４．３ｃｍとした。また、第２の間接冷却区画１１５の上流端から１１ｃｍ下流側に１ｃｍの内径（供給口）を有する炭素源供給部１１１から炭素源を供給した。

[0088] 金属原料としてはニッケルを用い、蒸発速度は毎分８５ｇであった。キャリアガスとしては窒素ガスを用いた。冷却管を通過するキャリアガスは毎分７５０Ｌとし、金属濃度が０．１１ｇ／Ｌとなるよう制御した。炭素源としては１０％メタンガスを用い、供給量は毎分２０Ｌとし、供給する炭素源の温度は室温（２５～３０℃）とした。T_{α}は１７８０℃、T_{β}は１４７０℃であった。

[0089] 実施例１３

図２に記載のプラズマ装置１００を用いて炭素被覆金属粉末の製造を行った。冷却管１１０としては、内径１０．３ｃｍの内管１１２ａ（第１の間接冷却区画１１４）と、内径１２．８ｃｍの内管１１２ｂ（第２の間接冷却区画１１５）と、内径３６．９ｃｍの内管１１２ｃ（直接冷却区画ＤＣ）とを組合せたものを用いた。なお、内管１１２ａの長さを２４．５ｃｍ、内管１１２ｂの長さを４５ｃｍ、内管１１２ｃの長さを５４．７ｃｍとした。また

、第２の間接冷却区画１１５の上流端から１０ｃｍ下流側に１．９ｃｍの内径（供給口）を有する炭素源供給部１１１から炭素源を供給した。

[0090] 金属原料としてはニッケルを用い、蒸発速度は毎分８５ｇであった。キャリアガスとしては窒素ガスを用いた。冷却管を通過するキャリアガスは毎分８５０Ｌとし、金属濃度が０．１０ｇ／Ｌとなるよう制御した。炭素源としては１０％メタンガスを用い、供給量は毎分２０Ｌとし、供給する炭素源の温度は室温（２５～３０℃）とした。T_αは１６２０℃、T_βは１３４０℃であった。

[0091] 比較例１

炭素源供給部１１１からの供給材料として、炭素源（１０％メタンガス）の代わりに窒素ガスを用いた以外は実施例１と同様に実験を行った。T_α及びT_βはともに１１００℃であった。

[0092] 比較例２

炭素源供給部１１１を第２の間接冷却区画１１５ではなく、直接冷却区画ＤＣに設け、炭素源（１０％メタンガス）の代わりに窒素ガスを直接冷却区画ＤＣ内に供給した以外は実施例６と同様に実験を行った。T_α及びT_βはともに３５０℃であった。

[0093] 比較例３

炭素源供給部１１１を第２の間接冷却区画１１５ではなく、反応容器１０１に設け、炭素源を反応容器１０１内に供給した以外は実施例１と同様に実験を行った。前述の通り、キャリアガス中の金属蒸気は、反応容器１０１から間接冷却区画ＩＣに導入された時点では例えば５０００Ｋの温度であるので、T_αは５０００Ｋ以上と想定できる。また、反応容器１０１内は継続的に加熱しているので、T_βも５０００Ｋ以上と想定できる。

[0094] 比較例４

炭素源供給部１１１を第２の間接冷却区画１１５ではなく、直接冷却区画ＤＣに設け、炭素源を直接冷却区画ＤＣ内に供給した以外は実施例１と同様に実験を行った。T_α及びT_βはともに３５０℃　であった。

[0095] 比較例５

炭素源供給部１１１を設けていない、すなわち炭素源を供給しないこと以外は実施例１と同様に実験を行った。実施例１において、T_{α}及びT_{β}を測定した箇所の温度は、１１００℃であった。

[0096] ［炭素被覆金属粉末の評価］

実施例１～１３、及び比較例１～５で得られた炭素被覆金属粉末それぞれの平均粒径、ＳＤ値、炭素含有量、不純物含有量及び炭素被覆膜の厚さを求めた。ここでは、不純物含有量として酸素、硫黄及び塩素の含有量を求めた。これらの結果は、表１に示した。

[0097]

[表1]

	平均粒径 (nm)	SD値	比表面積 (m^2/g)	炭素含有量 (wt%)	不純物含有量				炭素被覆膜の厚さ(nm)
					酸素含有量 (wt%)	比表面積 $1m^2/g$あたりの酸素含有量 (ppm)	硫黄含有量 (wt%)	塩素含有量 (wt%)	
実施例1	190	0.88	8.83	2.68	0.25	283	N.D	N.D.	10
実施例2	260	0.92	5.1	1.20	0.01	20	N.D.	N.D.	5
実施例3	260	1.05	6.63	0.83	0.19	287	N.D.	N.D.	4
実施例4	220	0.97	6.45	3.40	0.49	760	N.D.	N.D.	14
実施例5	200	0.94	7.14	1.22	0.17	238	N.D.	N.D.	5
実施例6	180	0.96	3.1	3.20	0.02	65	N.D.	N.D.	6
実施例7	290	0.98	2.56	1.80	0.28	1094	N.D.	N.D.	9
実施例8	210	0.96	6.98	1.52	0.22	315	N.D.	N.D.	11
実施例9	235	0.96	6.97	1.61	0.21	301	N.D.	N.D.	11
実施例10	218	1.09	4.47	1.80	0.04	89	N.D.	N.D.	8
実施例11	183	1.13	5.51	2.22	0.17	309	N.D.	N.D.	9
実施例12	220	1.15	8.09	1.85	0.05	62	N.D.	N.D.	8
実施例13	212	1.07	5.24	1.78	0.06	115	N.D.	N.D.	8
比較例1	330	1.51	4.53	N.D.	1.80	3974	N.D.	N.D.	N.D.
比較例2	200	凝集が酷く測定不可	—	N.D.	0.13	—	N.D.	N.D.	N.D.
比較例3	322	1.54	4.95	3.40	0.29	586	N.D.	N.D.	11
比較例4	336	1.53	5.05	0.12	1.68	3327	N.D.	N.D.	N.D.
比較例5	341	1.58	5.02	N.D.	1.80	3586	N.D.	N.D.	N.D.

Ｎ．Ｄ．：　不検出

[0098] 平均粒径及びＳＤ値については以下のように求めた。得られた炭素被覆金属粉末について、レーザー回折式粒度分布測定器（ＨＯＲＩＢＡ社製　ＬＡ－９２０）を用いて測定した粒度分布の体積基準の積算分率１０％値、５０％値、９０％値（以下、それぞれ「Ｄ１０」「Ｄ５０」「Ｄ９０」と称す）

を求めた。平均粒径は、Ｄ５０である。また、粒度分布の指標として（Ｄ９０－Ｄ１０）／（Ｄ５０）を求め、これをＳＤ値とした。炭素含有量及び硫黄含有量は、炭素硫黄分析装置（ＨＯＲＩＢＡ社製　ＥＭＩＡ－３２０Ｖ）を用いて測定した。酸素含有量は、窒素酸素分析装置（ＨＯＲＩＢＡ社製　ＥＭＧＡ－９２０）を用いて測定した。塩素含有量は、滴定法により測定した。

[0099] 炭素被覆膜の厚さは、炭素被覆金属粉末をＴＥＭ（日立社製　ＨＤ－２０００）で観察し、その観察像から求めた。図３は、実施例１の炭素被覆金属粉末のＴＥＭ像である。図３において、濃い部分が金属粒子１０であり、やや薄くなっている部分が炭素被覆膜１１である。炭素被覆膜１１の厚さは、濃い部分と薄い部分との境界から薄い部分の外周までの長さ（図３では矢印部分の長さ）である。表１には、当該長さを１つの粒子に対して任意の２０箇所で測定した平均値を「炭素被覆膜の厚さ」として示した。

[0100] さらに、実施例１～５、８～１３及び比較例１、３～５については、炭素被覆金属粉末それぞれのＴＭＡ収縮率を求めた。これらの結果は、表２に示した。また、実施例１～５、８、１１、比較例１、３～５の測定で得られたＴＭＡチャートは、図４及び図５に示した。

[0101]

[表2]

	X_{MAX}(%)	200℃の温度幅		X(%)	X'_{MAX}(%)	X'(%)
		温度範囲(℃)	$X_{200℃}$(%)			
実施例1	6.80	1000.0 ～ 1200.0	2.07	30.4	1.01	14.8
実施例2	15.0	650.0 ～ 850.0	4.93	32.9	1.64	11.0
実施例3	19.2	599.9 ～ 799.9	7.79	40.6	3.26	17.0
実施例4	6.71	599.9 ～ 799.9	1.96	29.2	0.90	13.5
実施例5	12.8	700.0 ～ 900.0	5.15	40.2	1.26	9.9
実施例8	12.2	700.0 ～ 900.0	5.14	42.1	1.92	15.8
実施例9	16.3	450.1 ～ 650.1	4.69	28.8	2.83	17.3
実施例10	6.42	700.0 ～ 900.0	2.21	34.4	1.12	17.5
実施例11	3.73	737.4 ～ 937.4	1.07	28.7	0.77	20.8
実施例12	6.71	550.0 ～ 750.0	2.18	32.5	0.90	13.5
実施例13	6.95	1000.0 ～ 1200.0	2.73	39.3	0.63	9.01
比較例1	17.7	467.7 ～ 667.7	10.6	59.9	6.23	35.2
比較例3	5.74	220.0 ～ 420.0	1.81	31.6	2.22	38.7
比較例4	18.3	390.0 ～ 590.0	12.2	66.7	6.57	35.9
比較例5	19.5	400.0 ～ 600.0	11.9	61.0	7.51	38.5

[0102] ＴＭＡ収縮率については以下のように求めた。測定には、ＴＭＡ装置（Ｂｒｕｋｅｒ社製　ＴＭＡ４０００Ｓ）を用いた。そして、直径５ｍｍ、高さ約２ｍｍの円柱状に成型した炭素被覆金属粉末を試料とし、４％の水素を含む窒素ガス中、５℃／ｍｉｎの速度で室温から１３００℃まで（実施例８については１２００℃まで）昇温させて、試料の高さ方向の収縮率を測定した。図４、５において、収縮率［％］は昇温温度に対する試料の高さ方向の寸法変化率（％）であり、マイナスの値は収縮を示す。このマイナスの値の絶対値が大きいほど収縮率（％）が大きいことを示す。

[0103] さらに、実施例１～５、８～１３及び比較例３、４については、ＥＳＣＡによる表面解析において、粒子表面から中心に向けて炭素原子の１ｓに帰属

されるピーク位置のシフト量を求めた。なお、比較例１、５は、表１に記載の通り炭素が検出されなかったので、炭素原子の１ｓに帰属されるピーク位置付近でのＥＳＣＡによる表面解析を行わなかった。これらの結果は、表３に示した。また、実施例５、８、１１及び比較例３のＥＳＣＡによる表面解析結果は図６～９に示した。図６～９は、結合エネルギー２７６～２９４ｅＶの間で測定された炭素の１ｓピークの、アルゴンイオンエッチングによる強度変化を示す。

[0104] [表3]

	Binding Energy(eV)		シフト量(eV)
	エッチング量1nm	エッチング量11nm	
実施例1	284.662	284.456	-0.206
実施例2	284.730	284.452	-0.278
実施例3	284.817	284.517	-0.300
実施例4	285.351	284.849	-0.502
実施例5	284.871	284.547	-0.324
実施例8	284.759	284.488	-0.271
実施例9	284.877	284.654	-0.223
実施例10	284.652	284.478	-0.174
実施例11	284.526	284.326	-0.200
実施例12	284.834	284.652	-0.182
実施例13	284.704	284.604	-0.100
比較例3	284.569	284.593	0.024
比較例4	284.454	284.500	0.046

[0105] 上記ピーク位置のシフト量については、以下のように求めた。測定には、

ＥＳＣＡ（島津製作所製　ＥＳＣＡ－３４００）を用い、入射Ｘ線源としてＭｇ－Ｋα線（１２５０ｅＶ）を使用した。そして、アルゴンイオンエッチングを実施しながら、エッチング深さ１ｎｍ及び１１ｎｍにおける上記ピーク位置を調べて、その差分（シフト量）を求めた。なお、表３中、シフト量がマイナスの値をとるときはエッチング深さ１ｎｍの上記ピーク位置に対してエッチング深さ１１ｎｍの上記ピーク位置が低エネルギー側にシフトしたことを示す。反対に、シフト量がプラスの値をとるときは高エネルギー側にシフトしたことを示す。

