



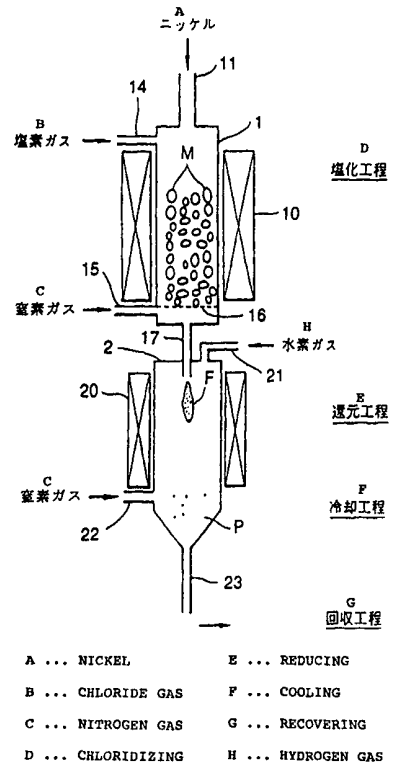
<p>(51) 国際特許分類6                  B22F 1/00, 5/00, 9/28</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号                  WO00/06326</p> <p>(43) 国際公開日                  2000年2月10日(10.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号                  PCT/JP99/03888</p> <p>(22) 国際出願日                  1999年7月21日(21.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ                  特願平10/210754 1998年7月27日(27.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)                  東邦チタニウム株式会社 (TOHO TITANIUM CO., LTD.)[JP/JP]                  〒253-8510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号                  Kanagawa, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)                  伊藤孝之(ITO, Takayuki)[JP/JP]                  高取英男(TAKATORI, Hideo)[JP/JP]                  〒253-8510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号                  東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人                  末成幹生(SUENARI, Mikio)                  〒104-0031 東京都中央区京橋二丁目6番14号                  日立第6ビル4階 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類                  国際調査報告書</p>	

(54)Title: METAL NICKEL POWDER

(54)発明の名称 金属ニッケル粉末

(57) Abstract

A metal nickel powder which can deliver an excellent sintering behavior during a monolithic ceramic capacitor production process and displays an excellent dispersibility when a conductive paste is formed to thereby prevent delamination; specifically, a metal nickel powder which contains 0.1 to 2.0 wt.% of oxygen, has not absorption peak in a 3600 to 3700  $\text{cm}^{-1}$  wave number region of infrared absorption spectra and is generated by bringing a nickel chloride gas into contact with a reducing gas in a reducing reaction temperature region.



(57)要約

本発明は、積層セラミックコンデンサの製造工程において優れた焼結挙動を示し、かつ導電ペーストを形成した際に優れた分散性を示すことにより、デラミネーションの発生を防止することができる金属ニッケル粉末を提供するものである。ニッケル塩化物ガスと還元性ガスとを還元反応温度域において接触させることによって、酸素含有量が0.1～2.0重量%であり、かつ赤外線吸収スペクトルの波数3600～3700 cm<sup>-1</sup>領域における吸収ピークを有しない金属ニッケル粉末を生成する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN キニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW キニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR キリシヤ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	ML モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴイエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明 細 書

### 金属ニッケル粉末

#### 技 術 分 野

本発明は、導電ペースト用に用いて好適な金属ニッケル粉末に係り、特に、積層セラミックコンデンサの内部電極に用いられる焼結特性および分散性に優れた金属ニッケル粉末に関する。

#### 背 景 技 術

従来より、銀、パラジウム、白金、金等の貴金属粉末、あるいはニッケル、コバルト、鉄、モリブデン、タングステン等の卑金属粉末は、電子材料用として導電ペースト、特に積層セラミックコンデンサの内部電極用として用いられている。一般に積層セラミックコンデンサは、誘電体セラミック層と、内部電極として使用される金属層とが交互に重ねられ、誘電体セラミック層の両端に、内部電極の金属層に接続される外部電極が接続された構成となっている。ここで、誘電体を構成する材料としては、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、酸化イットリウム等の誘電率の高い材料を主成分とするものが用いられている。一方、内部電極を構成する金属としては、前述した貴金属粉末あるいは卑金属粉末が用いられるが、最近はより安価な電子材料が要求されているため、後者の卑金属粉末を利用した積層セラミックコンデンサの開発が盛んに行われており、特に金属ニッケル粉末が代表的である。

ところで、積層セラミックコンデンサは、一般に次のような方法で製造されている。すなわち、チタン酸バリウム等の誘電体粉末を有機バインダーと混合し懸濁させ、これをドクターブレード法によりシート状に成形して誘電体グリーンシートを作成する。一方、内部電極用の金属粉末を有機溶剤、可塑剤、有機バインダー等の有機化合物と混合して金属粉末ペーストを形成し、これを前記グリーンシート上にスクリーン印刷法で印刷する。次いで、乾燥、積層および圧着し、加熱処理にて有機成分を除去してから、1300℃前後またはそれ以上の温度で焼成し、この後、

