



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월08일
(11) 등록번호 10-2361011
(24) 등록일자 2022년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/00 (2022.01) H01G 4/12 (2006.01)
H01G 4/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/16 (2022.01)
H01G 4/12 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2019-7032221
(22) 출원일자(국제) 2018년02월16일
심사청구일자 2020년09월23일
(85) 번역문제출일자 2019년10월30일
(65) 공개번호 10-2019-0131564
(43) 공개일자 2019년11월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/005545
(87) 국제공개번호 WO 2018/179976
국제공개일자 2018년10월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-072908 2017년03월31일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070059975 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
도호 티타늄 가부시키키가이샤
일본 가나가와켄 요코하마시 니시쿠 미나미사이와
이 1쵸메 1반 1고
(72) 발명자
나시지마, 카즈모토
일본국 2538510 가나가와켄 치가사키시 치가사키
3쵸메 3반 5고 도호 티타늄 가부시키키가이샤 나이
아사이, 츠요시
일본국 2538510 가나가와켄 치가사키시 치가사키
3쵸메 3반 5고 도호 티타늄 가부시키키가이샤 나이
요시다, 미츠구
일본국 2538510 가나가와켄 치가사키시 치가사키
3쵸메 3반 5고 도호 티타늄 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인필엔엔지

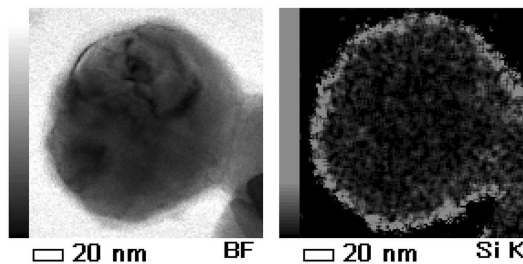
심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 금속 분말의 제조 방법

(57) 요약

금속 입자에 산화물을 균일하게 피복할 수 있어, 산화물의 응집체가 형성되는 것을 방지한다. 금속 분말의 제조 방법은, 금속 분말 및 배위자를 가지는 금속 착체를 포함하는 분산액과, 산 또는 알칼리를 포함하는 물을 혼합함으로써, 상기 금속 착체로부터 생성되는 산화물에 의해 상기 금속 분말의 표면의 적어도 일부를 피복한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 4/30 (2013.01)

B22F 2302/25 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020000016509 A

KR1020150131316 A

KR1020140057650 A

JP2004099358 A

JP2012102351 A

JP02162703 A

JP2008091413 A

KR1020110132860 A

명세서

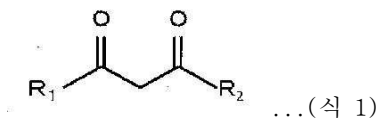
청구범위

청구항 1

표면의 적어도 일부가 산화물로 피복된 금속 분말을 제조하는 제조 방법으로서,

금속 분말 및 식 1에 나타내어지는 배위자를 가지는 금속 착체를 포함하는 분산액과, 산 또는 알칼리를 포함하는 물을 혼합함으로써, 상기 금속 착체로부터 생성되는 산화물에 의해 상기 금속 분말의 표면의 적어도 일부를 피복하는 것을 특징으로 하는 금속 분말의 제조 방법.

[화학식 1]



(식 중, R₁ 및 R₂는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 탄화수소기를 나타내며, 서로 동일할 수 있고 다를 수도 있으며, 또한 R₁과 R₂는 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 분산액이 금속 알콕시드를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 분말의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 금속 착체를 상기 금속 알콕시드와 상기 배위자인 착화제를 혼합함으로써 생성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 분말의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 배위자가 아세틸아세톤인 것을 특징으로 하는 금속 분말의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화물에 의한 표면 피복률이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 금속 분말의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 양태는, 전자 부품 등에 사용되는 도전 페이스트 필러, 티탄제의 접합재, 또한 촉매 등의 각종 용도에 적절한 니켈, 구리, 또는 은 등의 금속 분말의 제조 방법에 관한 것으로, 특히 금속 분말을 산화물로 균일하게 피복함으로써 열처리에 대해서 적합한 금속 분말의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] Ni, Cu, Ag 등의 도전성 금속 분말은 적층 세라믹 콘덴서의 내부 전극 형성용으로서 유용하다. 특히 니켈 분말은 그러한 용도로서 최근 주목받고 있다. 그 중에서 건식 제조 방법에 따라 제조한 니켈 초미분이 상기 용도로

서 유망시되고 있다. 이러한 니켈 초미분에서는 콘텐서의 소형화 및 대용량화에 수반하여, 내부 전극의 박층화 및 저저항화 등의 요구로부터, 입경 1 μm 이하는 물론, 입경 0.5 μm 이하, 또한 입경 0.3 μm 이하의 초미분이 요구되고 있다.

