

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3787032号  
(P3787032)

(45) 発行日 平成18年6月21日(2006.6.21)

(24) 登録日 平成18年3月31日(2006.3.31)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>B 2 2 F</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 F	1/00	M
<b>B 2 2 F</b>	<b>9/28</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 F	9/28	Z
<b>H O 1 B</b>	<b>1/22</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 B	1/22	A
<b>H O 1 G</b>	<b>4/30</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 G	4/30	3 O 1 C

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-210754	(73) 特許権者	390007227
(22) 出願日	平成10年7月27日(1998.7.27)		東邦チタニウム株式会社
(65) 公開番号	特開2000-45002(P2000-45002A)		神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号
(43) 公開日	平成12年2月15日(2000.2.15)	(74) 代理人	100096884
審査請求日	平成14年1月16日(2002.1.16)		弁理士 末成 幹生
		(72) 発明者	伊藤 孝之
			神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦
			チタニウム株式会社内
		(72) 発明者	高取 英男
			神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎3-3-5 東邦
			チタニウム株式会社内
		審査官	米田 健志
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	B22F 1/00~8/00

(54) 【発明の名称】 金属ニッケル粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素含有量が0.1~2.0重量%であって、しかも赤外線吸収スペクトルにおける波数が3600~3700cm<sup>-1</sup>において吸収ピークを有しない金属ニッケル粉末。

【請求項2】

前記金属ニッケル粉末が気相化学法により生成された金属ニッケル粉末を酸化性雰囲気下で熱処理して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。

【請求項3】

前記熱処理の温度が200~400の範囲であ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。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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。

【0002】

【従来の技術】

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。

#### 【0003】

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。

#### 【0004】

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っては、誘電体グリーンシートに金属ペーストを印刷し、積層及び圧着した後、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の後、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。

#### 【0005】

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に膨張・収縮による体積変化が生じる。一方、誘電体自身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った。

#### 【0006】

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。

#### 【0007】

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。たとえば、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を有す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。

#### 【0008】

10

20

30

40

50

**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記した従来方法は、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方法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、粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の超微粉が要望されている。このような超微粒子の金属粉末を有機溶媒等と混合した際、分散性が悪くなり、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金属粉末の有機溶媒等に対する分散性については、なお改善の余地が残されている。

10

**【0009】**

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、このようなニッケルを代表とする卑金属粉末を内部電極とした際に、デラミネーションの発生を防止することができる導電ペーストに適した金属粉末の更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は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特に導電ペースト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る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。

20

**【0010】****【課題を解決するための手段】**

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 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）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推論に達した。本発明は、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 $0.1 \sim 2.0$ 重量%であって、しかも赤外線吸収スペクトルにおける波数が $3600 \sim 3700\ \text{cm}^{-1}$ において吸収ピークを有しないことを特徴としている。

30

**【0011】**

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 $3644\ \text{cm}^{-1}$ 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に結合する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とすることにより、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。

**【0012】**

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に波数 $3644\ \text{cm}^{-1}$ 付近の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、本発明は、酸素を含有していることを前提とし、積層セラミックコンデンサへの用途を考慮してその含有量を $0.1 \sim 2.0$ 重量%と規定した。酸素の含有量は $0.3 \sim 1.0$ 重量%であることが好ましく、 $0.3 \sim 0.8$ 重量%であればさらに好適である。

40

**【0013】**

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。しかしながら、近年の電子製品の軽量小型化に伴い、その部品

50

である積層セラミックコンデンサも小型化が要求されており、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、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 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、 $1 \sim 20 \text{m}^2 / \text{g}$ 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、球状であることが焼結特性また分散性を向上させるために望ましい。

【0014】

また、本発明の金属ニッケル粉末では、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 $0 \sim 10$ 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 $0 \sim 8$ アトミック%、より好ましくは $0 \sim 5$ アトミック%が好適である。

10

【0015】

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く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。