[0106] さらに、実施例１～５、８～１３及び比較例１、３～５　については、酸化ニッケル及び水酸化ニッケルに帰属されるピークの有無を調べた。実施例５、８、１１について、結合エネルギー８５０～８８０ｅＶの間で測定されたＥＳＣＡによる表面解析結果を図１０～１２に示した。上記と同様、測定には、ＥＳＣＡ（島津製作所製　ＥＳＣＡ－３４００）を用い、入射Ｘ線源としてＭｇ－Ｋα線（１２５０ｅＶ）を使用した。

また、実施例１及び比較例３については、ＳＥＭ（日立社製　ＳＵ－８０２０）で観察した。図１３及び図１４は、実施例１及び比較例３それぞれで得られた炭素被覆金属粉末のＳＥＭ像である。

[0107] また、実施例１、その熱処理品（実施例１－１～１－４）及び比較例３、５で得られた炭素被覆金属粉末に対して、焼成膜の連続性（焼成膜の被覆率）、平滑性（ペースト乾燥膜の表面粗さ）を評価し、その結果を表４に示した。

[0108]

[表4]

	焼成膜の被覆率(%)	ペースト乾燥膜の表面粗さRa/Rz(nm)
実施例1	93	14/144
実施例1-1	98	16/138
実施例1-2	98	16/142
実施例1-3	97	17/138
実施例1-4	94	28/151
比較例3	90	33/256
比較例5	42	37/270

[0109] これらの評価は以下のように行なった。炭素被覆金属粉末１００重量部、エチルセルロース５重量部、ジヒドロターピネオール９５重量部を配合し、３本ロールミルを使って混練して導電性ペーストを作製した。得られた導電性ペーストを、焼成後の膜厚が約１μｍとなるようにアルミナ基板上に塗布し、１％H_2／N_2雰囲気中、１２００℃で焼成した。

[0110] また、実施例１－１では、実施例１で得られた炭素被覆金属粉末に対して大気雰囲気下、１８０℃、２時間の熱処理を施した炭素被覆金属粉末を用いた。また、実施例１－２では、実施例１で得られた炭素被覆金属粉末に対して大気雰囲気下、１８０℃、１０時間の熱処理を施した炭素被覆金属粉末を用いた。また、実施例１－３では、実施例１で得られた炭素被覆金属粉末に対して大気雰囲気下、３００℃、２時間の熱処理を施した炭素被覆金属粉末を用いた。また、実施例１－４では、実施例１で得られた炭素被覆金属粉末に対して窒素雰囲気下、１０００℃、２時間の熱処理を施した炭素被覆金属粉末を用いた。

[0111] 焼成膜をＳＥＭ（日立社製　ＳＵ－８０２０）で観察し、特定面積における金属膜と金属膜が存在しない部分の面積割合を焼成膜の連続性として評価した。図１５、図１６は、実施例１、１－１、図１７、図１８は比較例３、

５で得られた炭素被覆金属粉末を用いて形成された焼成膜のＳＥＭ像である。

また、導電性ペーストを、乾燥後の膜厚が約１μｍとなるようにアルミナ基板上に塗布し、大気雰囲気中、１５０℃、２時間乾燥させた。そして、表面粗さ計（小坂研究所製　ＳＵＲＦＣＯＲＤＥＲ　ＥＴ３０００）を使ってこのペースト乾燥膜の表面粗さ（Ｒａ値及びＲｚ値）を求めた。表４に示した表面粗さＲａ、Ｒｚは、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１－１９９４に規定された算術平均粗さ、十点平均粗さである。

[0112] ［まとめ］

以上の結果より、本発明の製造方法により得られた炭素被覆金属粉末は、不純物が少なく、かつ、粒度分布が狭い炭素被覆金属粉末が得られることが分かった。具体的には、実施例１と、炭素源を供給しないこと以外は実施例と同一の比較例５とを比較すると、実施例１の方が酸素含有量が少なく、平均粒径が小さく、ＳＤ値が小さいことが分かった。さらに、実施例１と、炭素源供給部１１１から炭素源以外のものを供給した比較例１とを比較しても、同様の傾向が見られた。また、図１３、図１４を比較することによっても、比較例３よりも実施例１で得られた炭素被覆金属粉末の方が粒径が小さく、かつ、粒度分布が狭いことが分かった。

[0113] また、図５を参照することにより、炭素被覆膜が形成されない比較例１、４、５では、ある温度から急激に収縮し始め、６００℃程度から収縮率が一定となることが分かった。すなわち、比較例１、４、５では、６００℃付近で変曲点Ａが現れることが分かった。換言すると、比較例１、４、５では、６００℃付近が焼結終了温度であることが分かった。また、図４を参照することにより、炭素被覆膜が形成された実施例１～５、８、１１では、焼結が開始してから徐々に収縮し、少なくとも、実施例１～５、８、１１で得られた炭素被覆金属粉末を含む導電性ペーストの焼成温度（ここでは１２００℃）まで、変曲点が現れないことが分かった。このように、すくなくとも焼成温度まで急激に収縮しないことにより、本発明にかかる炭素被覆金属粉末を

用いた導電性ペーストを塗布・焼成した焼成膜は、穴（欠陥）が少なく、平滑性や緻密性などの膜質に優れる。これは、表４、図１５～１８に示された結果からも明らかであった。

[0114] また、表３の結果から分かるように、実施例１～５、８～１３ではいずれもシフト量がマイナスの値であり、低エネルギー側にシフトしていた。比較例３、４では、シフト量がプラスの値であり、高エネルギー側にシフトしていた。すなわち、比較例３、４では、カーバイドニッケル層がほとんど存在していないと考えられる。

また、実施例１～５、８～１３ではいずれも酸化ニッケル及び水酸化ニッケルに帰属されるピークが存在しなかった。比較例１、４、５ ではいずれも酸化ニッケル及び水酸化ニッケルに帰属されるピークが存在した。

[0115] このように、実施例１～５、８～１３では炭素被覆金属粉末粒子の表面状態が良好であるため、収縮特性の改善が十分となり、これらの炭素被覆金属粉末を含む導電性ペーストを積層セラミックの内部導体形成に用いた場合、緻密で連続性に優れた薄い内部導体層を備え、優れた特性を有する積層電子部品を、クラックやデラミネーション等の構造欠陥を生ずることなく得ることができる。また、カーバイドニッケルを介しての連続的な炭素被覆層の形成によりペースト混練等の物理的な力によって被覆層のはがれ等による欠陥の生成が起こりにくい。しかし、カーバイドの中間層がないとニッケルと被覆層の界面の接着が十分でなく機械的な力で容易に欠陥が生じ炭素被覆による効果が十分に発揮できなくなる。

符号の説明

[0116] １０　金属粒子

１１　炭素被覆膜

１００　プラズマ装置

１０１　反応容器

１０２　プラズマトーチ

１０３　プラズマ

１０４　カソード

１０５　アノード

１０６　キャリアガス供給部

１０７　フィードポート

１０８　溶湯

１１０　冷却管

ＩＣ　間接冷却区画

ＤＣ　直接冷却区画

１１１　炭素源供給部

１１２、１１２ａ、１１２ｂ、１１２ｃ　内管

１１３　外管

１１４　第１の間接冷却区画

１１５　第２の間接冷却区画

１２０ａ、１２０ｂ　仮想面

請求の範囲

[請求項1] 金属粉末と、当該金属粉末を被覆する炭素被覆膜とを有する炭素被覆金属粉末であって、

レーザー回折式粒度分布測定の体積基準の積算分率における１０％値、５０％値、９０％値をそれぞれＤ１０、Ｄ５０、Ｄ９０としたとき、Ｄ５０が３００ｎｍ以下、（Ｄ９０－Ｄ１０）／（Ｄ５０）で示されるＳＤ値が１．５以下、

酸素含有量が、単位重量の炭素被覆金属粉末に対する酸素成分の重量比率で、粉末の比表面積１ｍ^2／ｇあたり１５００ｐｐｍ以下、

窒素－水素還元雰囲気中で、５℃／分の速度で室温から１２００℃まで昇温させてＴＭＡ測定を行ったとき、式（１）で示されるＸが５０以下である炭素被覆金属粉末。

$X（\%）＝（X_{200℃}／X_{MAX}）×１００$ ・・・（１）

（式（１）において、X_{MAX}：最大収縮率、$X_{200℃}$：２００℃の温度幅における最大収縮率と最小収縮率との差の最大値である。）

[請求項2] $X_{200℃}$における２００℃の温度幅をＴ℃以上（Ｔ＋２００）℃以下としたとき、Ｔ℃＞４００℃である請求項１に記載の炭素被覆金属粉末。

[請求項3] 室温から４００℃までの範囲における最大収縮率をX'_{MAX}としたとき、$X'（\%）＝（X'_{MAX}／X_{MAX}）×１００$で示されるＸ’が３０以下である請求項１又は２に記載の炭素被覆金属粉末。

[請求項4] 前記金属粉末は、ニッケル及び銅のうち少なくともいずれかを含む請求項１乃至３のいずれか一項に記載の炭素被覆金属粉末。

[請求項5] 実質的にニッケルのみからなる又はニッケルを主成分とするニッケル系粉末と、当該ニッケル系粉末を被覆する炭素被覆膜とを有する炭素被覆金属粉末であって、

酸素含有量が、単位重量の炭素被覆金属粉末に対する酸素成分の重量比率で、粉末の比表面積１ｍ^2／ｇあたり１５００ｐｐｍ以下、

ＥＳＣＡによる表面解析において、粒子表面から中心に向けて１ｎｍの位置における炭素原子の１ｓに帰属されるピーク位置に対して、粒子表面から中心に向けて１１ｎｍの位置における前記ピーク位置が、低エネルギー側にシフトしている炭素被覆金属粉末。

[請求項6] 前記ＥＳＣＡによる表面解析において、粒子表面から中心に向けて１ｎｍの位置における炭素原子の１ｓに帰属されるピーク位置に対して、粒子表面から中心に向けて１１ｎｍの位置における前記ピーク位置が、０．０８ｅＶ以上低エネルギー側にシフトしている請求項５記載の炭素被覆金属粉末。

[請求項7] 酸化ニッケル及び水酸化ニッケルに帰属されるピークが存在しない請求項５又は６記載の炭素被覆金属粉末。

[請求項8] レーザー回折式粒度分布測定の体積基準の積算分率における１０％値、５０％値、９０％値をそれぞれＤ１０、Ｄ５０、Ｄ９０としたとき、Ｄ５０が３００ｎｍ以下、（Ｄ９０－Ｄ１０）／（Ｄ５０）で示されるＳＤ値が１．５以下、

窒素－水素還元雰囲気中で、５℃／分の速度で室温から１２００℃まで昇温させてＴＭＡ測定を行ったとき、式（１）で示されるＸが５０以下である請求項５乃至７のいずれか一項に記載の炭素被覆金属粉末。

$$X(\%) = (X_{200℃} / X_{MAX}) \times 100 \quad \cdots (1)$$

（式（１）において、X_{MAX}：最大収縮率、$X_{200℃}$：２００℃の温度幅における最大収縮率と最小収縮率との差の最大値である。）

[請求項9] 前記ニッケル系粉末は、実質的にニッケルのみからなる粉末、又は、２～２０ｗｔ％の銅を含むニッケル粉末である請求項５乃至８のいずれか一項に記載の炭素被覆金属粉末。

[請求項10] 反応容器内において金属原料を加熱し、当該金属原料を溶融・蒸発させて金属蒸気を発生させる金属蒸気発生工程と、

キャリアガスにより前記金属蒸気を前記反応容器内から冷却管に搬

送する搬送工程と、

前記冷却管内において前記金属蒸気を冷却し、金属核を析出させる金属核析出工程と、

前記析出した金属核を成長させる金属核成長工程と、

を備える炭素被覆金属粉末の製造方法であって、

前記金属核析出工程では、前記冷却管内に炭素源を供給し、吸熱分解させることにより前記金属蒸気を急速冷却して、前記金属核の析出に並行して当該金属核表面上への炭素被覆膜形成を行う炭素被覆金属粉末の製造方法。