誘電体セラミック層の両端に外部電極を焼き付けて積層セラミックコンデンサを得る。

上記のような積層セラミックコンデンサの製造方法にあつては、誘電体グリーンシートに金属ペーストを印刷し、積層および圧着した後、加熱処理にて有機成分を蒸発除去するが、この加熱処理は通常大気中で250～400℃で行われる。このように酸化雰囲気中で加熱処理を行うため、金属粉末は酸化し、それにより体積の膨張が起きる。さらに、この有機成分除去のための加熱処理をした後、さらに高温に加熱し焼結するが、この焼結は水素ガス雰囲気等の還元性雰囲気で行う。これにより、一旦酸化した金属粉末は還元されるため、体積の収縮が起きる。

このように、積層セラミックコンデンサを製造する工程において、酸化還元反応により金属粉末の膨張・収縮による体積変化が生じる。一方、誘電体自身にも焼結により体積変化が生じるが、誘電体と金属粉末という異なった物質を同時に焼結するため、焼結過程でのそれぞれの物質の膨張・収縮の体積変化などの焼結挙動が異なる。このため、金属ペースト層に歪みが生じ、結果としてクラックまたは剥離などのデラミネーションといわれる層状構造の破壊が起きるといった問題があつた。

具体的には、例えばチタン酸バリウムを主成分とする誘電体は1000℃以上、通常1200～1300℃で焼結が始まるが、内部電極に用いられる金属粉末の焼結はそれよりも低い温度、例えば金属ニッケル粉末の場合であれば通常400～500℃で焼結が始まるので、急激な収縮による体積変化が起こって内部電極と誘電体シート間に歪みが生じる。このような焼結開始温度の違いが内部電極と誘電体の焼結挙動の違いとなってデラミネーションを招く一つの大きな原因となっている。また、このように低温で急激に焼結が始まると、最終的な焼結時点での体積変化率も大きくなり、その結果デラミネーションが生じやすい。したがって、内部電極に用いる金属粉末は、その焼結開始温度ができるだけ高く、かつ急激な焼結が起らないことが望ましい。

上記のようなデラミネーションの問題を解決する手段として、種々の方法が提案されている。例えば、特開平8-246001号公報では、特定の粒径に対するタップ密度がある限界値以上である金属ニッケル粉末を開示し、このような金属ニッケル粉末を用いることによって、ペーストに分散されたニッケル粉と誘電体を焼成

してコンデンサとしたときに、デラミネーションが起りにくいことが記載されている。

しかしながら、上記の従来技術は、焼結挙動を改善する目的としてはそれなりの効果を上げているが、必ずしもデラミネーションを防止するものとしては十分ではなかった。一方、コンデンサの小型化、大容量化に伴い、内部電極の薄層化・低抵抗化等の要求から、内部電極として使用する金属粉末は、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下は勿論のこと、粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の超微粉であることが要望されている。このような超微粒子の金属粉末を有機溶媒等と混合すると、分散性が悪化して金属粉末どうしが凝集し、粗粉が増加することにより内部電極の薄層化が困難となり、さらに、電極表面に凹凸が生じることによりショートの原因となったり、また、結果としてデラミネーションの原因となったりしていた。このように金属粉末の導電ペーストを形成する際の有機溶媒等に対する金属粉末の分散性については、なお改善の余地が残されている。

さらに、前述したように、近年安価な電子材料が求められていることから、ニッケル等の卑金属粉末を内部電極とした積層セラミックコンデンサが開発されているが、その場合においてデラミネーションの発生が防止できる導電ペーストに適した金属粉末のさらなる開発が求められている。

したがって、本発明は、積層セラミックコンデンサの製造工程において優れた焼結挙動を示し、さらに導電ペーストを形成した際に優れた分散性を示し、結果としてデラミネーションを防止できる導電ペースト用、特に積層セラミックコンデンサ用に適した金属ニッケル粉末を提供することを目的としている。より具体的には、加熱処理した際に酸化還元反応による体積変化や重量変化が少なく、さらに、焼結開始温度が従来金属ニッケル粉末に比べてより高く、積層セラミックコンデンサを製造する際に用いる誘電体の焼結開始温度により近いことにより、デラミネーションの発生を防止することができ、さらに溶媒中での分散性に優れた導電ペーストに適した金属ニッケル粉末を提供することを目的としている。

### 発 明 の 開 示

本発明者等は、金属ニッケル粉末の分散性について鋭意研究を重ねた結果、金属

ニッケル粉末の酸化被膜中に含まれるニッケルの水酸化物（例えば、Ni(OH)<sub>2</sub>）のOH基の極性によって、粉末どうしが集合して分散性が損なわれるのではないかとの推論に達した。したがって、本発明の金属ニッケル粉末は、このような推論に基づいて各種実験を行った結果なされたもので、酸素含有量が0.1～2.0重量%であり、かつ赤外線吸収スペクトルの波数3600～3700 cm<sup>-1</sup>の領域における吸収ピークを有しないことを特徴としている。

酸素を含有する金属ニッケル粉末に赤外線吸収スペクトル分析を行うと、波数3644 cm<sup>-1</sup>付近に強いピークが見られる。このピークは、金属ニッケルに化学的結合するOH基に起因するピークである。本発明は、そのようなピークを有しない金属ニッケル粉末を用いることにより、OH基を極力除去して極性による粉末どうしの集合を抑制するものである。