[0003] 적층 세라믹 콘텐서의 제조 공정에서는 유전체층을 결정화시키기 위하여 열처리를 행하는 공정이 있지만, 유전체층의 소결 온도가 니켈 분말의 소결 온도보다 높기 때문에 가열 처리는 니켈 분말에 대해서는 과도한 온도가 된다. 또한, 상술한 니켈 분말의 초미분화에 의해 니켈 분말의 소결 온도는 저하되는 경향이 있다. 열처리에 의해 니켈 분말이 소결되어 열수축이 일어나고, 그에 따라 내부 전극의 디라미네이션이나 크랙이 발생함으로써 적층 세라믹 콘텐서의 성능이 저하되는 것이 문제가 되고 있다.

[0004] 이와 같은 문제에 대해서는 금속 분말을 산화물 등에 의해 피복함으로써 금속 분말의 소결을 억제하는 방법을 고려할 수 있다. 일본 특허 공개 제2000-282102호 공보(특허문헌 1)에는 니켈 분말에 유전체를 혼합하는 방법이 기재되어 있다.

[0005] 또한, 일본 특허 공개 제1999-124602호 공보(특허문헌 2)에는, 금속염의 가수 분해에 의해 산화물이나 수산화물을 생기게 하여 액중에서 발생한 산화물을 금속 분말로 흡착시키는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개 특허 공보 제2000-282102호(2000년 10월 10일 공개)
(특허문헌 0002) 일본 공개 특허 공보 제1999-124602호(1999년 5월 11일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 방법은 유전체에 의해 금속 분말의 소결을 억제하는 방법이지만, 금속 분말의 미립화에 수반하여 금속 분말과 유전체의 혼합이 곤란하여 금속 분말과 유전체가 분리되는 문제가 있다.

[0008] 또한, 특허문헌 2에 기재된 방법에서는 금속염의 가수 분해 속도가 빠르고 생성된 산화물이 응집체를 형성하기 때문에 금속 분말을 균일하게 피복할 수 없다는 문제가 있다.

[0009] 따라서, 본 발명의 일 양태의 목적은, 금속 입자에 산화물을 균일하게 피복 할 수 있고, 산화물의 응집체가 형성되는 것을 방지할 수 있는 산화물 피복 금속 분말의 제조 방법을 제공하는 것이다.

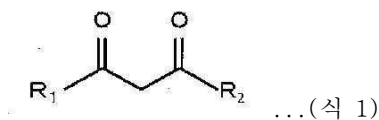
과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 산화물에 의한 금속 입자의 피복에 대한 예의 검토 결과, 착화제에 의해 금속 알콕시드를 안정화하고, 산 또는 알칼리를 포함하는 물과 혼합함으로써 산화물의 표면 피복률을 높일 수 있고 산화물의 응집체가 발생하는 것을 방지할 수 있음을 발견하여, 본 발명의 일 양태를 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명의 일 양태는 표면의 적어도 일부가 산화물로 피복된 금속 분말을 제조하는 제조 방법으로서,

[0012] 금속 분말 및 식 1에 나타내지는 배위자를 가지는 금속 착체를 포함하는 분산액과, 산 또는 알칼리를 포함하는 물을 혼합함으로써, 상기 금속 착체로부터 생성되는 산화물에 의해 상기 금속 분말의 표면의 적어도 일부를 피복하는 것을 특징으로 한다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] (식 중, R₁ 및 R₂는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 탄화수소기를 나타내며, 서로 동일할 수 있고 다를 수도

있으며, 또한 R₁과 R₂는 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있다.)

발명의 효과

[0016] 본 발명의 일 양태에 의하면, 종래의 산화물 피복 금속 분말보다 균일한 피복이 가능한 점에서 내열성을 종래보다 높일 수 있음과 함께, 산화물의 응집체가 형성되는 것을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 SiO₂ 피복 니켈 분말의 STEM 사진 및 EDS 매핑상이다.
- 도 2는 실시예 2에서 얻어진 TiO₂ 피복 니켈 분말의 STEM 사진 및 EDS 매핑상이다.
- 도 3은 실시예 3에서 얻어진 ZrO₂ 피복 니켈 분말의 STEM 사진 및 EDS 매핑상이다.
- 도 4는 실시예 4에서 얻어진 Al₂O₃ 피복 니켈 분말의 STEM 사진 및 EDS 매핑상이다.
- 도 5는 실시예 5에서 얻어진 La₂O₃ 피복 니켈 분말의 STEM 사진 및 EDS 매핑상이다.
- 도 6은 비교예에서 얻어진 TiO₂ 피복 니켈 분말의 STEM 사진 및 EDS 매핑상이다.