[請求項11] 前記金属核析出工程では、前記炭素源の分解温度以上、（前記金属原料の沸点＋当該沸点×１０％）℃以下の位置に炭素源を供給する請求項１０に記載の炭素被覆金属粉末の製造方法。

[請求項12] 前記金属原料の沸点より前記炭素源の分解温度のほうが１００℃以上低い請求項１０又は１１に記載の炭素被覆金属粉末の製造方法。

[請求項13] 前記金属原料は、ニッケル及び銅のうち少なくともいずれかを含む請求項１０乃至１２のいずれか一項に記載の炭素被覆金属粉末の製造方法。

[請求項14] 前記金属原料は実質的にニッケルのみからなる、実質的に銅のみからなる、又は２～２０ｗｔ％の銅を含むニッケル系金属原料であり、前記炭素源がメタンガスである請求項１３に記載の炭素被覆金属粉末の製造方法。

[請求項15] 前記金属核析出工程は、前記反応容器から前記キャリアガスによって搬送される前記金属蒸気を間接的に冷却する間接冷却工程において行われることを特徴とする請求項１０乃至１４のいずれか一項に記載の炭素被覆金属粉末の製造方法。

[請求項16] 前記間接冷却工程は、

第１の間接冷却工程と、

前記第１の間接冷却工程の金属蒸気の濃度を下げた状態で間接冷却

を行う第２の間接冷却工程とを備え、

前記第２の間接冷却工程において、前記炭素源を吸熱分解させることにより前記金属蒸気を急速冷却して、前記金属核の析出に並行して当該金属核表面上への前記炭素被覆膜形成を行う請求項１５に記載の炭素被覆金属粉末の製造方法。

[請求項17] 金属核成長工程後に、

金属核を結晶化させて得られた炭素被覆金属粉末を捕集する捕集工程と、

捕集した前記炭素被覆金属粉末に対して、不活性雰囲気下、１８０℃以上１０００℃以下、１時間以上１０時間以下の熱処理、又は、大気雰囲気下、１８０℃以上４００℃以下、１時間以上１０時間以下の熱処理を行う熱処理工程とを備える請求項１０乃至１６のいずれか一項に記載の炭素被覆金属粉末の製造方法。

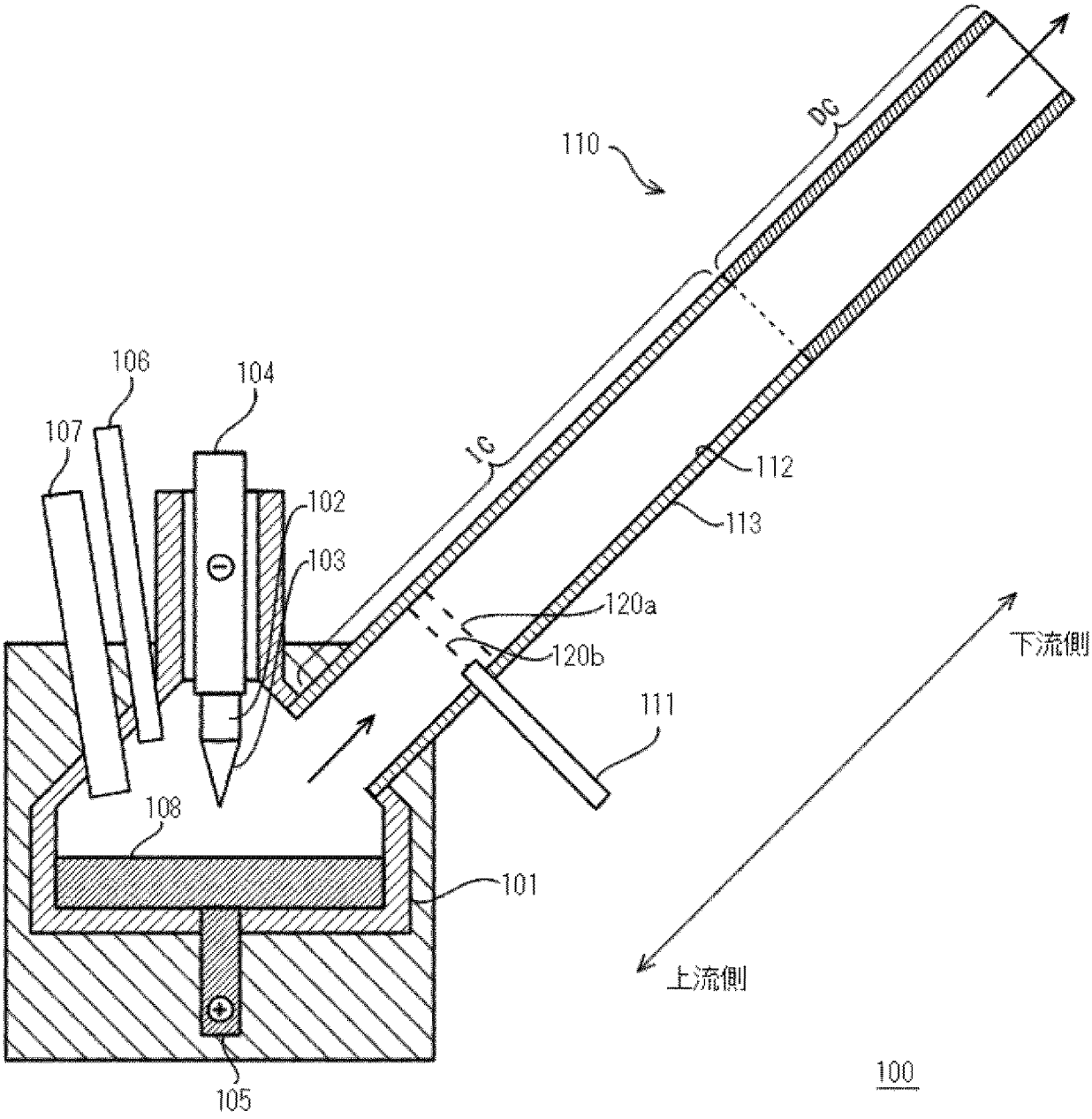
[請求項18] 前記金属蒸気発生工程では、前記金属原料をプラズマにより加熱する請求項１０乃至１７のいずれか一項に記載の炭素被覆金属粉末の製造方法。

[請求項19] 請求項１乃至９のいずれか一項に記載の炭素被覆金属粉末とバインダー樹脂と溶剤とを含む導電性ペースト。

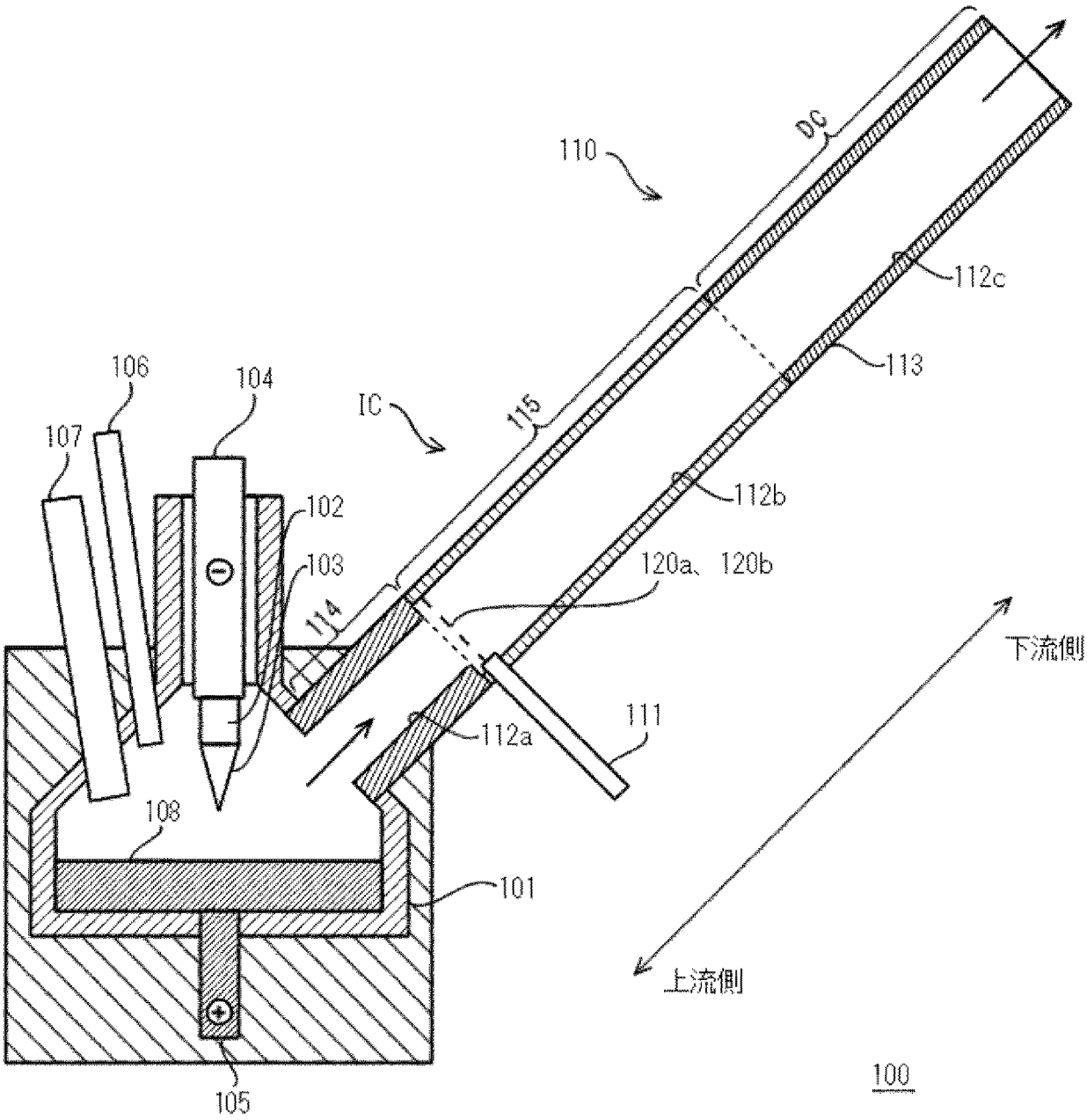
[請求項20] 請求項１９に記載の導電性ペーストを用いて形成された内部導体ペースト層と未焼成セラミック層とを交互に複数層積層した積層体を形成し、該積層体を焼成することにより内部導体層が形成された積層電子部品。