上記ピークは、金属ニッケル表面に物理吸着した水やアルコール等に起因するものではなく、水酸化ニッケルに起因するものである。また、本発明の金属ニッケル粉末は、上記のように赤外線吸収スペクトルの波数3644 cm<sup>-1</sup>付近に強いピークを有しないものであり、このピークには、例えば細かいノイズピーク等は含まれず、ベースラインを引いたときに、そのピークの強度または面積が測定可能であるようなピークのことを意味する。また、本発明の金属ニッケル粉末は酸素を含有しており、積層セラミックコンデンサへの用途を考慮すると、その酸素含有量は0.1～2.0重量%が好適であり、0.3～1.0重量%であればより好ましく、さらには0.3～0.8重量%が好適である。

本発明の金属ニッケル粉末の粒子性状については、導電ペースト用として使用して支障のない限り特に制限はないが、近年の電子製品の軽量小型化に伴い、その部品である積層セラミックコンデンサも小型化が要求されるので、その内部電極に使用される金属粉末もより粒径の小さいものが要求される。したがって、本発明の金属ニッケル粉末の平均粒径は、0.05～1 μmであることが好ましく、0.1～0.5 μmの範囲の微粒子であればさらに好適である。また、金属ニッケル粉末のBETによる比表面積は、1～20 m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。さらに、金属ニッケル粉末の粒子形状は、焼結特性または分散性を向上させるために球状であることが望ましい。

また、本発明の金属ニッケル粉末は、X線光電子分光分析法により測定した金属ニッケル含有率が0～10アトミック%であることが好ましい。なお、金属ニッケル含有率が0%とは、X線が酸化被膜によって阻止されて金属ニッケルまで達していないことを示し、この場合には、金属ニッケル粉末の酸化が最も抑制される。金属ニッケル含有率は、好ましくは0～8アトミック%、より好ましくは0～5アトミック%が好適である。

X線光電子分光分析法（以下「XPS」と略記することがある。）は、励起X線の波長により内殻電子準位から起こる光電子放出を利用し、この光電子スペクトルを測定するものである。主に固体の試料の分析に利用され、光電子が脱出可能な深度、すなわち非弾性散乱を受けずに電子が固体から飛び出すことができる固体の極めて薄い表面層に含まれる元素の同定および定量分析に広く応用されている。

通常、XPSを用いて酸化被膜を有する金属ニッケルを分析すると、含有するニッケル成分として、金属ニッケル、酸化ニッケルおよび水酸化ニッケルに起因するニッケル原子をそれぞれ同定することができ、標準試料との比較を行えば定量分析が可能である。ここで、金属ニッケル粉末の表面が酸化被膜に覆われているので、XPSにより同定および定量されるニッケル成分のうちの金属ニッケルは、この酸化被膜直下の金属ニッケルに起因するものである。すなわち、酸化被膜が薄ければこの金属ニッケルの比率は大きくなり、また、酸化被膜が厚ければ金属ニッケルの比率は小さくなる。さらに、同じ厚さの酸化被膜をもつ金属ニッケル粉末であっても、酸化被膜の緻密度と金属ニッケルの比率との間に相関関係が存在し、緻密度が低ければ金属ニッケルの比率は大きくなり、緻密度が高ければ金属ニッケルの比率は小さくなる。

上記の金属ニッケル粉末は、表面部の金属ニッケルが0～10アトミック%と比較的少ない含有率である。換言すると、本発明の金属ニッケル粉末の表面に形成された酸化被膜は、ある程度の厚さを有し、かつ緻密な酸化被膜であることがいえる。このようにある程度強固な酸化被膜を形成していることによって、加熱処理した際に、特に、積層セラミックコンデンサの製造工程で有機成分除去のため300～400℃の温度域で加熱された際に、ニッケルの酸化還元反応による

体積および重量の変化を少なく抑えることが可能となる。

また、上記の金属ニッケル粉末では、表面に強固な酸化被膜を有しているの  
で、焼結開始温度が従来の金属ニッケル粉末に比べてより高く、積層セラミック  
コンデンサを製造する際に用いる誘電体の焼結開始温度により近い。したがっ  
て、本発明の金属ニッケル粉末では、加熱時の酸化挙動または焼結挙動が従来の  
金属ニッケル粉末に比べ優れているので、デラミネーションを有効に防止するこ  
とができる。

さらに、上記の酸化被膜は、2 nm以上の厚さを有することが好ましく、2.  
5 nm以上であればさらに好ましく、2.5～5 nmの範囲であればさらに好適  
である。

上記の金属ニッケル粉末は、化学気相法、液相法あるいはプラズマ法等の公知の  
方法により製造することができる。特に、金属ニッケル塩化物ガスと還元性ガスと  
を接触させることにより金属ニッケル粉末を生成させる気相還元法は、生成する金  
属ニッケル粉末の粒子径を容易に制御することができ、さらに球状の粒子を効率よ  
く製造することができるという点において好ましい方法である。また、気相還元法  
は、金属ニッケル塩化物ガスと水素のような還元性ガスを反応させる製造方法であ  
り、従来のように、固体の塩化ニッケルを加熱し蒸発させて金属ニッケル塩化物ガ  
スを生成させることができる。しかしながら、塩化ニッケルの酸化防止およびエネ  
ルギー効率を考慮すると、金属ニッケルに塩素ガスを接触させて金属ニッケル塩化  
物ガスを連続的に発生させ、この金属ニッケル塩化物ガスを還元工程に直接供給  
し、還元性ガスと接触させ塩化ニッケルを連続的に還元し製造する方法が有利であ  
る。