【0016】

通常、酸化被膜を有する金属ニッケル粉末をXPSを用いて分析すると、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がそれぞれ同定することができ、標準試料と比較を行えば定量可能である。ここで、金属ニッケル粉末の表面は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が多くなり、また酸化被膜が厚ければ金属ニッケルの比率は少なくなる。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多くなり、緻密度が高ければ金属ニッケルの比率は小さくなる。

20

【0017】

上記のような金属ニッケル粉末は、表面部の金属ニッケルが $0 \sim 10$ 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の $300 \sim 400$ の温度域で加熱された際に、ニッケルの酸化還元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。

30

【0018】

また、上記のような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。

40

【0019】

さらに、上記のような酸化被膜は、 $2 \text{nm}$ 以上の厚さを有することが好ましく、 $2.5 \text{nm}$ 以上であればさらに好ましく、 $2.5 \sim 5 \text{nm}$ の範囲であればさらに好適である。

【0020】

上記のような金属ニッケル粉末は、化学気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

50

を容易にコントロールでき、しかも球状の粒子を効率良く製造することができるので、好適に用いることができる。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。

#### 【0021】

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され、成長してゆく。そして、還元工程の雰囲気中の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、製造コストを低減することができる。

#### 【0022】

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、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。

#### 【0023】

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について一概には特定できないが、出発原料である金属ニッケルの粒径は約5mm～20mmの粒状、塊状、板状などが好ましく、またその純度は概して99.5%以上が好ましい。金属ニッケルを先ず塩素ガスと反応させ、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、その際の温度は反応を十分進めるために800以上とし、ニッケルの融点である1483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。次いで、この金属ニッケル塩化物ガスを還元工程に直接供給し、還元性ガスである水素ガスと接触反応させる。その際に、窒素やアルゴンなどの不活性ガスを、金属ニッケル塩化物ガスに対し1モル%～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良いが、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。

#### 【0024】

このようにして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、還元反応を終えた1000付近のガス流を、400～800程度まで空気あるいは窒素ガスなどの不活性ガスを吹き込むことにより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、所望の粒径の金属ニッケル粉末を得ることができる。その後、生成した金属ニッケル粉末を、たと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種以上の組合せることにより分離、回収する。

#### 【0025】

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。たとえば、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。

【0026】

酸化性雰囲気で行なう熱処理温度は、200 ~ 400 で行なうことが好ましい。この温度範囲の上限を超えた範囲で熱処理を行なうと、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。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い。この時間範囲の上限を超えると、金属ニッケル粉末どうしの焼結に伴って互い凝集し、粒子成長が生じる。一方、加熱時間が上記下限未満では、熱処理を十分に行なうことができない。

10

【0027】

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なうのが良い。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、これを除去する為に前記した熱処理に時間を要するからである。

【0028】

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よって現われる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。この加熱処理を行なった金属ニッケル粉末の焼結開始温度は、同加熱処理を行な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。

20

【0029】

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、結果としてデラミネーションの起りにくい金属ニッケル粉末が得られる。

【0030】

30

【実施例】

以下、本発明に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、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/min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の雰囲気温度に加熱した還元炉2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/minで供給し、金属ニッケル塩化物ガスを還元した。そして、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で窒素ガスを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パーに導き、金属ニッケル粉末を分離回収した。ついで、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、金属ニッケル粉末に対して、大気中において250で30分間の熱処理を行い、金属ニッケル粉末を得た。

40

【0031】

[比較例 1]

50

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

#### 【0032】

- 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率、平均粒径、焼結開始温度、酸化挙動、粒度分布および赤外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)は比較例の測定結果、(b)は実施例の測定結果である。

#### 【0033】

##### 1) 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、内径5mm、長さ10mmの円柱状の金型に充填し、その後面圧3トンの荷重を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、株式会社マックスサイエンス社製)を用い、窒素雰囲気下で昇温速度5 /分の条件で測定を行った。

#### 【0034】

##### 2) 溶媒中の分散させたときの粒度分布

コールター社製粒度測定機LS230を用い、試料をエキネン(イソプロピルアルコール10%、エタノール90%)に懸濁させ、ホモジナイザーにて3分間分散させて測定した。実施例、比較例には体積統計値の粒度分布を記載した。

