

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4100244号
(P4100244)

(45) 発行日 平成20年6月11日(2008.6.11)

(24) 登録日 平成20年3月28日(2008.3.28)

(51) Int.Cl.		F I			
B 2 2 F	9/24	(2006.01)	B 2 2 F	9/24	C
B 2 2 F	1/00	(2006.01)	B 2 2 F	1/00	M
H O 1 B	13/00	(2006.01)	H O 1 B	13/00	5 O 1 Z

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-130624 (P2003-130624)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成15年5月8日(2003.5.8)		住友金属鉱山株式会社
(65) 公開番号	特開2004-332055 (P2004-332055A)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(43) 公開日	平成16年11月25日(2004.11.25)	(74) 代理人	100106596
審査請求日	平成17年6月16日(2005.6.16)		弁理士 河備 健二
		(72) 発明者	村上 慎悟
			愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属
			鉱山株式会社 機能性材料事業部(磯浦)
			内
		(72) 発明者	高橋 洋孝
			愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属
			鉱山株式会社 機能性材料事業部(磯浦)
			内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ニッケル粉末とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩化ニッケル水溶液を用いてヒドラジンで還元することによりニッケル粉末を製造する方法において、

アルカリ性のヒドラジン水溶液に、攪拌しながら、ニッケルに対して5～5000ppmのパラジウムを含む水溶液と塩化ニッケル水溶液を添加し、50～90の反応温度に保持することを特徴とするニッケル粉末の製造方法。

【請求項2】

前記パラジウムを含む水溶液と前記塩化ニッケル水溶液を予め混合してから添加することを特徴とする請求項1に記載のニッケル粉末の製造方法。

【請求項3】

前記反応温度が、70～90であることを特徴とする請求項1に記載のニッケル粉末の製造方法。

【請求項4】

前記アルカリ性のヒドラジン水溶液が、pHが10以上に調整された水酸化ナトリウムとヒドラジン水和物の混合水溶液であることを特徴とする請求項1に記載のニッケル粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ニッケル粉末とその製造方法に関し、さらに詳しくは、積層セラミックコンデンサー内部電極用として好適な、所望の平均粒径で均一な粒度分布を有し、かつ分散性の良い球状ニッケル粉末及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ニッケル粉末は、厚膜導電体材料として積層セラミックコンデンサー（以下、MLCCと呼称する場合がある。）や多層セラミック基板等の積層セラミック部品の電極など電気回路の形成のため、導電ペースト材料として使用されている。電子機器の高性能化、小型化、高容量化、高周波化に伴い、電子回路の設計において多層化、薄層化及び異種材料による高積層化が急激に進んでおり、MLCCにおいても上記への対応が進行している。

10

【0003】

MLCCは、誘電体層と金属からなる内部電極層とが交互に積み重なり、両端に外部電極が設けられた構造となっている。内部電極材料としては、従来のパラジウム系からパラジウム-銀系へ、さらに低価格化のためにニッケル系への転換が急激に進んでいる。通常、ニッケル内部電極は、微細なニッケル粉末をエチルセルロース等の樹脂とターピネオール等の有機溶剤などととも混練して製造された導電ペーストとして誘電体グリーンシート上にスクリーン印刷され、積層後、還元性雰囲気中で焼成されて形成される。

近年、誘電体層の薄層化が著しく進み、これにともない前記内部電極の厚みは従来の数 μm 程度の厚みから1~3 μm 程度の厚さで使用される場合が多くなっている。このため、MLCC内部電極用として、平均粒径が0.2~0.8 μm で、単分散性の高い球状粉末が用いられている。

20

【0004】

この対応策として、微粒のニッケル粉末の製造方法が提案されており、代表的なものとしては、以下のようなものが挙げられる。

例えば、所定濃度の塩化ニッケル水溶液に所定量のヒドラジンを加えて反応させて、粒径及び分散性においてMLCC内部電極用に適したニッケル粉末を得る方法（例えば、特許文献1参照）がある。この提案では、分散性の良いニッケル粉を得るために、液中のニッケル濃度を低くしたり、あるいはヒドラジン濃度を著しく高めるなどの還元条件が必要である。そこで、平均粒径が0.3 μm より小さいものを製造する場合には、これらの条件を最適化しても、安価に、安定して製造することが困難である。

30

【0005】

また、ニッケル塩の溶液を水素化ホウ素ナトリウム等の水素化ホウ化物の還元液にて還元して、平均粒径が0.2~1.5 μm のニッケル粉末を得る方法（例えば、特許文献2参照）がある。この提案では、ホウ素がニッケル粉末中に合金もしくは不純物として析出し、内部電極用材料としての電氣的性能が劣ってしまう問題がある。