気相還元反応による金属ニッケル粉末の製造過程では、金属ニッケル塩化物ガス  
と還元性ガスとが接触した瞬間にニッケル原子が生成し、金属ニッケル原子どうし  
が衝突・凝集することによって超微粒子が生成し、成長してゆく。そして、還元工  
程における金属ニッケル塩化物ガスの分圧や温度等の条件によって、生成される金  
属ニッケル粉末の粒径が決まる。上記のような金属ニッケル粉末の製造方法によれ  
ば、塩素ガスの供給量に応じた量の金属ニッケル塩化物ガスが発生するから、塩素  
ガスの供給量を制御することで還元工程へ供給する金属ニッケル塩化物ガスの量を

制御することができる。さらに、金属ニッケル塩化物ガスは、塩素ガスと金属ニッケルとの反応で発生するから、固体塩化ニッケルの加熱蒸発により金属ニッケル塩化物ガスを発生させる方法と異なり、キャリアガスの使用を少なくすることができるばかりでなく、製造条件によっては使用しないことも可能である。よって、キャリアガスの使用量低減とそれに伴う加熱エネルギーの低減により、製造コストの低減が図られる。

また、塩化工程で発生した金属ニッケル塩化物ガスに不活性ガスを混合することにより、還元工程における金属ニッケル塩化物ガスの分圧を制御することができる。このように、塩素ガスの供給量もしくは還元工程に供給する金属ニッケル塩化物ガスの分圧を制御することにより、金属ニッケル粉末の粒径を制御することができ、よって金属ニッケル粉末の粒径を安定させることができるとともに、粒径を任意に設定することができる。

上記のような気相還元法による金属ニッケル粉末の製造条件は、一概には特定することはできないが、出発原料である金属ニッケルの粒径は約5～20mmの粒状、塊状、板状等が好ましく、また、その純度は概して99.5%以上が好ましい。この金属ニッケルを塩素ガスと反応させて金属ニッケル塩化物ガスを生成させる製造方法を採用する場合には、反応を十分進めるためにその際の温度を800℃以上とし、かつニッケルの融点である1453℃以下とする。反応速度と塩化炉の耐久性を考慮すると、実用的には900℃～1100℃の範囲が好ましい。ここで生成された金属ニッケル塩化物ガスは、還元工程に直接供給して水素ガス等の還元性ガスと接触反応させる。その際に、窒素やアルゴン等の不活性ガスを、金属ニッケル塩化物ガスに対し1～30モル%混合し、この混合ガスを還元工程に導入してもよい。還元反応の温度は反応完結に十分な温度以上であればよいが、固体状の金属ニッケル粉末を生成する方が取扱いが容易であるので、ニッケルの融点以下が好ましく、経済性を考慮すると900℃～1100℃が実用的である。

このように還元反応を行って金属ニッケル粉末を生成し、生成金属ニッケル粉末を冷却する。冷却の際には、空気あるいは窒素ガス等の不活性ガスを吹き込むことにより還元反応を終えた1000℃付近のガス流を400～800℃程度まで急速冷却させることが望ましい。これにより、生成したニッケルの一次粒子どうしの凝

集による二次粒子の生成を防止して所望の粒径の金属ニッケル粉末を得ることができ、その後、例えばバグフィルター、水中捕集分離手段、油中捕集分離手段および磁気分離手段の1種または2種以上の組み合わせにより、生成した金属ニッケル粉末を分離、回収する。

上記のようにして得られた金属ニッケル粉末に対して、酸化性雰囲気下において加熱処理することが望ましい。加熱処理の雰囲気は、酸化性であればその種類は問わない。例えば、大気中で加熱処理しても良く、また、アルゴンガスで希釈した酸素ガス雰囲気下で行っても良い。

酸化性雰囲気下で行う熱処理温度は、200～400℃で行うことが好ましく、特に好ましくは230～300℃である。この温度範囲の上限を超えた温度で熱処理を行うと、金属ニッケル粉末どうしの焼結に伴って互いに凝集するという問題が生じる。また、上記温度範囲の下限未満では、熱処理時間をかなり長く設定する必要が生じて実用的でない。また、加熱に要する時間は、1分～10時間の範囲で選定するのが好ましく、特に好ましくは5分～1時間である。この時間範囲の上限を越えると、金属ニッケル粉末どうしの焼結に伴って互いに凝集し、粒子成長が生じる。一方、加熱時間が上記下限未満では、熱処理を十分に行うことができない。

気相還元法で得られた金属ニッケル粉末に対しては、できれば速やかに前記した熱処理を行うのがよい。その理由は、生成直後のニッケル粉を大気中に放置すると、水分を吸収して水酸化ニッケルを生成し、これを除去するために前記した熱処理に時間を要するからである。

本発明の金属ニッケル粉末は、上記のような方法で製造した金属ニッケル粉末を酸化性雰囲気下において加熱処理することにより、赤外線吸収スペクトルにおいて水酸化ニッケルに起因する強ピークが検出されなくなる。この加熱処理を行った金属ニッケル粉末の焼結開始温度は、同加熱処理を行わないものに比して高温側にシフトする傾向を示すようになる。これは、前記したように積層セラミックコンデンサの焼成時にデラミネーションの発生が起り難くなることを意味する。