[請求項21] 前記内部導体層の被覆率は９０％より高い請求項２０に記載の積層電子部品。

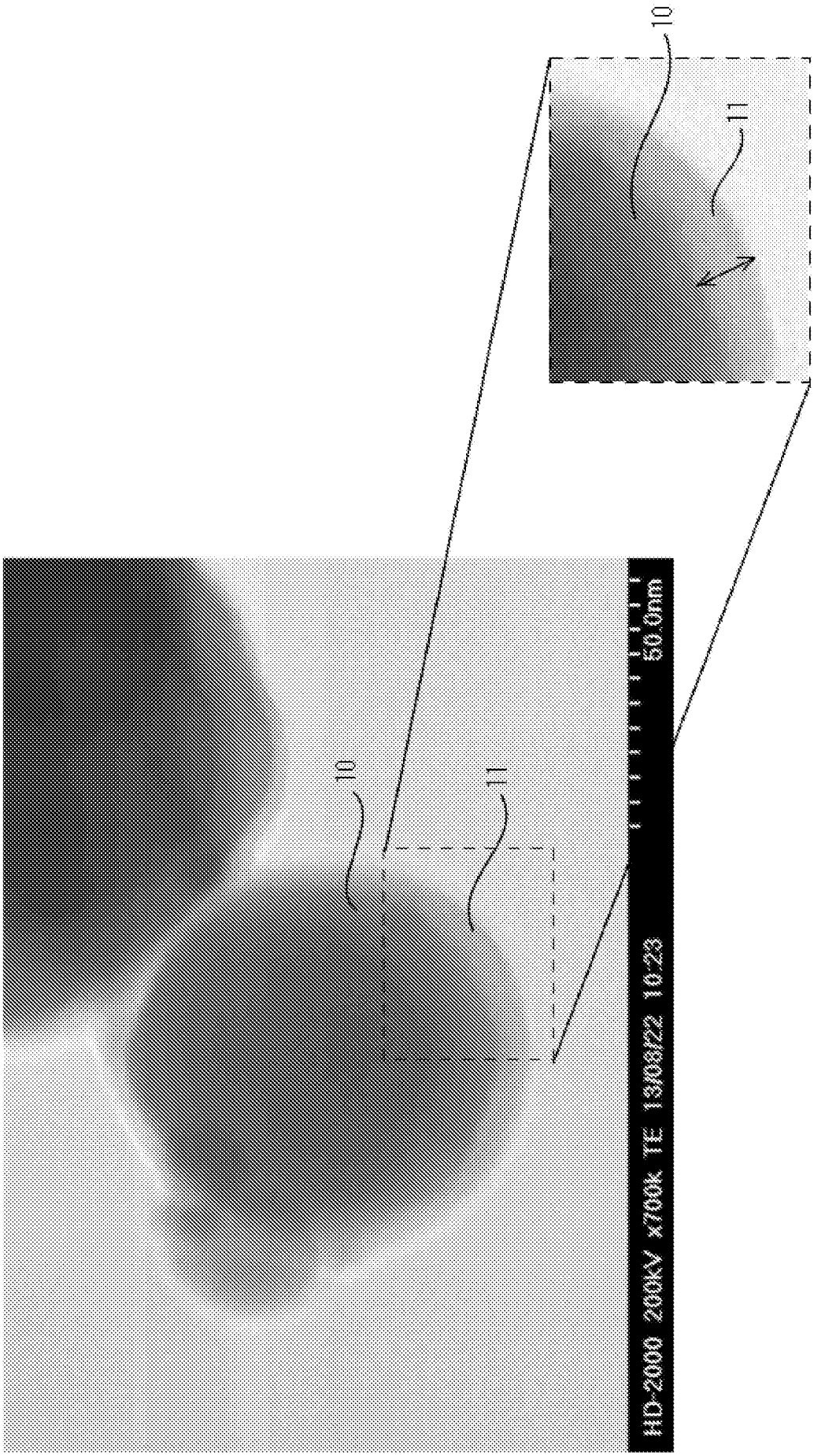
[図1]


110
DC
106
104
107
IC
112
102
113
103
120a
120b
111
下流側
108
101
上流側
105
100

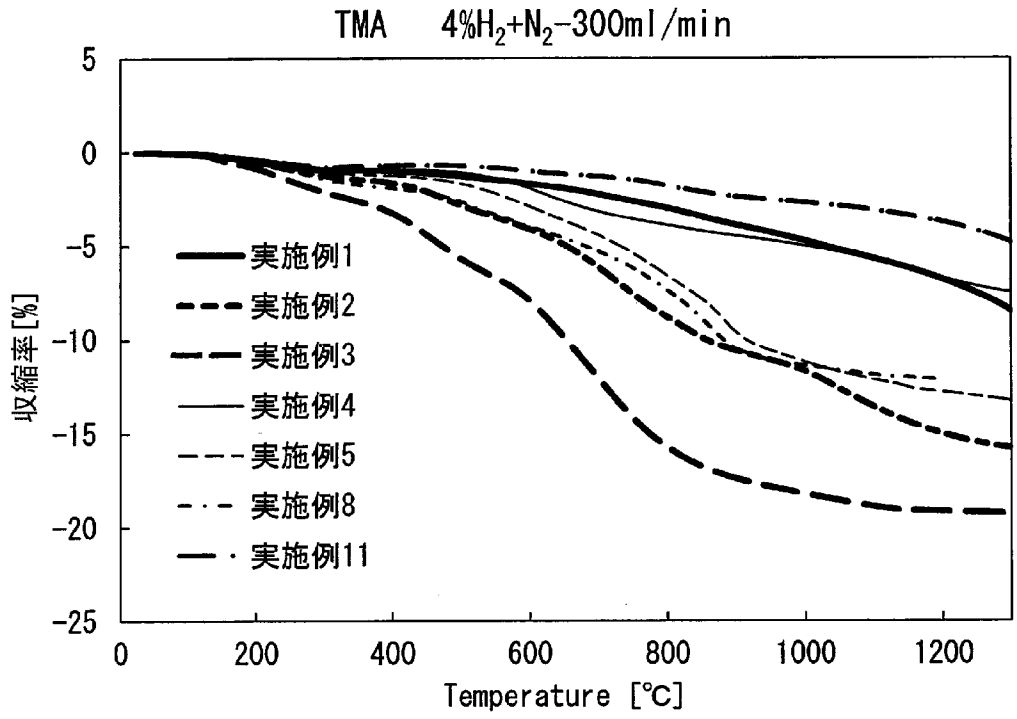
[図2]


110
DC
112c
113
106
104
IC
115
107
102
112b
103
120a、120b
114
下流側
111
112a
108
101
上流側
105
100

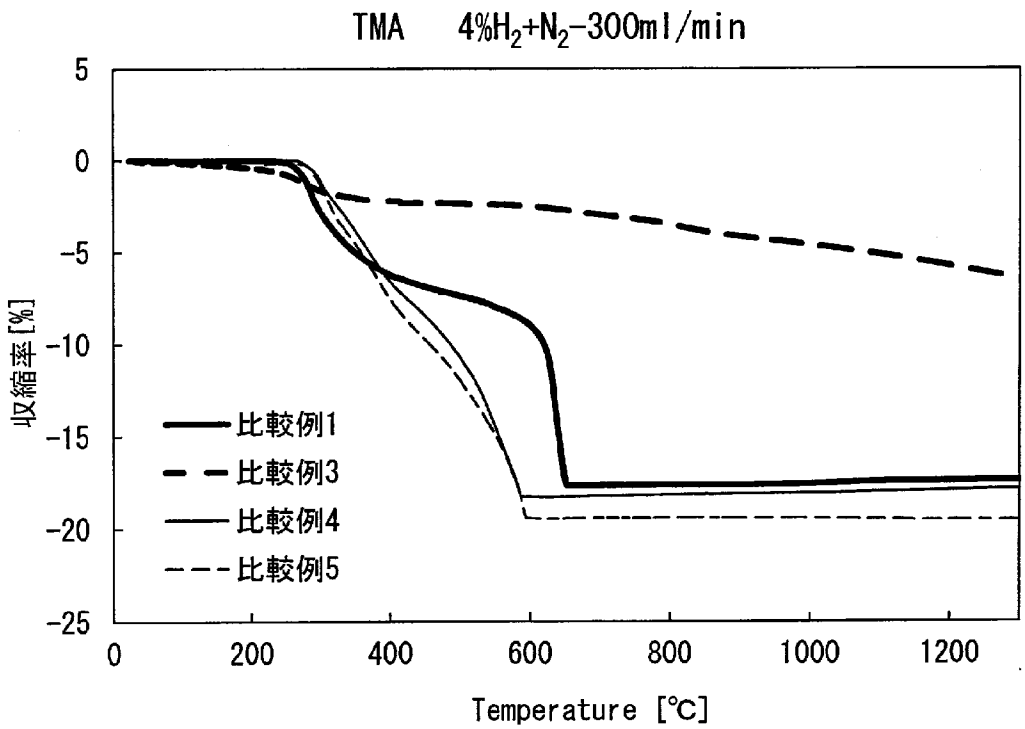
[図3]



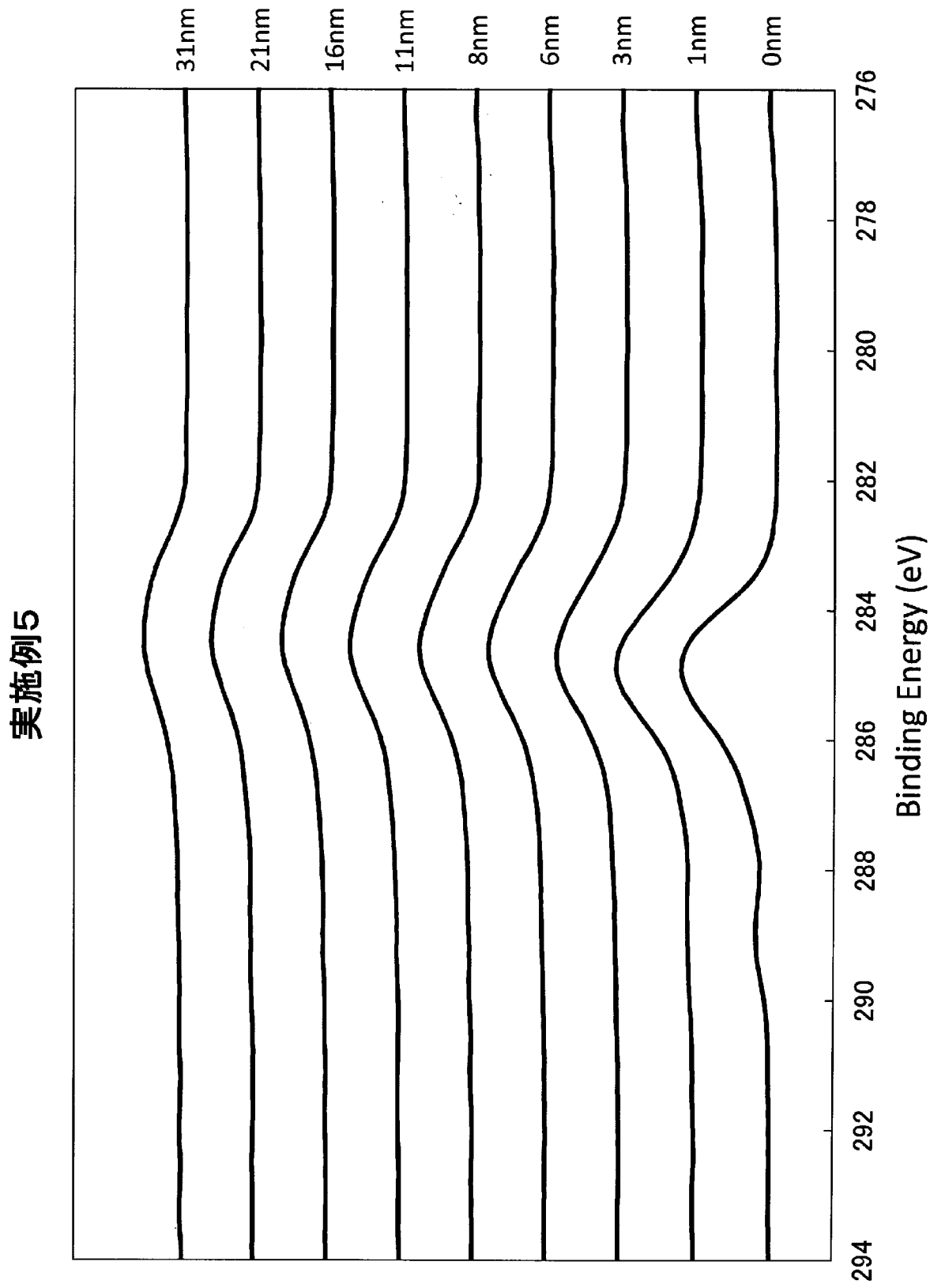
[図4]