【0006】

以上の状況下、MLCCはさらなる高積層化が進み、内部電極の薄層化のためにさらに微粒で、粒度分布巾が狭い即ち均一な粒度分布を有し、かつ分散性の良い球状粒子が望まれている。特に、上記薄層化に十分に対応できる平均粒径が0.3 μm 以下の微粒ニッケル粉末が期待されている。

40

なお、本明細書において用いる平均粒径は、走査型電子顕微鏡観察で得られたものである。

【0007】

【特許文献1】

特開平06-336601号公報（第1頁、第2頁）

【特許文献2】

特公平6-99143号公報（第1頁）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点に鑑み、積層セラミックコンデンサー内部電極

50

用として好適な、所望の平均粒径で均一な粒度分布を有し、かつ分散性の良い球状ニッケル粉末及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために、ニッケル塩水溶液を用いてヒドラジンで還元することによりニッケル粉末を製造する方法について、鋭意研究を重ねた結果、特定量のパラジウムを含むニッケル塩水溶液を用いて、特定条件で処理したところ、所望の平均粒径で均一な粒度分布を有し、かつ分散性の良い球状ニッケル粉末が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0010】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、塩化ニッケル水溶液を用いてヒドラジンで還元することによりニッケル粉末を製造する方法において、

アルカリ性のヒドラジン水溶液に、攪拌しながら、ニッケルに対して5～5000ppmのパラジウムを含む水溶液と塩化ニッケル水溶液を添加し、50～90の反応温度に保持することを特徴とするニッケル粉末の製造方法が提供される。

【0011】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、前記パラジウムを含む水溶液と前記塩化ニッケル水溶液を予め混合してから添加することを特徴とするニッケル粉末の製造方法が提供される。

【0012】

また、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、前記反応温度が、70～90であることを特徴とするニッケル粉末の製造方法が提供される。

【0013】

また、本発明の第4の発明によれば、第1の発明において、前記アルカリ性のヒドラジン水溶液が、pHが1以上に調整された水酸化ナトリウムとヒドラジン水和物の混合水溶液であることを特徴とするニッケル粉末の製造方法が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のニッケル粉末とその製造方法を詳細に説明する。

本発明のニッケル粉末の製造方法は、ニッケル塩水溶液を用いてヒドラジンで還元することによりニッケル粉末を製造する方法において、アルカリ性のヒドラジン水溶液に、攪拌しながら、ニッケルに対して5～5000ppmのパラジウムを含む水溶液とニッケル塩水溶液を添加し、50～90の反応温度に保持することを含み、この製造方法によって平均粒径が0.1～0.3μmの範囲の所定値に制御されるニッケル粉末が得られる。

【0017】

1. 製造方法

本発明のニッケル粉末の製造方法では、アルカリ性のヒドラジン水溶液に、攪拌しながら、ニッケルに対して5～5000ppmのパラジウムを含む水溶液とニッケル塩水溶液を添加し、50～90の反応温度に保持する。

【0018】

本発明では、ニッケル塩水溶液をヒドラジンで還元するに際して、所定量のパラジウムを含む水溶液を用いることが重要である。これによって、微粒ニッケル粉末の平均粒径の厳密な制御が行えるので、所望の平均粒径で均一な粒度分布を有し、かつ分散性の良い球状ニッケル粉末が得られる。

【0019】

本発明の方法において、パラジウムの添加によって、還元生成するニッケル粒子が微細化する機構の詳細は不明であるが、アルカリ性のヒドラジン水溶液とパラジウムを含む水溶液及びニッケル塩水溶液の混合によって、まず微細パラジウム粒子が生成し、このパラジウム粒子がヒドラジンの分解を促進するか、あるいはニッケル粒子の析出の核として作用するかのいずれかが関与していることが推察される。すなわち、パラジウム水溶液をヒド

10

20

30

40

50

ラジン水溶液に投入すると、生成された微細析出物表面から水素と思われる気泡が発生する現象が観察される。いずれにしても、結果としてヒドラジンによるニッケルイオンの還元反応の速度が上昇するため、還元析出するニッケル粒子が微細化することになる。この微細化の度合、すなわちニッケル粉末の平均粒径が、ニッケルに対するパラジウムの添加量で制御できることが重要な意義がある。