上記のようにして得られた本発明の金属ニッケル粉末は、積層セラミックコン

デンサの製造工程において優れた焼結挙動を示し、デラミネーションが起り難くなるという効果を奏する。より具体的には、焼結開始温度が従来の金属粉末に比べてより高く、積層セラミックコンデンサを製造する際に用いる誘電体の焼結開始温度により近く、さらに溶媒中での分散性に優れ、結果としてデラミネーションの起り難い金属ニッケル粉末が得られる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例で用いた金属ニッケル粉末の製造装置の構成を示す縦断面図である。

図2は、実施例における赤外線吸収スペクトル分析の結果を示す線図であり、(a)は比較例1、(b)は実施例1の結果をそれぞれ示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の金属ニッケル粉末を製造する実施例を図面を参照しながら説明することにより、本発明の効果をより明らかにする。

##### —金属ニッケル粉末の製造—

###### [実施例1]

図1に示す金属ニッケル粉末の製造装置の塩化炉1に、出発原料である平均粒径5mmの金属ニッケル粉末15kgを充填し、炉内雰囲気温度を1100℃にして4Nl/分の流量で塩素ガスを導入し、金属ニッケルを塩化して金属ニッケル塩化物ガスを発生させた。これに塩素ガス供給量の10% (モル比) の窒素ガスを混合し、この塩化ニッケル—窒素混合ガスを、1000℃の炉内雰囲気温度に加熱した還元炉2内に、ノズル17から流速2.3m/秒 (1000℃換算) で導入した。同時に還元炉2の頂部から水素ガスを流速7Nl/分で供給し、金属ニッケル塩化物ガスを還元した。この還元反応で生成した金属ニッケル粉末を含む生成ガスに、冷却工程として窒素ガスを24.5Nl/分で供給し、1000℃から400℃まで100℃/秒の速度で冷却した。次いで、窒素ガス—塩酸蒸気—金属ニッケル粉末からなる混合ガスをオイルスクラバーに導き、金属ニッケル粉末を分離回収した。この回収した金属ニッケル粉末をキシレンで洗浄後、乾燥した。その後、この

金属ニッケル粉末に対し、大気中において250℃で30分間の熱処理を行い、実施例1の金属ニッケル粉末を得た。

[比較例1]

250℃で30分間の熱処理を行わなかった以外は実施例1と同様にして、比較例1の金属ニッケル粉末を得た。

—測定—

上記実施例および比較例の金属ニッケル粉末につき、酸化被膜の厚さ、酸素含有率、XPSによる金属ニッケル含有率、平均粒径、焼結開始温度、酸化挙動、粒度分布および赤外線吸収スペクトル分析を下記の方法により測定し、その結果を表1に示した。また、赤外線吸収スペクトル分析の結果を図2に示した。図2において(a)は比較例1の測定結果、(b)は実施例1の測定結果である。

1) 酸化被膜の厚さ

コロジオン膜を張った銅製のシートメッシュ上に金属ニッケル粉末試料を直接振りかけ、その後カーボン蒸着させて測定試料とした。次いで、200kV電界放射型透過電子顕微鏡(HF-2000、日立製作所社製)を用いて、測定試料の格子像を観察し、金属ニッケル粉末表面の酸化被膜厚さを測定した。

2) 酸素含有量

金属ニッケル粉末試料をニッケル製のカプセルに充填し、これを黒鉛るつぼに入れ、アルゴン雰囲気中で約3000℃に加熱し、このとき発生した一酸化炭素をIRにより定量し、金属ニッケル粉末中の酸素含有率を求めた。

3) 金属ニッケル含有率(X線光電子分光分析法)

X線光電子分光計(XPS5600CI、ULVAC PHI社製)を用い、単色Al K $\alpha$ をX線源とし、出力300Wで測定した。測定試料は、5mm $\phi$ ×2mmのアルミ容器に金属ニッケル粉末試料を適量充填し、100kg/cm<sup>2</sup>でプレス成形して調製した。結合エネルギーは、Ni 2P電子に基づくスペクトルを基準として用い、0~1200eVの範囲について検出角65°にて測定した。その後、850~857eVの間のピークについてシャーリー法によりバックグラウンドを差し引き、残りのピークを積分し、その強度を金属ニッケルの強度

とした。酸素原子については527～535 eVの間のピークについて同様に強度を求め、金属ニッケルと酸素原子の強度から感度係数を求めて金属ニッケル含有率を求めた。

#### 4) 平均粒径

電子顕微鏡により金属ニッケル粉末試料の写真を撮影し、その写真から金属ニッケル粉末200個の粒径を測定してその平均を算出した。

#### 5) 焼結開始温度

金属ニッケル粉末1g、しょうのう3重量%およびアセトン3重量%を混合し、この混合物を、5mmφ×10mmの金型に充填した。次いで、面圧3トンの荷重を混合物にかけ、試験ピースを作成した。この試験ピースを熱膨張収縮挙動(dilatometry)測定装置(TD-5000S:マックサイエンス社製)を用い、窒素雰囲気下、昇温速度5℃/分の条件で、焼結開始温度の測定を行った。