TMA 4%H2+N2-300ml/min
収縮率[%]
Temperature [℃]
実施例1
実施例2
実施例3
実施例4
実施例5
実施例8
実施例11

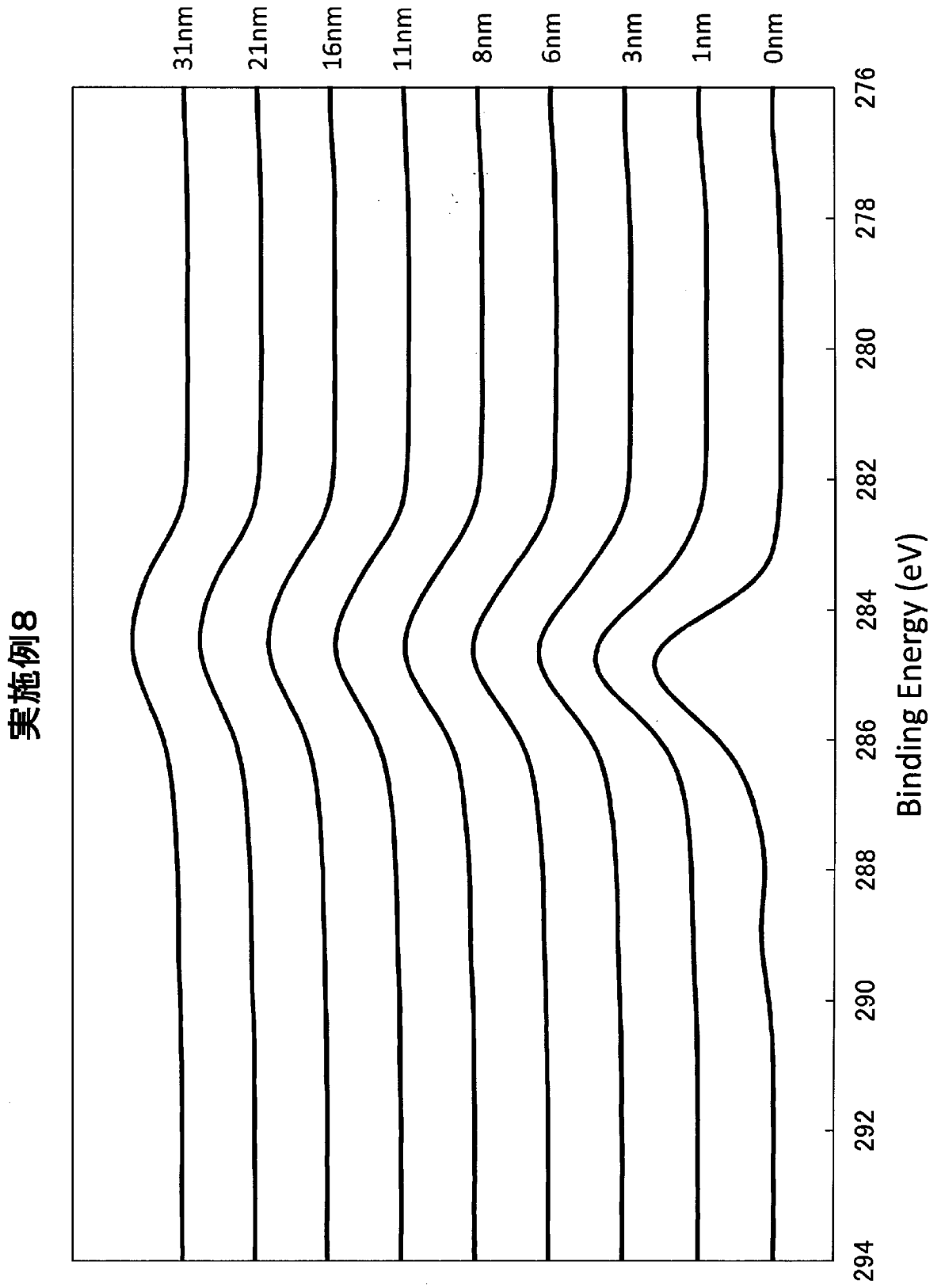
[図5]


TMA 4%H2+N2-300ml/min
収縮率[%]
Temperature [℃]
比較例1
比較例3
比較例4
比較例5

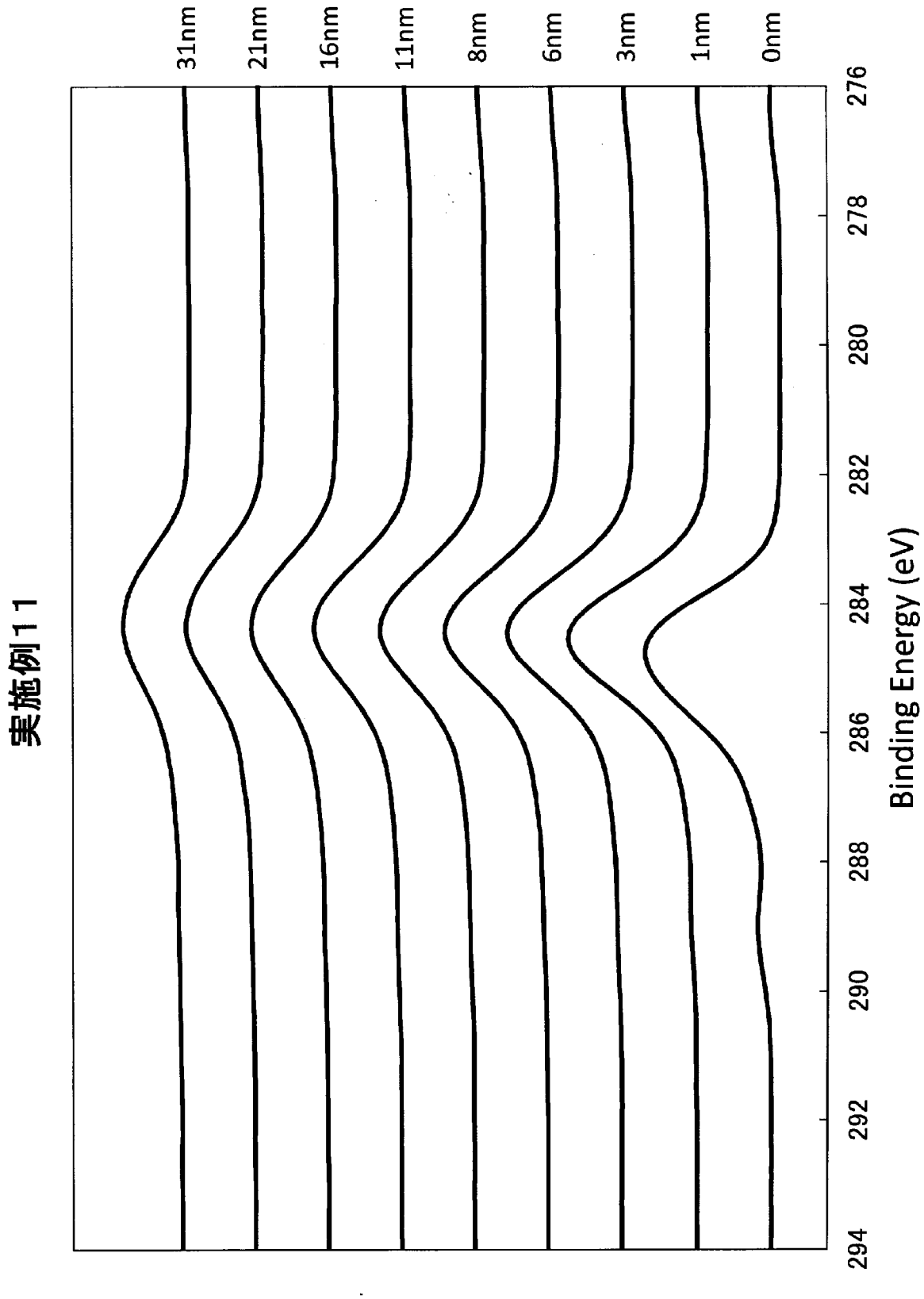
[図6]


実施例5
31nm
21nm
16nm
11nm
8nm
6nm
3nm
1nm
0nm
276
278
280
282
284
286
288
290
292
294
Binding Energy (eV)

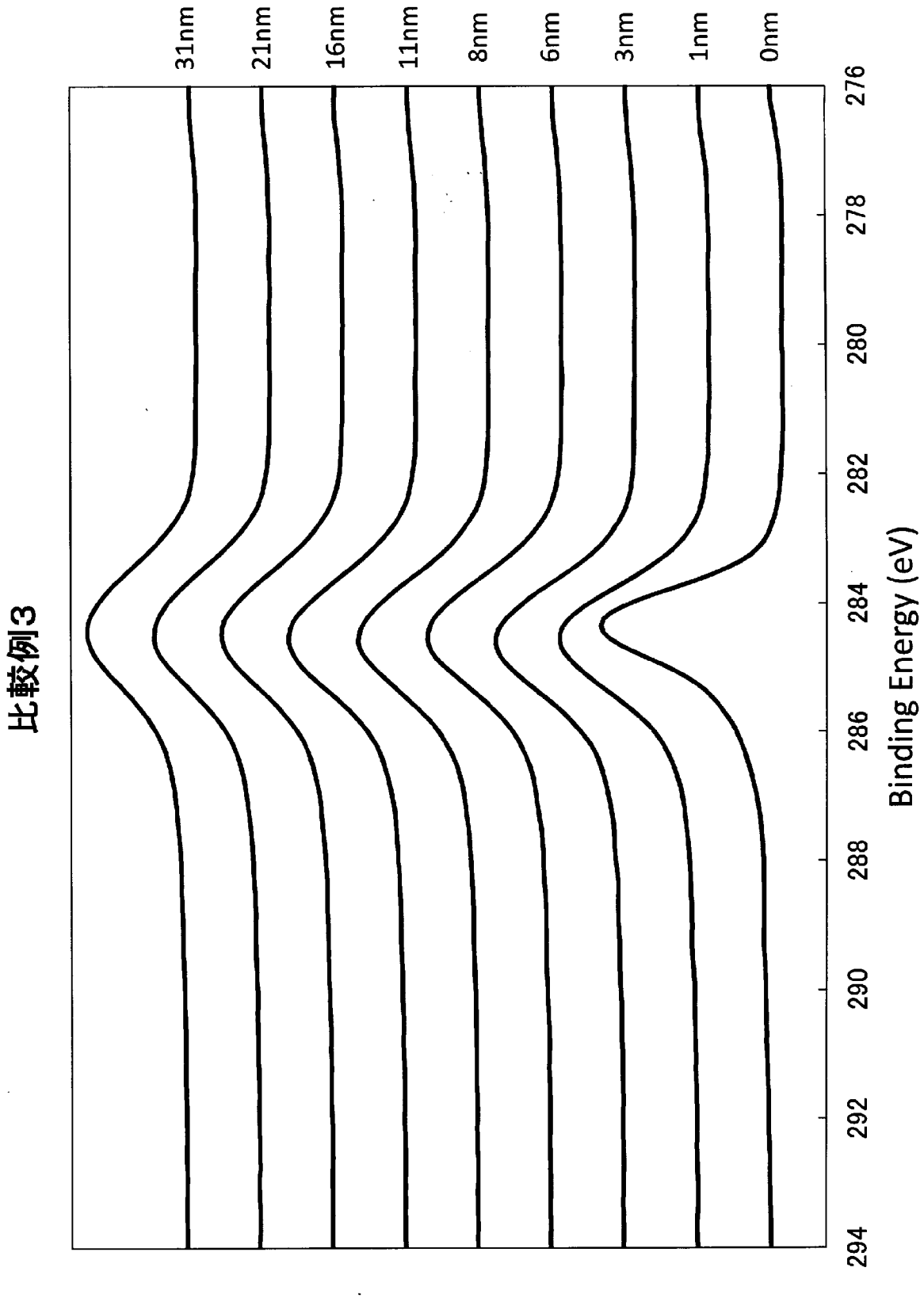
[図7]


実施例8
31nm
21nm
16nm
11nm
8nm
6nm
3nm
1nm
0nm
276
278
280
282
284
286
288
290
292
294
Binding Energy (eV)