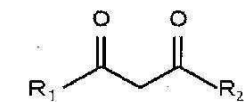
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] <금속 분말의 제조 방법>
- [0019] 본 실시 형태에 따른 금속 분말의 제조 방법에서는, 금속 분말의 분산액과 산 또는 알칼리를 포함하는 물을 혼합한다. 여기서, 금속 분말의 분산액은 금속 알콕시드 및 착화제를 포함하고 있다. 이에 따라, 금속 알콕시드, 및 이 금속 알콕시드와 착화제로부터 생성되는 금속 착체를 가수 분해함으로써 얻어진 산화물로 금속 입자의 표면의 적어도 일부를 피복한다.
- [0020] (금속 분말)
- [0021] 금속 분말이란, 금속 입자의 집합체이며, 이 금속 입자를 구성하는 금속으로서는, 니켈, 구리, 은, 알루미늄, 티탄, 철, 코발트, 텅스텐 및 몰리브덴 등, 그리고 이들 금속의 합금을 들 수 있다. 이들 중에서도, 금속 입자를 구성하는 금속은, 니켈, 구리 및 은인 것이 보다 바람직하다. 이들 금속 분말은, 페이스트 필러, 티탄재의 복합재 또는 촉매 등의 각종 용도에 적합하게 사용되고, 예를 들면, 니켈, 구리 및 은 등은 페이스트 필러에 바람직하게 사용된다. 금속 입자의 평균 입경은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1μm 이하, 보다 바람직하게는 0.5μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.3μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.2μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.1μm 이하이다. 이러한 평균 입경을 가지고 있는 금속 분말은, 예를 들면 기상 환원법 또는 액상 환원법에 따라 적합하게 제조할 수 있다. 이와 같이 평균 입경이 1μm 이하이면, 기상 환원법 또는 액상 환원법에 의해 제조된 금속 입자의 표면에 산화물을 균일하게 피복할 수 있는 것 또한 일 양태에 따른 제조 방법의 이점 중 하나이다.
- [0022] 또한, 본 양태에 따른 제조 방법에 의하면, 이러한 미소한 평균 입경을 가지는 금속 분말이라도 균일한 피막이 가능하고, 종래보다 금속 분말의 5% 수축 온도 및 소결 온도가 높은, 즉 내열성이 높은 금속 분말을 얻을 수 있다. 따라서, 상기 금속 분말을 적층 콘덴서의 내부 전극으로서 이용했을 때, 상기 적층 콘덴서를 소성하였을 때, 크랙 및 디라미네이션이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 이러한 금속 분말은 균일한 피막이 가능하므로, 금속 분말이 연결되어 피막화됨에 따라 조대한 금속 분말이 발생함으로써 내부 전극이 합선되는 것을 막을 수 있다. 한편, 본 명세서에서는 산화물에서 입자의 표면이 피복된 금속 분말인 「산화물 피복 금속 분말」을, 편의상 간단히 「금속 분말」이라고 칭할 수 있다.
- [0023] 산화물로 피복되기 전의 금속 분말을 분산시키는 분산액에는 유기 용매가 포함되어 있을 수 있다. 유기 용매로서는, 금속 알콕시드 및 착화제를 용해시킬 수가 있는 것이면 무방하고, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜 등의 알코올류; 디옥산, 테트라히드로푸란, 2-메톡시에탄올 및 디에틸렌글리콜 등의 에테르류; 및 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 등의 용매를 사용할 수 있다. 그 외, 유기 용매로는, 아세톤, 메틸에틸케톤 및 시클로헥산 등의 케톤류; 및 아세트산 에틸, 아세트산 이소프로필 및 아세트산 부틸 등의 에스테르류일 수 있다. 그 중에서도, 취급하기 용이한 점에서 유기 용매는 알코올류인