#### 6) 酸化挙動

TG-DTA測定装置により、大気中にて50℃/時間の昇温速度で1100℃まで加熱し、400℃の時点での重量増加率(%)と、1%重量が増加したときの温度を確認した。

#### 7) 溶媒中に分散させたときの粒度分布

レーザー光散乱回折法粒度測定機(LS230:コールター社製)を用い、金属ニッケル粉末をイソプロピルアルコール10%およびエタノール90%の溶液に懸濁させ、ホモジナイザーにより3分間分散させ、金属ニッケル粉末の粒度を測定し、体積統計値の粒度分布を求めた。なお、表1の粒度分布において、D10、D50、D90は、それぞれ積算粒度で10%、50%、90%のところの粒度を示している。

#### 8) 赤外線吸収スペクトル分析

適量の金属ニッケル粉末試料を拡散反射用の試料ホルダーに充填し、赤外分光計(JIR-100型:日本電子社製)を用い、大気中にて分解能4cm<sup>-1</sup>で400～4000cm<sup>-1</sup>の範囲について、拡散反射法による赤外線吸収スペクトル分析を行った。

表 1

測定項目		実施例	比較例
酸化膜の厚さ (nm)		3.0	1.0
酸素含有量 (重量%)		0.63	0.50
XPS による金属ニッケル含有率 (アトム%)		3.6	16.3
平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		0.49	0.48
焼結開始温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		585	380
酸化挙動	400 $^{\circ}\text{C}$ での重量増加率 (%)	5.3	5.9
	重量増加率 1%のときの温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	343	278
粒度分布	D10 ( $\mu\text{m}$ )	0.98	0.93
	D50 ( $\mu\text{m}$ )	1.55	1.58
	D90 ( $\mu\text{m}$ )	2.24	2.63

図 2 から判るように、(a) に示す比較例の赤外線吸収スペクトルでは、波数  $3644\text{ cm}^{-1}$  において OH 基に起因する強い吸収ピークが検出されたのに対し、(b) に示す実施例の赤外線吸収スペクトルでは、そのようなピークは検出されなかった。

また、表 1 から明らかなように、実施例および比較例の金属ニッケル粉末では、平均粒径に殆ど差がないものの、溶媒中に分散させたときの粒度分布を見ると、実施例の金属ニッケル粉末は比較例よりも分布が狭かった。また、実施例の金属ニッケル粉末では、焼結開始温度が比較例よりも高かった。さらに、実施例の金属ニッケル粉末では、400 $^{\circ}\text{C}$ での重量増加率が比較例よりも小さく、重量増加率が 1% のときの温度は比較例よりも高かった。このことから、実施例の金属ニッケル粉末では、比較例に比べて酸化が抑制されることが判る。

以上の結果から、本発明の金属ニッケル粉末では、積層セラミックコンデンサの製造工程において優れた焼結挙動を示し、かつ導電ペーストを形成した際に優れた分散性を示し、さらに、酸化が抑制されるために体積の変化が小さく、したがって、デラミネーションの発生を防止することができた。

以上説明したように、本発明の金属ニッケル粉末によれば、導電ペーストを形成した際の分散性に優れ、焼結開始温度が従来の金属ニッケル粉末に比べて高いことにより優れた焼結挙動を示し、さらに、酸化被膜の存在により酸化が抑制されるために体積に変化が小さいことから、積層セラミックコンデンサの製造過程においてデラミネーションの発生を防止することができるという効果を奏する。