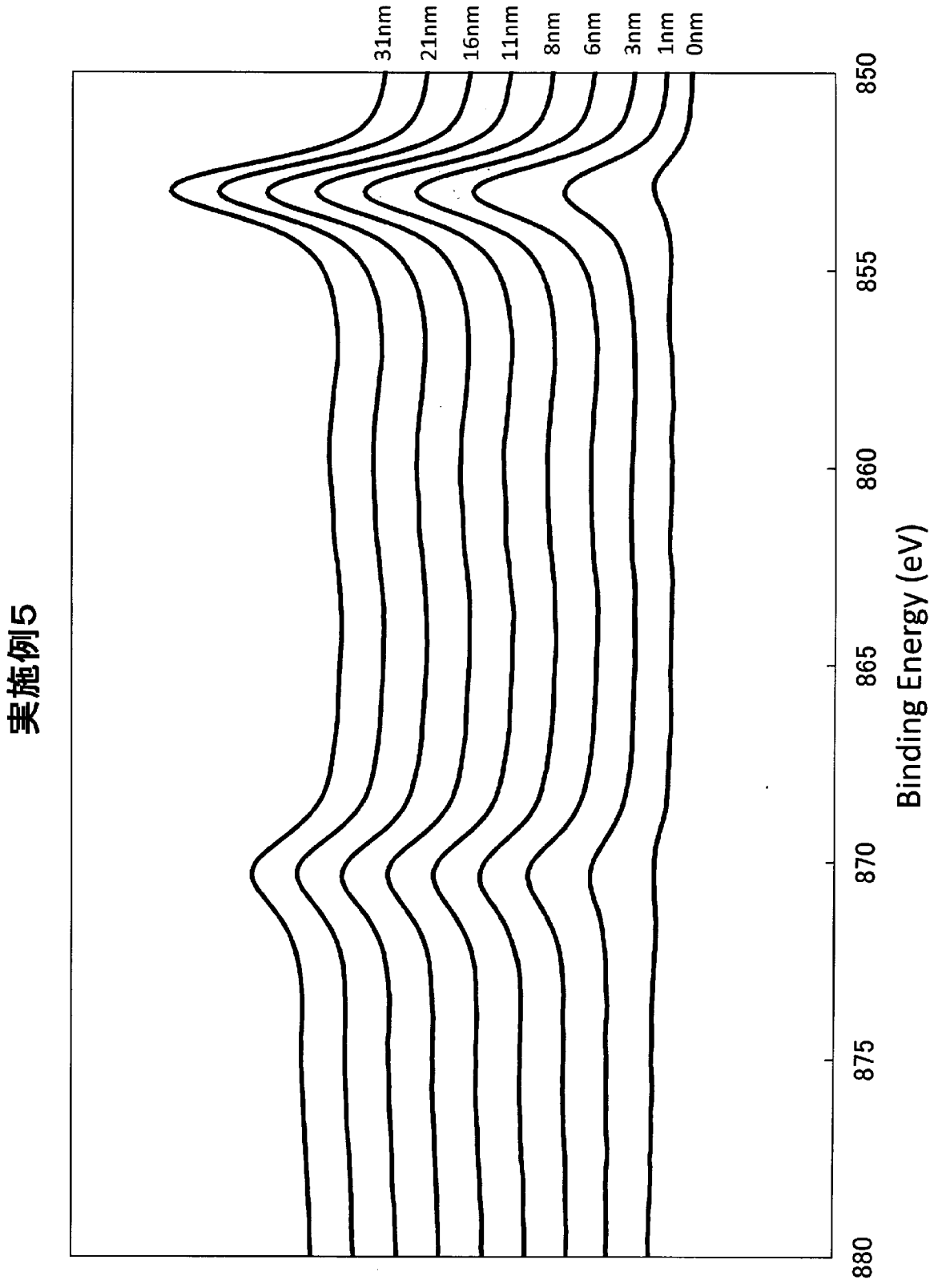
[図8]


実施例11
31nm
21nm
16nm
11nm
8nm
6nm
3nm
1nm
0nm
276
278
280
282
284
286
288
290
292
294
Binding Energy (eV)

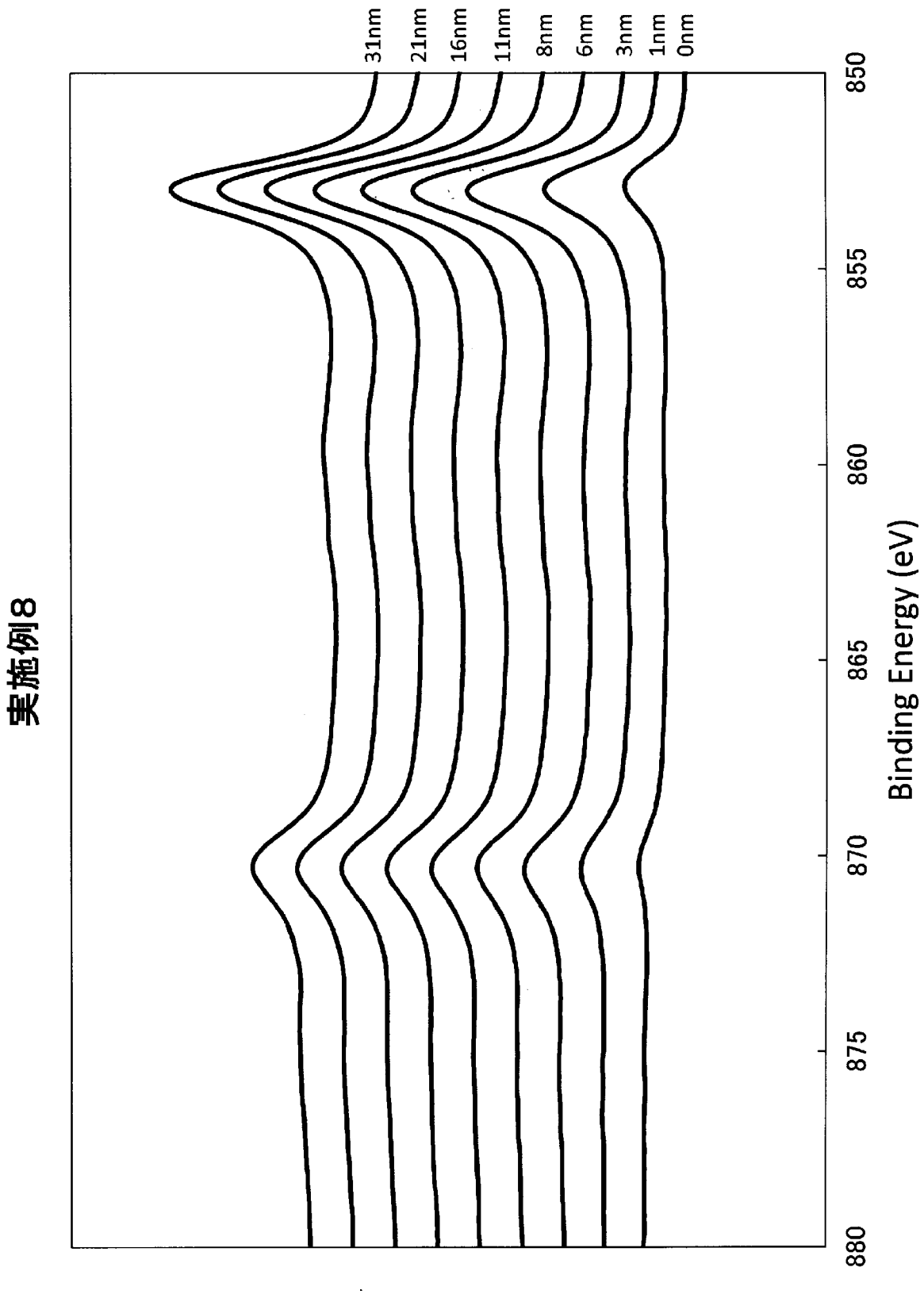
[図9]


比較例3
31nm
21nm
16nm
11nm
8nm
6nm
3nm
1nm
0nm
276
278
280
282
284
286
288
290
292
294
Binding Energy (eV)

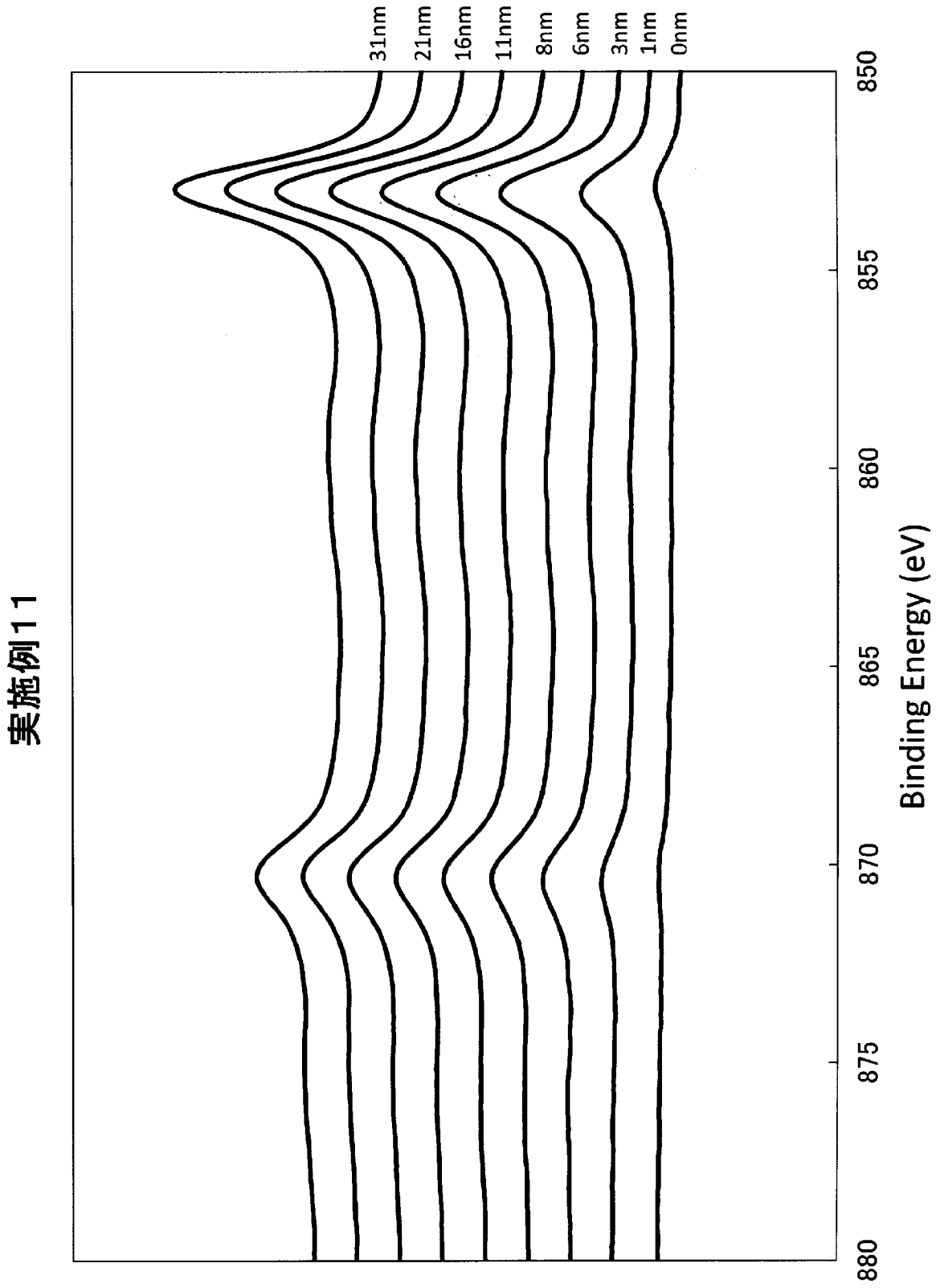
[図10]


実施例5
31nm
21nm
16nm
11nm
8nm
6nm
3nm
1nm
0nm
850
855
860
865
870
875
880
Binding Energy (eV)