것이 보다 바람직하다.

- [0024] (금속 알콕시드)
- [0025] 분산액에는 금속 알콕시드가 포함되어 있다. 금속 알콕시드는 착화제에 의해 가수 분해되는 것을 억제하면서도 산화물을 생성하고, 이 산화물은 금속 입자의 표면을 피복한다.
- [0026] 금속 알콕시드로서는, 예를 들면 이하에 나타내는 식 2의 금속 알콕시드를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0027] $M(OR_3)_p \dots$ (식 2)
- [0028] (여기서, M은 Si, Ti, Zr, Al, La, Cr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 하나의 금속이며, R_3 은 탄소수 1~4의 직쇄상 알킬기 및 탄소수 3~4의 분기 알킬기이며, p는 M의 종류에 따라 정해지며 2~4의 정수이다.)
- [0029] 상기 식 2에 나타내는 알콕시기에서, R_3 으로 나타내어져 있는 직쇄상 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기를 들 수 있다. 또한, 상기 식 2에 나타내는 알콕시기에서, 탄소수 3~4의 분기 알킬기로서는, 이소프로필기, 이소부틸기, t-부틸기를 들 수 있다. 금속 알콕시드는 1종류를 이용할 수 있으며, 2종류 이상의 것을 동시에 이용할 수도 있다.
- [0030] 또한, 착화제와 함께 금속 착체를 형성하는 금속 알콕시드는, 가수 분해되어 산화물을 발생시키는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 상기 금속 알콕시드의 일부는 올리고머로서 분산액에 포함되어 있을 수 있다. 또한, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 적층 세라믹 콘덴서의 내부 전극으로서 금속 분말을 이용하는 경우, 콘덴서 내에 탄소 원자가 다량으로 잔존하는 것을 피하기 위해, 금속 알콕시드는 금속부에 결합하는 알킬기 및 알릴기 등의 유기기를 가지지 않는 것이 바람직하다. 금속 알콕시드는 1종류를 이용할 수 있으며, 2종류 이상의 것을 동시에 이용할 수도 있다. 이하, 금속 알콕시드에 포함되는 금속 원소(금속부(M))를 코팅 원소라고도 칭할 수 있다. 코팅 원소는 금속 분말과 동일한 종류의 금속일 수 있으며, 다른 종류의 금속일 수도 있다.
- [0031] 분산액에 배합되는 금속 알콕시드의 양은 유기 용매에 분산되어 있는 금속 분말의 양 및 이 금속 분말의 입도에 의해 적절하게 조정하면 되며, 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 분산액에 포함되는 금속 분말을 100중량%로 하여, 이 금속 분말에 대해서 0.5중량% 이상, 5중량% 이하의 양인 것이 바람직하다. 이에 따라, 산화물에 의한 금속 입자의 표면 피복률이 80% 이상, 100% 이하인 금속 분말을 적합하게 제조할 수 있다.
- [0032] (착화제)
- [0033] 착화제는 금속 알콕시드의 금속부와 금속 착체를 형성함으로써, 금속 알콕시드의 가수 분해 속도를 늦게 한다. 이에 따라, 금속 알콕시드 및 상기 금속 알콕시드로부터 생성되는 금속 착체에 의해 생성되는 산화물의 입자를 미세하게 만들 수 있다. 따라서, 산화물을 균일하게 금속 입자의 표면에 부착할 수 있다.
- [0034] 착화제로서는, 금속 알콕시드의 금속부에 배위 가능한 것이면 무방하며, 전형적으로는 하기 식 1로 나타내어지는 β -디케톤을 사용할 수 있다.