## 請 求 の 範 囲

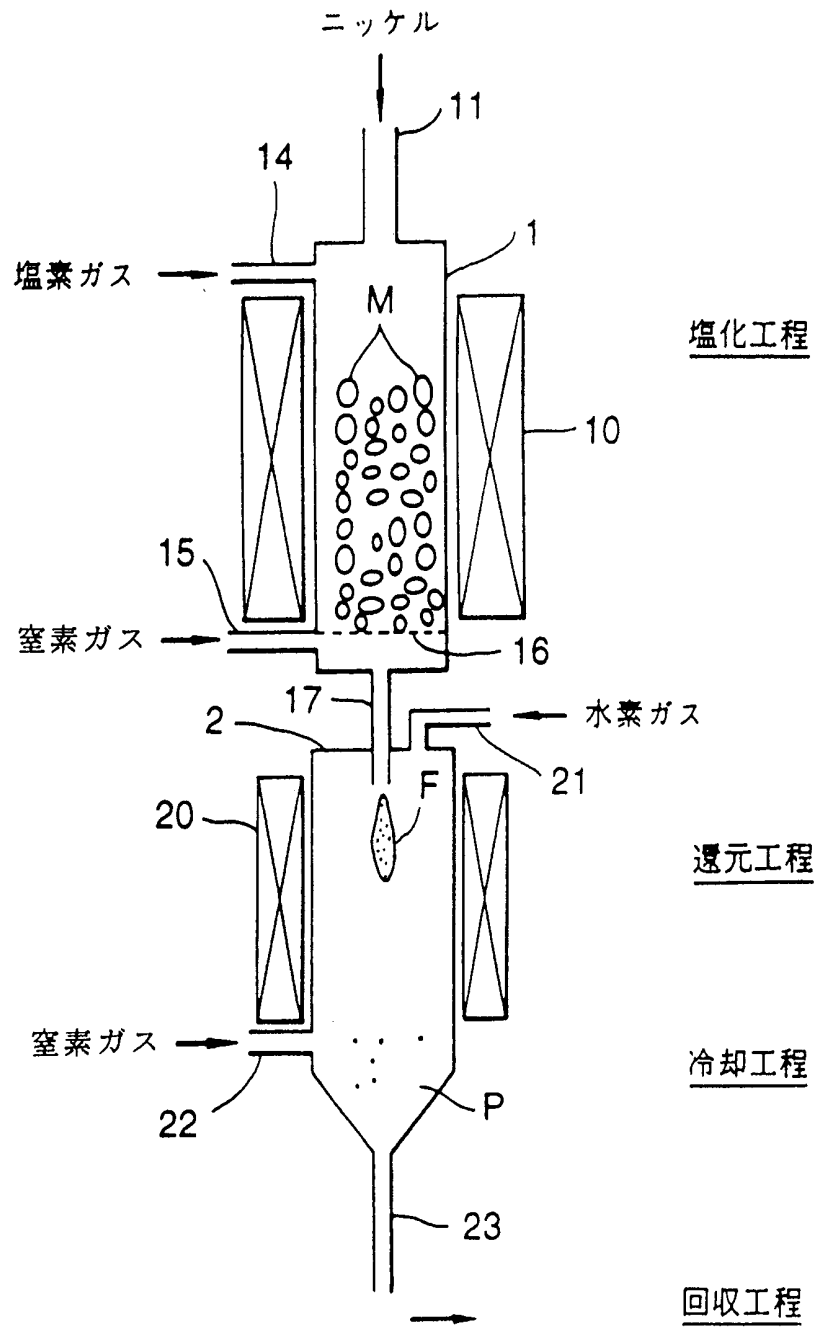
1. 酸素含有率が0.1～2.0重量%であり、かつ赤外線吸収スペクトルの波数3600～3700  $\text{cm}^{-1}$ の領域に吸収ピークを有しないことを特徴とする金属ニッケル粉末。
2. 前記金属ニッケル粉末は、気相化学法により生成され、次いで、酸化性雰囲気下で熱処理することにより得られたものであることを特徴とする請求項1に記載の金属ニッケル粉末。
3. 前記熱処理は、200～400℃の範囲で行われることを特徴とする請求項2に記載の金属ニッケル粉末。
4. 前記金属ニッケル粉末は、X線光電子分光分析法により測定した金属ニッケル含有率が0～10アトミック%であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の金属ニッケル粉末。
5. 前記金属ニッケル粉末は、酸化被膜の厚さが2 nm以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の金属ニッケル粉末。
6. 前記金属ニッケル粉末は、塩化ニッケルガスと還元性ガスとを接触させることにより生成されたものであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の金属ニッケル粉末。
7. 前記金属ニッケル粉末は、導電ペースト用であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の金属ニッケル粉末。
8. 前記金属ニッケル粉末は、積層セラミックコンデンサ用であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の金属ニッケル粉末。

9. 前記金属ニッケル粉末は、平均粒径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の金属ニッケル粉末。

10. 前記金属ニッケル粉末は、BETによる比表面積が $1 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の金属ニッケル粉末。

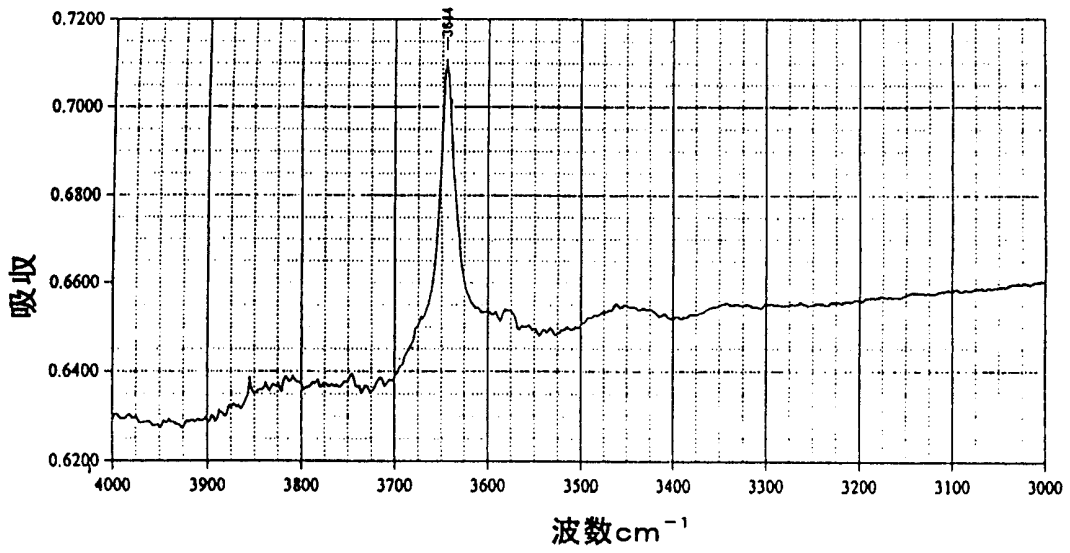
11. 前記金属ニッケル粉末は、粒子形状が球状であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の金属ニッケル粉末。