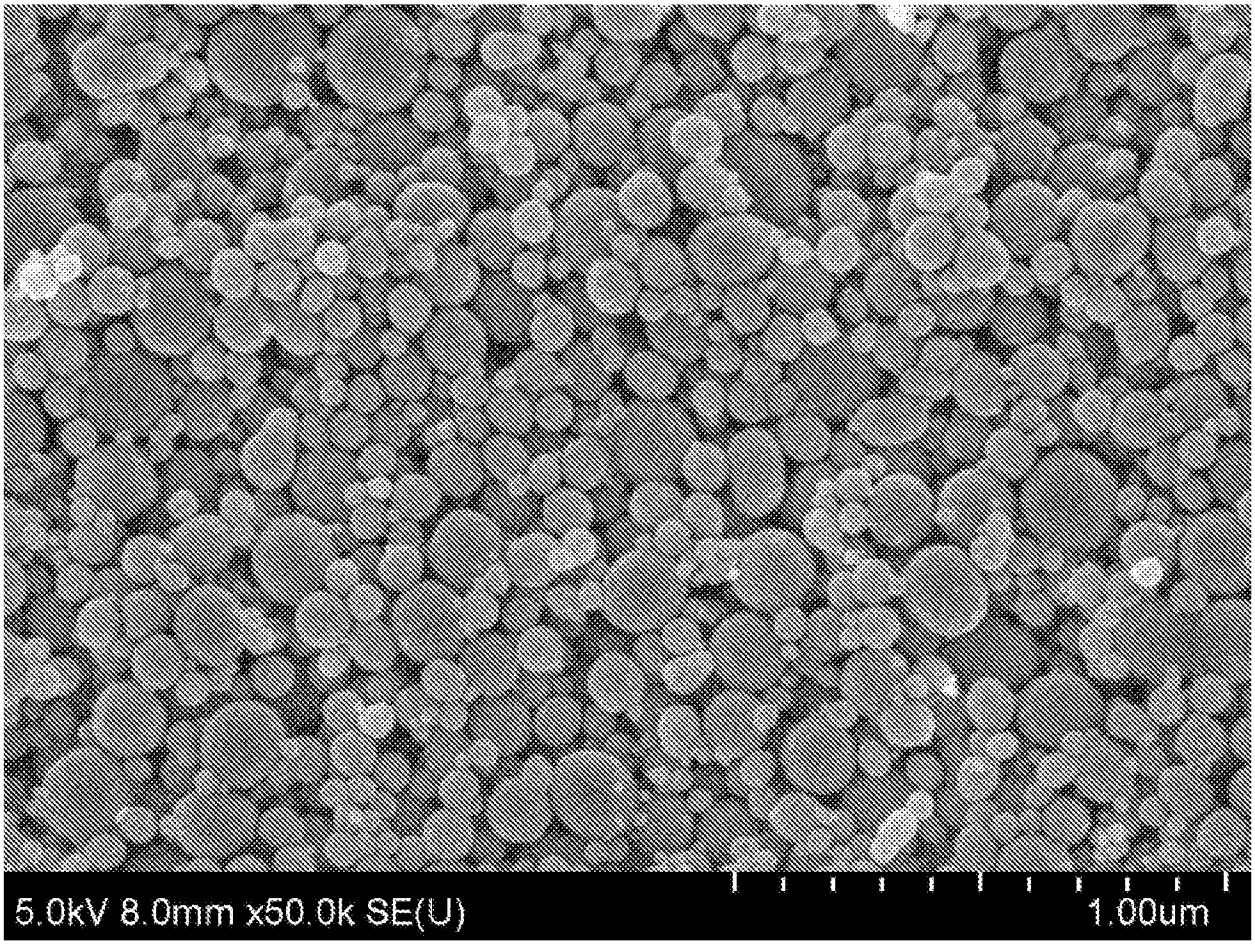
[図11]


実施例8
31nm
21nm
16nm
11nm
8nm
6nm
3nm
1nm
0nm
850
855
860
865
870
875
880
Binding Energy (eV)

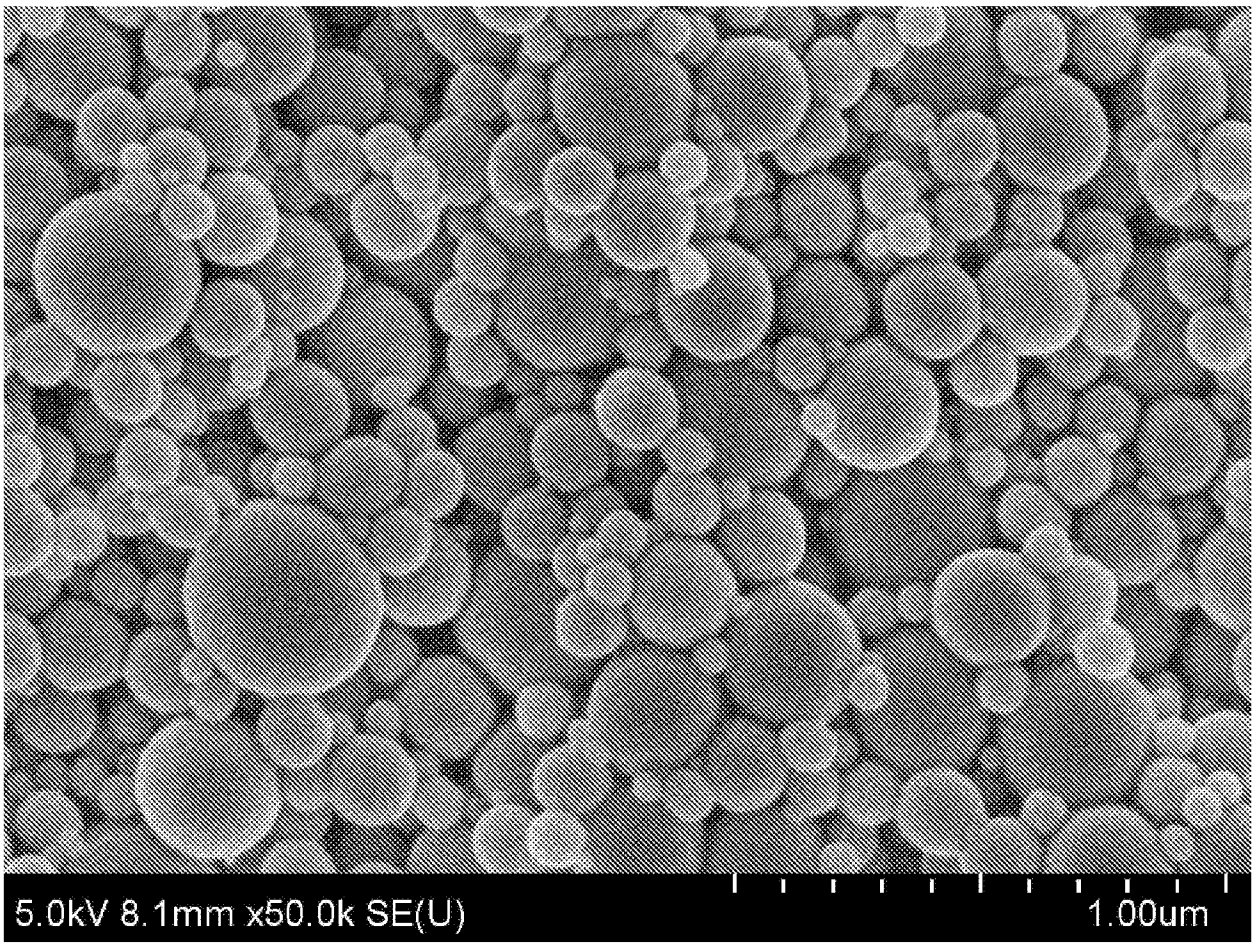
[図12]


実施例11
31nm
21nm
16nm
11nm
8nm
6nm
3nm
1nm
0nm
850
855
860
865
870
875
880
Binding Energy (eV)

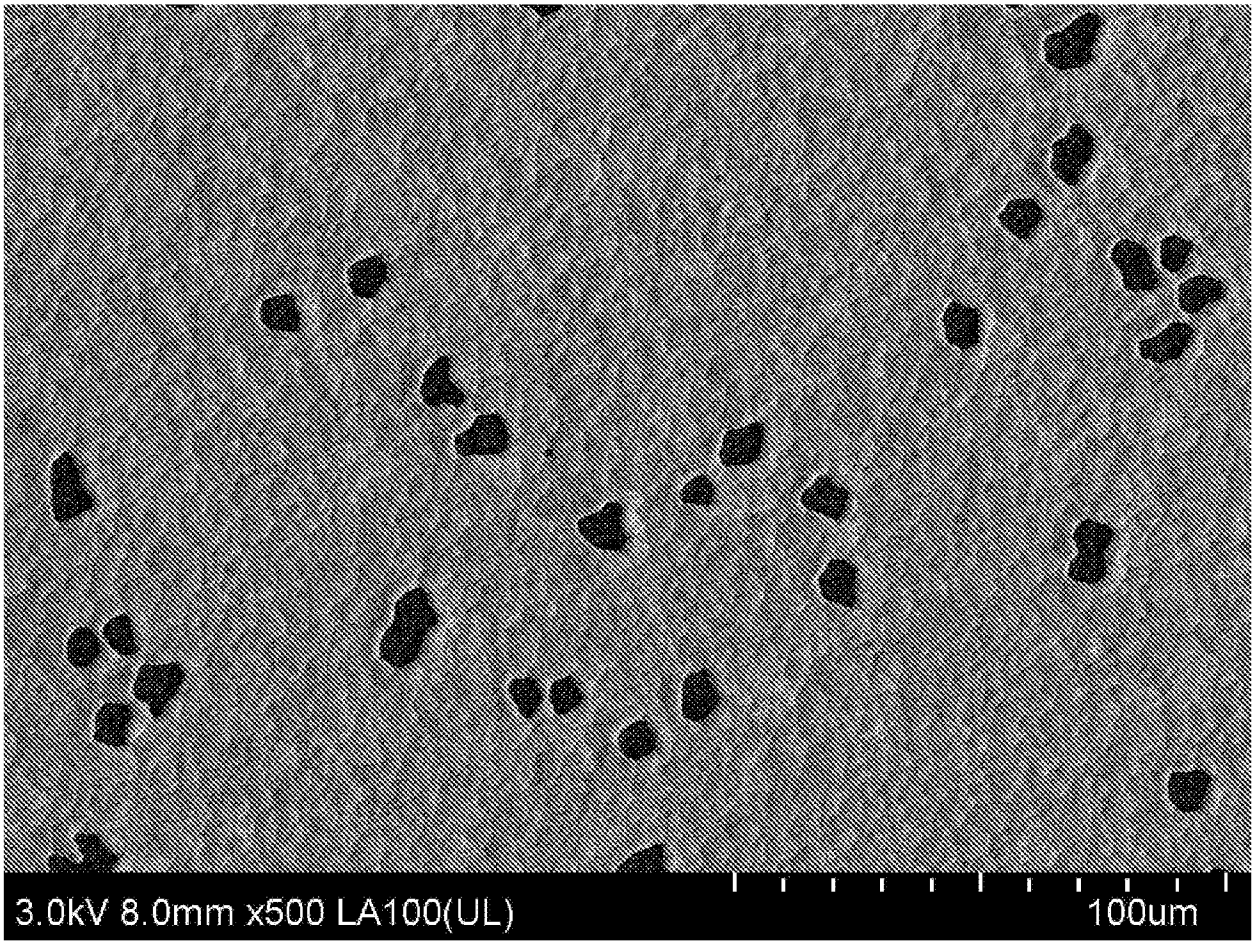
[図13]