화학식 2



- [0035]
- [0036] (식 중, R_1 및 R_2 는 각각 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 탄화수소기를 나타내며, 서로 동일할 수 있고 다를 수도 있으며, 또한 R_1 과 R_2 는 서로 결합하여 고리를 형성할 수도 있다.)
- [0037] 상기 식 1의 R_1 및 R_2 로서 바람직한 기는, 예를 들면, 수소 원자, 탄소수 1~5의 직쇄상의 알킬기 및 탄소수 3~5의 분기 알킬기 등이다. R_1 및 R_2 가 상기에 열거한 기이면, 금속 알콕시드의 가수 분해 속도를 바람직하게 늦출 수 있다.
- [0038] 상기 R_1 및 R_2 의 탄소수 1~5의 직쇄상 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기 및 n-펜틸기를 들

수 있다.

- [0039] 또한, 상기 R₁ 및 R₂의 탄소수 3~5의 분기 알킬기로서는, 이소프로필기, 이소부틸기, t-부틸기, 이소펜틸기 및 네오펜틸기 등을 들 수 있다.
- [0040] 상술한 착화제 중에서도, 가수 분해를 위해 첨가하는 물에 대한 용해성의 관점에서, R₁ 및 R₂가 직쇄상 알킬기인 경우는 탄소수가 1~3, 분기 알킬기의 경우는 탄소수 3인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는, 착화제는 아세틸아세톤이다.
- [0041] 금속 알콕시드와 착화제의 배합 비율을 변경함으로써 가수 분해 속도를 제어하는 것도 가능하다. 착화제의 첨가량은 한정되는 것은 아니지만, 첨가한 금속 알콕시드의 총 몰수에 대하여 1~3배 몰이 되도록 하는 것이 바람직하다. 착화제의 첨가량이 상기의 범위 내인 것에 의해, 금속 알콕시드의 가수 분해의 속도가 최적화된다. 따라서, 산화물의 성장이 급격하게 일어나지 않아, 산화물의 응집체가 형성되는 것이 억제된다. 이에 따라, 미세한 산화물이 형성되어 금속 입자를 피복함으로써, 금속 입자의 균일한 피복을 실현할 수 있다.
- [0042] (금속 착체)
- [0043] 금속 착체는 가수 분해함에 따라 산화물을 형성하는 금속 착체로서, 보다 구체적으로, 금속 착체는, 예를 들면, 이하의 식 3 또는 식 4에 나타내는 구조를 취할 수 있다.
- [0044] M₁(OR₃)_qX_r …(식 3)
- [0045] (여기서, M₁은, Si, Ti, Zr로 이루어지는 군에서 선택되는 하나의 금속이며, X는, 상기 식 1에 나타내는 배위자이며, q가 0일 때 r은 4이며, q가 2일 때 r은 2이다.)
- [0046] M₂X_s …(식 4)
- [0047] (여기서, M₂는, Al, La, Cr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택되는 하나의 금속이며, X는 상기 식 1에 나타내는 배위자이며, s는 M₂의 종류에 따라 정해지고, 2 또는 3이다.)
- [0048] 또한, 상기 식 3 또는 식 4에 나타낸 바와 같은 금속 착체는, 일례로서 금속 알콕시드의 금속부에 착화제가 배위함에 따라 접합하게 생성된다. 또한, 일 양태에 따른 제조 방법에서는, 상기 식 3 또는 식 4에 나타낸 바와 같은 금속 착체이면, 금속 알콕시드로부터 금속 착체를 생성하는 것 대신, 미리 다른 방법에 의해 제조된 상기 식 3 또는 식 4의 금속 착체를 분산액에 배합할 수도 있다.
- [0049] (산 또는 알칼리를 포함하는 물)
- [0050] 금속 분말 및 금속 착체의 혼합 용액에 대해, 산 또는 알칼리를 포함하는 물을 혼합함으로써, 금속 화합물을 가수 분해하고 산화물을 생성시킨다. 물은 산 또는 알칼리에 의해 금속 분말의 표면 전하가, 금속 화합물의 가수 분해에 의해 생긴 산화물의 표면 전하와 반대가 되도록 pH가 조정된다. 이와 같이 pH를 조정된 물을, 이하 pH 조정수라고도 칭한다. 금속 분말 및 금속 착체의 분산액에 첨가하면, 산화물은 금속 분말과 표면 전하가 반대로 될 수 있고, 이에 따라, 산화물을 정전기적 인력에 의해 금속 분말에 균일하게 피복할 수 있다.
- [0051] 분산액과 혼합하는 pH 조정수의 양으로는 금속 알콕시드 및 금속 착체를 완전히 가수 분해할 수 있는 양 이상이면 무방하다. 또한, 분산액과 pH 조정수의 혼합시 온도는 분산액과 pH 조정수의 혼합액의 응고점 이상이면 무방하며, 바람직하게는 0~25℃이다.
- [0052] 금속 분말, 금속 알콕시드, 착화제로 이루어지는 분산액에 pH 조정수를 혼합하는 순서는, 분산액에 pH 조정수를 첨가하는 방법과 pH 조정수에 분산액을 첨가하는 방법 둘 다 가능하지만, 분산액에 pH 조정수를 첨가하는 방법이 산화물에 의해 금속 입자를 보다 균일하게 피복할 수 있기 때문에 더욱 바람직하다.
- [0053] pH 조정수에서 pH를 제어하기 위하여 첨가되는 산 또는 알칼리는, pH를 조정할 수 있으면 어떠한 산 및 알칼리나 사용 가능하지만, 사용상의 간편함 및 경제성의 관점으로부터, 산을 사용하는 경우 염산 및 황산 등이 바람직하고, 알칼리를 사용하는 경우는 암모니아수 및 수산화 나트륨 등이 바람직하다.
- [0054] 얻어진 금속 분말은, 여과, 세정, 건조를 거쳐 제품으로 만들어 진다. 여과, 세정, 건조하는 방법으로서 공지의 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들면, 여과는 감압 여과나 가압 여과 등에 의해 행할 수 있고, 건조는 상자형 건조기나 기류 건조기 등을 이용할 수 있다.