【0020】

また、還元反応の速度が上昇するため、水溶液中のニッケルイオン濃度も短時間で低下するので、1次粒子が凝集して形成された2次粒子上に新たにニッケルが析出して粗大粒子を形成することが起こりにくく、その結果として所望の平均粒径で均一な粒度分布を有し、かつ分散性の良い球状ニッケル粉末が得られる。

10

【0021】

本発明の製造方法において、パラジウム水溶液とニッケル塩水溶液の添加方法は、特に限定されるものではなく、例えばパラジウム水溶液を予めニッケル塩水溶液と混合して用いるか、または個別にアルカリ性のヒドラジン水溶液に添加することができる。例えば、ヒドラジン水溶液にパラジウム水溶液を添加しその後ニッケル塩水溶液を添加する方法を行う場合には、生成したパラジウム粒子が短時間のうちに凝集してしまい、その効果が弱まるので、より多量のパラジウムの添加が必要になる。このため、パラジウムのコスト上の理由から、パラジウム塩とニッケル塩を同時にヒドラジン水溶液と接触させるようにするため、パラジウム水溶液を予めニッケル塩水溶液と混合して用いることが好ましい。こうすることで、パラジウム粒子が最も小さく活性が強い段階で作用して効率的にニッケル

20

【0022】

本発明に用いるニッケル塩水溶液としては、特に限定されるものではなく、例えば、塩化ニッケル、硫酸ニッケル又は硝酸ニッケルから選ばれる少なくとも1種を含む水溶液が用いられるが、この中で、特に廃液処理が簡易である塩化ニッケル水溶液が好ましい。

【0023】

上記パラジウムの原料としては、特に限定されるものではなく、例えば、水溶性で、上記ニッケル塩水溶液に溶解後も安定な化合物であればアルカリ性のパラジウム塩も用いられるが、この中で、特に液調整が容易な塩化パラジウムが好ましい。

30

【0024】

上記パラジウムの添加量は、ニッケルに対して5～5000ppmであり、好ましくは200～5000ppm、さらに好ましくは1000～3000ppmである。すなわち、添加量が5ppm未満であると添加による粒径の制御効果が殆ど見られない。一方、ニッケルに対するパラジウムの添加量が増えるほど、得られるニッケル粉末の平均粒径が微細化するが、5000ppmを超えると、ニッケル粉末の平均粒径の微細化の効果がそれ以上見られないため、経済的に不利である。

また、添加量が200～5000ppmにおいて、高積層の積層セラミックコンデンサー内部電極用として好適な、平均粒径が0.1～0.3μmの均一な粒度分布の球状ニッケル粉末が得られる。

40

【0025】

上記アルカリ性のヒドラジン水溶液としては、特に限定されるものではなく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアその他の水溶性アルカリとヒドラジン、ヒドラジン水和物等の水溶性ヒドラジン化合物が混合して用いられるが、これらの中でも、特にpHが10以上に調整された水酸化ナトリウムとヒドラジン水和物の混合水溶液が好ましい。すなわち、pHが10未満ではニッケルの還元析出が起らない。

【0026】

上記反応温度としては、50～90℃であり、70～90℃が好ましい。すなわち、50℃未満ではニッケルの還元析出が進み難く、得られたニッケル粉末の形状が不定形になり

50

粒度分布巾が広い。特に、70以上で均一な粒度分布で分散性の良い球状粒子が得られる。一方、90を超えると、ヒドラジンの分解が進むので添加量を多くする必要があり経済的でない。

【0027】

2. ニッケル粉末

本発明のニッケル粉末は、上記製造方法において得られる、平均粒径が0.1~0.3 μ mの範囲の所定値に制御されるニッケル粉末である。しかも、均一な粒度分布を有し、かつ分散性の良い粉末であるので、高積層の積層セラミックコンデンサー内部電極の薄層化に十分に対応できる。

【0028】

【実施例】

以下に、本発明の実施例及び比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で用いた平均粒径と粒度分布の評価方法及びPdの分析方法は、以下の通りである。

(1) 平均粒径と粒度分布の評価：走査型電子顕微鏡観察で行った。

(2) Pdの分析：ICP発光分析法で行った。

【0029】

また、実施例及び比較例で用いたアルカリ性ヒドラジン水溶液の調製方法は、以下の通りである。

[アルカリ性ヒドラジン水溶液の調製方法]