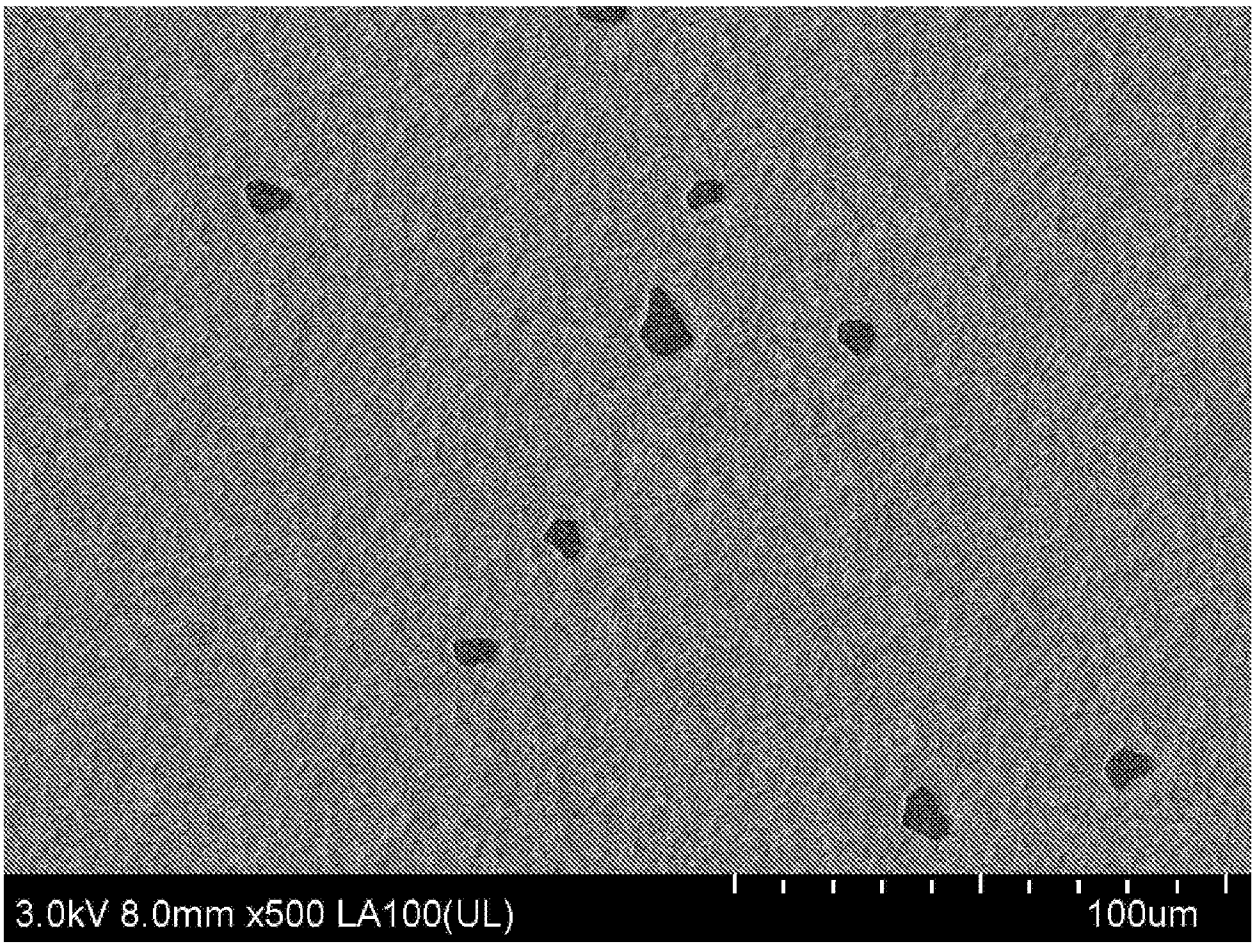
[図14]



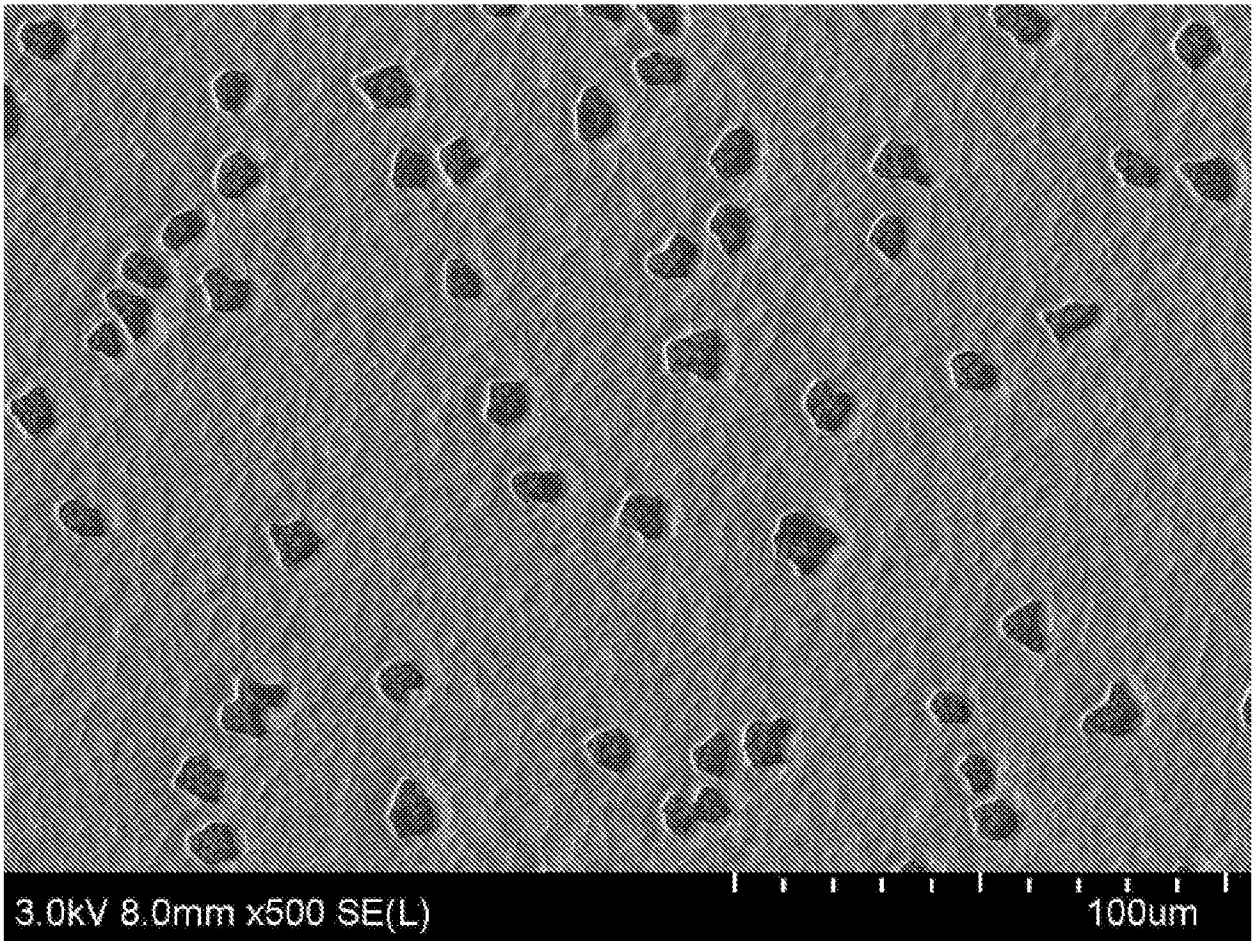
[図15]



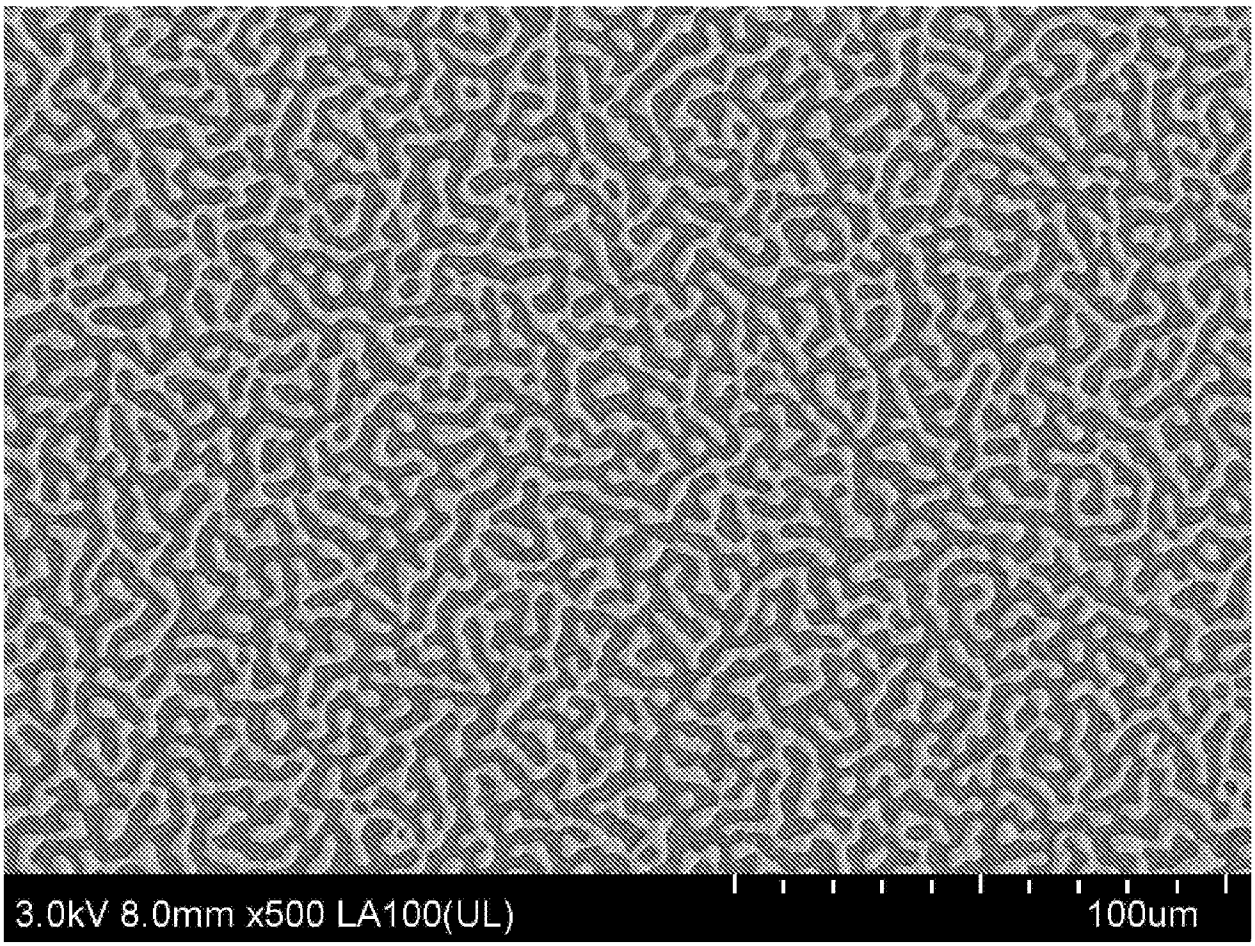
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22F1/02(2006.01)i, *B22F1/00*(2006.01)i, *B22F9/14*(2006.01)i, *C22C19/03*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B22F1/02, B22F1/00, B22F9/14, C22C19/03

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	US 2009/0297709 A1 (VALE INCO LTD.), 03 December 2009 (03.12.2009), entire text (Family: none)	1-21
A	JP 2013-091824 A (KRI Inc.), 16 May 2013 (16.05.2013), entire text (Family: none)	1-21
A	JP 2008-308733 A (Toda Kogyo Corp.), 25 December 2008 (25.12.2008), entire text (Family: none)	1-21

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"T" 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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 September 2015 (07.09.15)	15 September 2015 (15.09.15)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/067401

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-020032 A (Research Development Corp. of Japan), 27 January 1988 (27.01.1988), entire text (Family: none)	1-21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６７４０１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/02(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/14(2006.01)i, C22C19/03(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22F1/02, B22F1/00, B22F9/14, C22C19/03

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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	US 2009/0297709 A1 (VALE INCO LIMITED) 2009.12.03, 全文（ファミリーなし）	1-21
A	JP 2013-091824 A（株式会社ＫＲＩ）2013.05.16, 全文（ファミリーなし）	1-21
A	JP 2008-308733 A（戸田工業株式会社）2008.12.25, 全文（ファミリーなし）	1-21

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０７．０９．２０１５	国際調査報告の発送日 １５．０９．２０１５
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｋ　３３４９ 川村　裕二 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 63-020032 A（新技術開発事業団）1988.01.27, 全文（ファミリーなし）	1-21