- [0055] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대해 상세히 설명한다.
- [0056] <산화물 피복 니켈 분말의 제조예>
- [0057] 이하, 산화물 피복 니켈 분말의 제조예를 기초로 상세하게 설명한다. 한편, 본 실시 형태에 따른 금속 분말의 제조 방법에 따라 피복될 수 있는 금속 분말은 니켈에 한정되지 않는다.
- [0058] 우선, 니켈 분말을 유기 용제에 분산시켜 니켈 분말을 슬러리로 만든다. 니켈 분말은 액상 환원법이나 기상 환원법 등의 방법에서 얻어진 것을 사용할 수 있지만, 입도 분포의 균일성 등의 관점으로부터, 기상 환원법으로 얻어진 니켈 분말이 바람직하다. 한편, 니켈 분말은, 평균 입경이 0.03 μm~1.0 μm, 입도 분포의 CV값이 50% 이하일 수 있다. 한편, 니켈 분말의 평균 입경은 주사 전자 현미경에 의해 피복 전의 니켈 분말의 입자의 사진을 촬영하고, 그 사진으로부터 화상 해석 소프트웨어를 사용하여 니켈 분말 500개 이상의 입경을 측정하고, 얻어진 니켈 분말의 입도 분포로부터 그 개수 평균 입경을 산출한 것이다. 이때, 입경은 입자를 감싸는 최소 원의 직경이다. 또한, 입도 분포의 CV값은 입도 분포의 표준 편차/개수 평균 입경을 가리킨다.
- [0059] 다음으로, 금속 알콕시드와 착화제를 용해한 용액을 금속 분말의 슬러리에 첨가한다. 이때 사용되는 금속 알콕시드는 상기에 나타낸 금속 알콕시드를 사용할 수 있다. 착화제로서는 금속 알콕시드의 금속부와 배위 가능한 것이면 무방하며, 예를 들면 상기 식 1에 나타내는 β-디케톤을 사용할 수 있다. 한편, pH 조정수와 혼합하기 전 단계에서, 예를 들면 분산액을 교반하여 금속 니켈 분말을 충분히 분산시켜 두는 것이 바람직하다.
- [0060] 다음으로, 금속 분말, 금속 알콕시드, 착화제를 포함하는 분산액에, 금속 분말의 표면 전하와 금속 알콕시드로부터 생기는 산화물의 표면 전하가 반대가 되도록, 산 혹은 알칼리로 pH를 제어한 물을 한번에 첨가하고 교반하여, 금속 알콕시드를 가수 분해하고 산화물을 생성시킨다.
- [0061] 이때 첨가하는 물의 pH는, SiO₂로 피복하는 경우는 pH 1.5~14, TiO₂로 피복하는 경우는 pH 6~10, ZrO₂로 피복하는 경우는 pH 9~10, Al₂O₃로 피복하는 경우는 pH 8~11, La₂O₃로 피복하는 경우는 pH 1.5~10이 바람직하다. pH가 각각의 경우에서 상기의 범위 내이면, 보다 균일하게 피복을 행할 수 있다.
- [0062] 생성된 산화물은 금속 분말과 표면 전하가 반대이기 때문에, 정전기적 인력에 의해 금속 입자의 표면에 흡착된다. 또한, 금속 알콕시드 및 금속 착체로부터 형성되는 산화물의 입자의 크기는 미소하며, 금속 입자의 표면에 균일하게 흡착된다. 물의 pH를 제어하기 위해서 첨가되는 산과 알칼리는, pH를 조정할 수 있으면 어떠한 산 및 알칼리나 사용할 수 있지만, 사용상의 간편함 및 경제성 등의 관점으로부터, 산은 염산 또는 황산 등, 알칼리는 암모니아수 또는 수산화나트륨 등이 바람직하다.
- [0063] 얻어진 산화물 피복 금속 분말은, 여과, 세정, 건조를 거쳐 제품으로 만들어진다.
- [0064] 본 발명은 상술한 각 실시 형태에 한정되지 않으며, 청구항에 나타낸 범위에서 여러 가지의 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태 또한 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0065] 이하에 실시예를 나타내며, 본 발명의 실시의 형태에 대해 더욱 자세하게 설명한다. 물론, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 세부에 대해서는 여러가지 양태가 가능한 물론이다.
- [0066] 실시예
- [0067] 산화물 피복 금속 분말을 제조하였다. 이하, 상세히 설명한다.
- [0068] [평가 방법]
- [0069] 본 발명의 일 양태에 의해 생성된 니켈 분말은 산화물 피막의 형상 및 두께, 화학 상태, 열수축률에 의해 품질을 평가하였다. 다음으로, 각각의 평가 방법에 대해 설명한다.
- [0070] [평균 입경]
- [0071] 금속 분말의 평균 입경은 주사형 전자 현미경(니혼덴시 주식회사제, 상품명 JSM-7800F)에 의해 금속 분말의 입자의 사진을 촬영하고, 그 사진으로부터 입자 약 1,000개의 입경을 화상 해석 소프트웨어(주식회사 마운테크제, 상품명 MacView 4.0)을 사용하여 구하고 그 평균값을 산출하였다. 한편, 입경은 입자를 감싸는 최소 원의 직경으로 하였다.
- [0072] [산화물 피막의 형상·피막 두께]