#### 【0035】

##### 3) 赤外吸収スペクトル分析

日本電子製JIR-100型赤外分光計を用い、拡散反射法による赤外スペクトル分析を行なった。その際、適量の試料を拡散反射用の試料ホルダーに充填し、大気中にて400~4000 $\text{cm}^{-1}$ の範囲とし、分解能を4 $\text{cm}^{-1}$ として測定した。

#### 【0036】

##### 4) 平均粒径

電子顕微鏡により試料の写真を撮影し、粉末200個の粒径を測定してその平均を算出した。

#### 【0037】

##### 5) X線光電子分光分析(XPS)測定

ULVAC PHI社製XPS5600CIを用い、単色Alk をX線源とし、出力を300Wとした。測定試料は、5mm x 2mmのアルミ容器に試料を適量充填し、その後100 $\text{kg/cm}^2$ でプレス成形し調製した。結合エネルギーは、Ni2P電子に基づくスペクトルを基準として用い、0~1200eVの範囲で検出角度65°にて測定した。その後、850~857eVの間のピークについてシャリー法によりバックグラウンドを差引き、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527~535eV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率を求めた。

#### 【0038】

##### 6) 酸化被膜の厚さ

まず、金属ニッケル粉末試料をコロジオン膜を張った銅製シートメッシュ上に直接振りかけ、その後カーボン蒸着させ測定試料を作成した。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。

#### 【0039】

##### 7) 酸素含有率

試料の金属ニッケル粉末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500 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、

10

20

30

40

50

金属ニッケル粉末中の酸素含有率を求めた。

【0040】

8) 酸化挙動

TG-DTA測定装置にて、大気中にて50 /時間の昇温速度で1100 まで加熱し、その際の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。

【0041】

【表1】

測定項目	実施例1	比較例1
酸化膜の厚さ (nm)	3.0	1.0
酸素含有率 (重量%)	0.63	0.50
XPSによる金属ニッケル含有率 (アトミック%)	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

【0042】

図2から判るように、比較例(同図(a))の赤外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、実施例(同図(b))の赤外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から明らかのように、実施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の金属ニッケル粉末よりも狭かった。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の金属ニッケル粉末よりも高かった。さらに、実施例の金属ニッケル粉末では、400

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、比較例に較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は優れた分散性を示し、しかも、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防止が有効に図られることが推定される。

【0043】

【発明の効果】

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

挙動を示すとともに、酸化被膜の存在により酸化が抑制されるために体積の変化が小さいから、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。

【図面の簡単な説明】

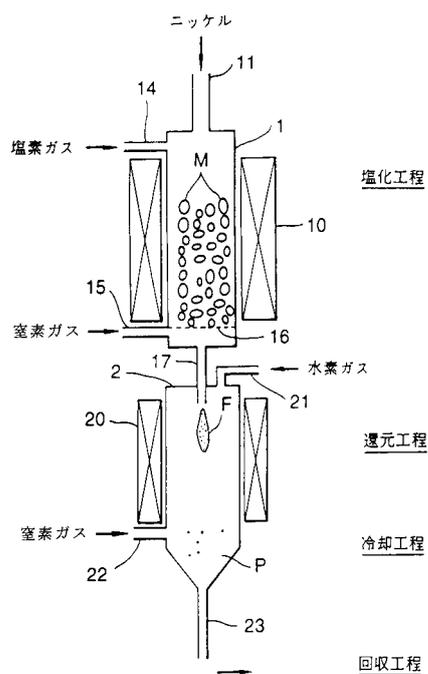
【図 1】 本発明の実施例で用いた金属ニッケル粉末の製造装置の構成を示す縦断面図である。

【図 2】 実施例における赤外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、( b ) は実施例の結果をそれぞれ示す。

【符号の説明】

1 ... 塩化炉、2 ... 還元炉、M ... 原料の金属ニッケル粉末、  
P ... 製造された金属ニッケル粉末。

【 図 1 】



【 図 2 】