# 第1図

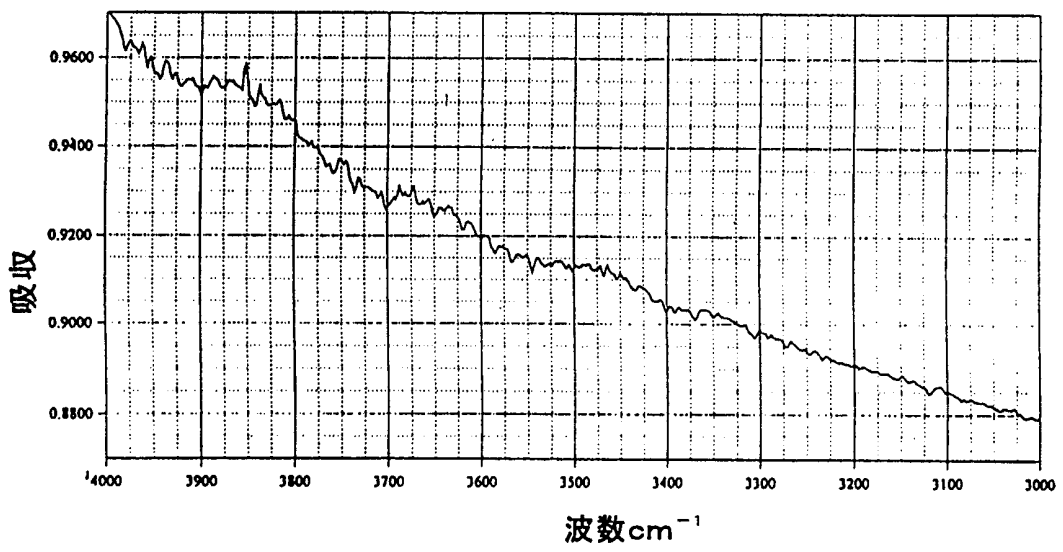


# 第2図

(a)



(b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>6</sup> B22F1/00, 5/00, 9/28		
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) Int.Cl <sup>6</sup> B22F1/00-9/28		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L (QUESTEL)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-336601, A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 6 December, 1994 (06. 12. 94) (Family: none)	1-11
A	JP, 8-246001, A (Kawasaki Steel Corp.), 24 September, 1996 (24. 09. 96) (Family: none)	1-11
A	JP, 4-45207, A (Kawasaki Steel Corp.), 14 February, 1992 (14. 02. 92) & EP, 461866, A & US, 5853451, A	1-11
A	JP, 4-365806, A (Kawasaki Steel Corp.), 17 December, 1992 (17. 12. 92) (Family: none)	1-11
A	JP, 8-157904, A (Daido Steel Co., Ltd.), 18 June, 1996 (18. 06. 96) (Family: none)	1-11
PA	JP, 10-219313, A (Toho Titanium Co., Ltd.), 18 August, 1998 (18. 08. 98) & EP, 887133, A	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 19 October, 1999 (19. 10. 99)	Date of mailing of the international search report 2 November, 1999 (02. 11. 99)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03888

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 11-140514, A (Toho Titanium Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25. 05. 99) (Family: none)	1-11
PA	JP, 11-80817, A (Kawatetsu Mining Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26. 03. 99) & EP, 900611, A	1-11
PA	JP, 10324906, A (Shoei Chemical Inc.), 8 December, 1998 (08. 12. 98) & EP, 834368, A & US, 5871840, A	1-11
PA	JP, 11-124602, A (Shoei Chemical Inc.), 11 May, 1999 (11. 05. 99) & EP, 916438, A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C16 B22F 1/00, 5/00, 9/28

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. C16 B22F 1/00-9/28

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 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999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)

WPI/L (QUESTEL)

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 請求の範囲の番号
A	J P, 6-336601, A (住友金属鉱山株式会社), 6. 12月. 1994 (06. 12. 94) (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 8-246001, A (川崎製鉄株式会社), 24. 9月. 1996 (24. 09. 96) (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 4-45207, A (川崎製鉄株式会社), 14. 2月. 1992 (14. 02. 92) & EP, 461866, A&US, 5853451, A	1-11
A	J P, 4-365806, A (川崎製鉄株式会社), 17. 12月. 1992 (17. 12. 92) (ファミリーなし)	1-11


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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
19. 10. 99

国際調査報告の発送日  
**02.11.99**

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 板谷 一 弘   
 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 請求の範囲の番号
A	J P, 8-157904, A (大同特殊鋼株式会社), 18. 6 月. 1996 (18. 06. 96) (ファミリーなし)	1-11
PA	J P, 10-219313, A (東邦チタニウム), 18. 8月. 1998 (18. 08. 98) &EP, 887133, A	1-11
PA	J P, 11-140514, A (東邦チタニウム), 25. 5月. 1999 (25. 05. 99) (ファミリーなし)	1-11
PA	J P, 11-80817, A (川鉄鉱業株式会社), 26. 3月. 1999 (26. 03. 99) &EP, 900611, A	1-11
PA	J P, 10324906, A (昭栄化学工業株式会社), 8. 12 月. 1998 (08. 12. 98) &EP, 834368, A&U S, 5871840, A	1-11
PA	J P, 11-124602, A (昭栄化学工業株式会社), 11. 5月. 1999 (11. 05. 99) &EP, 916438, A	1-11