- [0073] 얻어진 산화물 피복 니켈 분말을 카본 지지막에 뿌리고 주사형 투과 전자현미경(STEM)에 의해 니켈 분말의 사진을 100만~150만배 배율로 low power field 촬영을 행하였다. 또한, 주사형 투과 전자 현미경에 구비되어 있는 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry) 검출기에 의해 원소 매핑을 행하였다.
- [0074] [화학 상태]
- [0075] 얻어진 산화물 피복 니켈 분말을 인듐판(두께 0.5mm)에 고정하고, 광전자 분광 장치(써모피셔사이언티픽사제, k-alpha+)에 의해, 니켈 및 코팅 원소의 측정을 행하였다.
- [0076] [열수축률]
- [0077] 얻어진 산화물 피복 니켈 분말에 대하여 3wt%의 장뇌를 첨가한 후 아세톤에 의해 장뇌를 녹여, 아세톤이 증발할 때까지 휘저었다. 산화물 피복 니켈 분말과 장뇌의 혼합 분말을 ϕ 5mm, 높이 2mm의 펠릿으로 가압 성형하였다.
- [0078] 열수축률은 열기계적 분석 장치(TMA)로 측정하였다. 측정 조건은 온도 범위 : 실온~1350℃, 승온 속도 : 5℃/분, 분위기 : 2% H₂, 98% N₂ 300mL/분으로 하였다. 수축률이 5%가 되었을 때의 온도를 5% 수축 온도로 하였다.
- [0079] [표면 피복률]
- [0080] STEM-EDS 매핑상에서, 금속 입자 둘레 위에서 원소가 검출되지 않은 영역의 호의 길이를 측정하여, 이하의 식으로 표면 피복률을 계산하였다.
- [0081] 표면 피복률 [%] = $(L_0 - L_1) / L_0 \times 100$
- [0082] L₀ : 금속 입자의 둘레 길이
- [0083] L₁ : 금속 입자의 둘레 위에서 원소가 검출되지 않은 영역의 호의 길이
- [0084] [실시예 1]
- [0085] 우선, 금속 니켈 분말(평균 입경 100nm)을 일본 특허 공개 평10-219313호 공보에 기재된 방법에 준하여 제조하였다. 이 금속 니켈 분말에 에탄올을 첨가하여 10wt%의 슬러리로 만들었다. 한편, 이 슬러리와는 별도로, 상기 슬러리에 포함되는 금속 니켈 분말을 100중량%로 했을 때, 2중량%에 상당하는 양의 테트라에틸오르소실리케이트(이하, TEOS라고도 칭함.)를 에탄올에 녹였다. 또한, 착화제로서 아세틸아세톤을 Si 원소에 대하여 2배몰이 되도록 첨가하였다. 금속 니켈 분말 슬러리와 TEOS 및 아세틸아세톤의 에탄올 용액을 혼합하고 1시간 교반을 행하여, 니켈 분말을 포함하는 분산액 200mL를 조제하였다. 그 후, 암모니아수로 pH를 8~9로 조정된 물 100mL를 일시에 첨가하여 2시간 교반하였다. 그 후, 흡인 여과를 행하고 대기중에서 120℃로 1시간 건조를 행함으로써, 목적으로 하는 SiO₂ 피복 니켈 분말을 얻었다. 실시예 1에서 얻어진 니켈 분말의 STEM 사진 및 STEM-EDS 매핑상을 도 1에 나타낸다. 또한, 표면 피복률 및 5% 수축 온도를 표 1에 나타낸다.
- [0086] [실시예 2]
- [0087] 금속 알콕시드로서 티타늄테트라이소프로폭시드, 첨가량을 2wt%의 SiO₂의 부피와 동일하게 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 처리를 행하여, TiO₂ 피복 니켈 분말을 얻었다. 얻어진 니켈 분말의 STEM 사진 및 STEM-EDS 매핑상을 도 2에 나타낸다. 또한, 표면 피복률 및 5%수축 온도를 표 1에 나타낸다.
- [0088] [실시예 3]
- [0089] 금속 알콕시드로서 지르코늄테트라이소프로폭시드, 첨가량을 2wt%의 SiO₂의 부피와 동일하게 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 처리를 행하여, ZrO₂ 피복 니켈 분말을 얻었다. 얻어진 니켈 분말의 STEM 사진 및 STEM-EDS 매핑상을 도 3에 나타낸다. 또한, 표면 피복률 및 5% 수축 온도를 표 1에 나타낸다.
- [0090] [실시예 4]
- [0091] 금속 알콕시드로서 알루미늄트리-n-부톡시드, 첨가량을 2wt%의 SiO₂의 부피와 동일하게 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 처리를 행하여, Al₂O₃ 피복 니켈 분말을 얻었다. 얻어진 니켈 분말의 STEM 사진 및 STEM-EDS 매핑

상을 도 4에 나타낸다. 또한, 표면 피복률 및 5% 수축 온도를 표 1에 나타낸다.

[0092] [실시예 5]

[0093] 금속 알콕시드로서 란탄트리이소프로폭시드, 유기 용제로서 2-프로판올, 첨가량을 2wt%의 SiO₂의 부피와 동일하게 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 처리를 행하여, La₂O₃ 피복 니켈 분말을 얻었다. 얻어진 니켈 분말의 STEM 사진 및 STEM-EDS 매핑상을 도 5에 나타낸다. 또한, 표면 피복률 및 5%수축 온도를 표 1에 나타낸다.

[0094] [비교예]

[0095] 아세틸아세톤을 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 2와 동일한 처리를 행하여, TiO₂ 피막 니켈 분말을 얻었다. 얻어진 니켈 분말의 STEM 사진 및 STEM-EDS 매핑상을 도 6에 나타낸다. 또한, 표면 피복률 및 5%수축 온도를 표 1에 나타낸다.

[0096] [참고예]

[0097] 실시예 1과 마찬가지로 얻은 금속 니켈 분말을 코팅 원소로 피복하지 않고, 참고예로서 이용하였다.

표 1

	코팅 원소	착화제	표면 피복률[%]	5% 수축 온도[°C]
실시예 1	Si	아세틸아세톤	96	860
실시예 2	Ti	아세틸아세톤	96	550
실시예 3	Zr	아세틸아세톤	84	360
실시예 4	Al	아세틸아세톤	80	510
실시예 5	La	아세틸아세톤	96	770
비교예	Ti	없음	48	490
참고예	없음	없음	0	260

[0098]