水酸化ナトリウム130gを純水2.5Lに溶解混合し、これにヒドラジン水和物(ヒドラジン純分60重量%)500mlを添加し、攪拌して調製した。

【0030】

実施例1

アルカリ性ヒドラジン水溶液とパラジウムを含む塩化ニッケル水溶液とを用いて、ニッケル粉末を得て、評価した。

まず、上記の調製方法で得たアルカリ性ヒドラジン水溶液3Lを75に加熱して保持した。これを攪拌しながら、予め塩化パラジウム水溶液を用いて調製した、Pd濃度500mg/L及びNi濃度100g/Lの塩化ニッケル水溶液1Lを滴下して還元を行ないニッケル粉末を得た。その後、得られたニッケル粉末の平均粒径と粒度分布の評価を行った。図1に、走査型電子顕微鏡写真を示す。その結果を、表1に示す。

【0031】

実施例2

Pd濃度が200mg/Lの塩化ニッケル水溶液を用いた以外は、実施例1と同様に行って、ニッケル粉末を得た。その後、得られたニッケル粉末の平均粒径と粒度分布の評価を行った。図1に、走査型電子顕微鏡写真を示す。その結果を、表1に示す。

【0032】

実施例3

Pd濃度が50mg/Lの塩化ニッケル水溶液を用いた以外は、実施例1と同様に行って、ニッケル粉末を得た。その後、得られたニッケル粉末の平均粒径と粒度分布の評価を行った。図1に、走査型電子顕微鏡写真を示す。その結果を、表1に示す。

【0033】

実施例4

Pd濃度が20mg/Lの塩化ニッケル水溶液を用いた以外は、実施例1と同様に行って、ニッケル粉末を得た。その後、得られたニッケル粉末の平均粒径と粒度分布の評価を行った。図1に、走査型電子顕微鏡写真を示す。その結果を、表1に示す。

【0034】

比較例1

Pd濃度が0.3mg/Lの塩化ニッケル水溶液を用いた以外は、実施例1と同様に行って、ニッケル粉末を得た。その後、得られたニッケル粉末の平均粒径と粒度分布の評価を

10

20

30

40

50

行った。図 1 に、走査型電子顕微鏡写真を示す。その結果を、表 1 に示す。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

	Ni に対する Pd 添加量 (ppm)	平均粒径 (μm)	粒度分布
実施例 1	5000	0.1	均一
実施例 2	2000	0.15	均一
実施例 3	500	0.25	均一
実施例 4	200	0.3	均一
比較例 1	3	0.5	不均一

10

【 0 0 3 6 】

表 1 より、実施例 1 ~ 4 では、パラジウム添加量がニッケルに対して 5 ~ 5 0 0 0 p p m で、かつ反応温度等が本発明の方法に従って行われたので、0.3 μm 以下の所望の平均粒径に制御され、かつ均一な粒度分布の球状ニッケル粒子が得られることが分かる。これ

20

に対して、比較例 1 では、パラジウム添加量がこれらの条件に合わないのので、粒度分布が不均一で満足すべき結果が得られないことが分かる。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のニッケル粉末とその製造方法は、積層セラミックコンデンサー内部電極用として好適な、所望の平均粒径で均一な粒度分布を有し、かつ分散性の良い球状ニッケル粉末及びその製造方法であり、その工業的価値は極めて大きい。

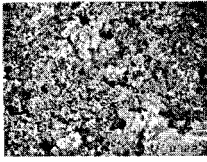
【図面の簡単な説明】

【図 1】ニッケル粉末の走査型電子顕微鏡写真を示す。(a) ~ (d) は、各々実施例 1 ~ 4 で得られたニッケル粉末の走査型電子顕微鏡写真である。(e) は、比較例 1 で得ら

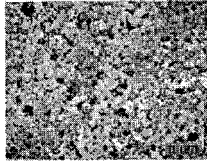
30

【 1】

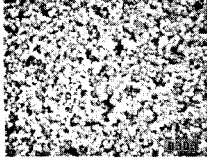
(a)



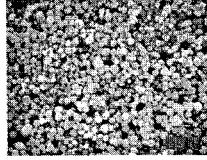
(b)



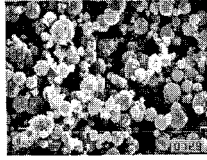
(c)



(d)



(e)



フロントページの続き

(72)発明者 大輪 裕一

愛媛県新居浜市磯浦町17-3 住友金属鉱山株式会社 機能性材料事業部(磯浦)内

審査官 河口 展明

(56)参考文献 特開平11-189801(JP,A)

特開2001-043734(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 1/00-9/30

C22C 1/04-1/05,32/02

H01B 13/00