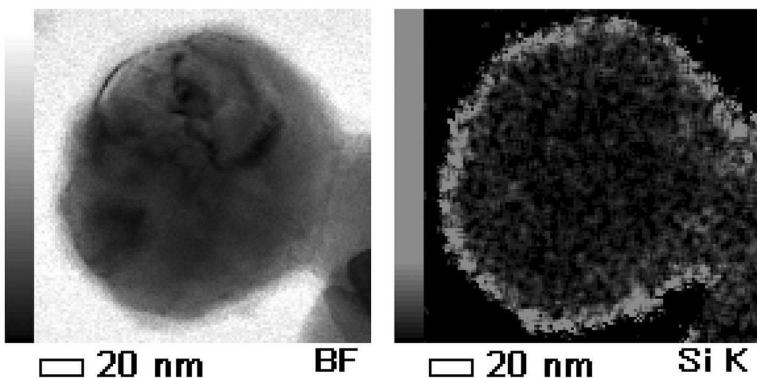
[0099] 표 1에 의하면, 실시예 2에서는 비교예에 비해 표면 피복률이 좋은 결과를 나타내며, 착화제에 의해 피복률이 향상되어 있음을 알 수 있다. 또한, 각 실시예에서는 표면 피복률이 80% 이상이며, 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 비교예에 비해 균일하게 피복되어 있음을 알 수 있다. 참고예 및 비교예에 비해, 각 실시예에서는 5% 수축 온도가 고온화되어 있음을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

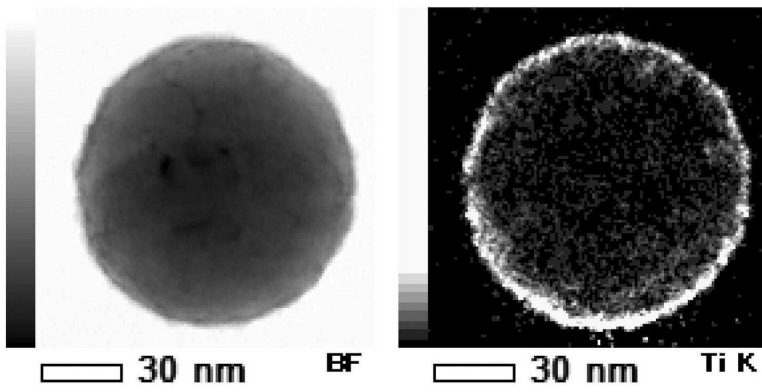
[0100] 본 발명은 적층 세라믹 콘덴서의 내부 전극으로서 이용할 수 있다.

도면

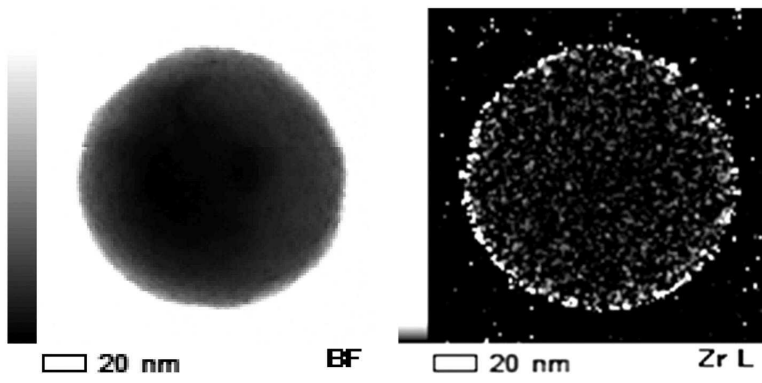
도면1



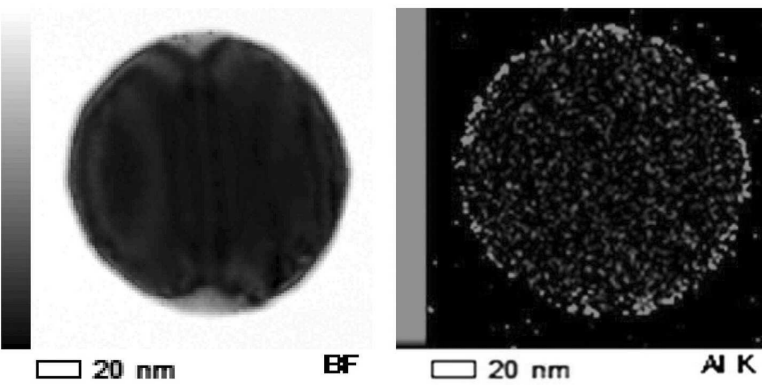
도면2



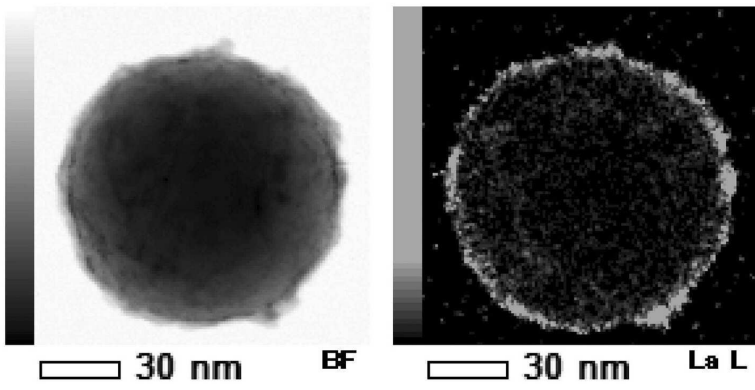
도면3



도면4



도면5



도면6

