

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-308014

(P2004-308014A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int.Cl.⁷

B 2 2 F 1/00

F I

B 2 2 F 1/00

M

テーマコード (参考)

4 K O 1 8

B 2 2 F 1/00

C

審査請求 有 請求項の数 16 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-115886 (P2004-115886)
 (22) 出願日 平成16年4月9日 (2004.4.9)
 (31) 優先権主張番号 2003-022217
 (32) 優先日 平成15年4月9日 (2003.4.9)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 390019839
 三星電子株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞 4 1 6
 (74) 代理人 100072349
 弁理士 八田 幹雄
 (74) 代理人 100110995
 弁理士 奈良 泰男
 (74) 代理人 100111464
 弁理士 齋藤 悦子
 (74) 代理人 100114649
 弁理士 宇谷 勝幸
 (74) 代理人 100124615
 弁理士 藤井 敏史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非磁性ニッケル粉末及びその製造方法

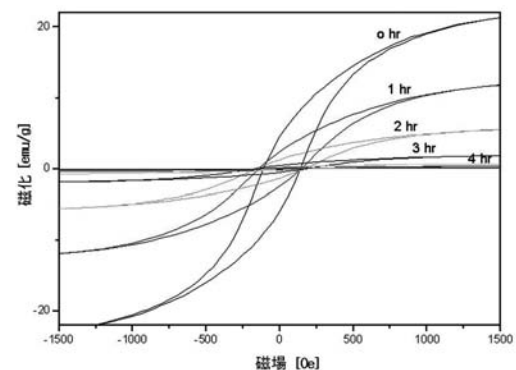
(57) 【要約】

【課題】 非磁性のニッケル粉末及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 H C P 結晶構造を持つ非磁性のニッケル金属粒子で構成されるニッケル粉末。(a) F C C 結晶構造を持つニッケル粉末及び有機溶媒を含む原料分散液を準備する段階と、(b) 前記原料分散液を加熱することによって、F C C 結晶構造を持つニッケル粉末をH C P 結晶構造を持つニッケル粉末に相転移させる段階と、を含む非磁性のニッケル粉末の製造方法。

【効果】 本発明のニッケル粉末は、磁力による凝集現象を示さないで、各種電子部品の内部電極形成用ペーストを均一な状態に維持でき、また、高周波領域でも低いインピダンス値を示す内部電極の形成を可能にする。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非磁性ニッケル粉末。

【請求項 2】

残留磁化が 2 emu/g 以下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。

【請求項 3】

残留磁化が 1 emu/g 以下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。

【請求項 4】

残留磁化が 0.2 emu/g 以下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。

10

【請求項 5】

飽和磁化が 20 emu/g 以下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。

【請求項 6】

飽和磁化が 10 emu/g 以下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。

【請求項 7】

飽和磁化が 1 emu/g 以下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。

【請求項 8】

稠密六方結晶構造を持つことを特徴とする請求項 1 に記載のニッケル粉末。

20

【請求項 9】

前記ニッケル粉末の平均粒径は、 30 nm ないし 800 nm 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。

【請求項 10】

前記ニッケル粉末の平均粒径は、 30 nm ないし 300 nm 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。

【請求項 11】

(a) 面心立方結晶構造を持つニッケル粉末及び有機溶媒を含む原料分散液を準備する段階と、

(b) 前記原料分散液を加熱することによって、面心立方結晶構造を持つニッケル粉末を稠密六方結晶構造を持つニッケル粉末に相転移させる段階と、を含む非磁性の稠密六方結晶構造を持つニッケル粉末の製造方法。

30

【請求項 12】

前記有機溶媒は、グリコール系化合物であることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記グリコール系化合物は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコールまたはブチレングリコールであることを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記分散液の加熱温度は、 150 ないし 380°C であることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

40

【請求項 15】

前記分散液の加熱温度は、前記有機溶媒の沸騰点 $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲であることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 16】

前記分散液中の前記有機溶媒が沸騰するように前記分散液を加熱することを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、ニッケル粉末及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ニッケルは、周期律表第8族第4周期鉄族に属する遷移金属であって、融点が高く、展性に優れた結晶性物質である。

【0003】

ニッケル粉末は、粒子相のニッケル金属材料を意味する。ニッケル粉末は、例えば、積層セラミックコンデンサ（MLCC: multi-layer ceramic capacitor）などの電子部品の内部電極材料、磁性材料、電気接点材料、伝導性接着剤材料、触媒として使われる。 10

【0004】

ニッケルは、代表的な強磁性体として知られている。強磁性体は、磁場をかければ磁場の方向に強く磁化され、磁場を除去しても磁化が残っている物質を意味する。

【0005】

磁化されていない強磁性体を磁場中に置いて磁場を増加させれば磁化ははじめには徐々になされるが、これを初期磁化という。次いで磁化の増加比率が大きくなって初めて飽和される。飽和状態から磁場を減少させれば磁化は減少するが、元来の過程を経ず、磁場を0にしても磁化は0にならない。この時の磁化を残留磁化という。磁場方向を逆転させて増加させれば磁化は0になり、次いで磁化の方向が逆転して徐々に飽和状態となる。ここで磁場を原位置に戻して0にしても磁化は0にならず、逆方向の残留磁化を残してついに原点をすぎない一つの閉曲線を描く。この閉曲線を磁化曲線という。磁化曲線は磁区構造と密接な関係を持つ。 20

【0006】

強磁性体では電子スピンの平行をなすために、磁化の原因である磁気モーメントが合成されて大きくなっていることが知られている。また磁区である平行をなすスピンの集団が集まっていると見なされており、磁場内ではその方向に各磁区が向かっており、磁場がなくなった後にもその方向に長時間向かっているため残留磁化が現れる。したがって、温度を高めれば熱運動ゆえにその配列が揺れ、強磁性を失って常磁性体となる。この温度をキュリー温度という。磁化された磁性体に逆磁場をかけてその磁性体の磁化を0にする磁場の強度を保磁力という。 30

【0007】

バルクニッケルの磁気特性は、約353℃のキュリー温度、約0.617 Tの飽和磁化、約0.300 Tの残留磁化、約239 A/mの保磁力などによって特徴づけられる。

【0008】

今まで知られたニッケルの同素体は面心立方（FCC: face centered cubic）結晶構造を持つニッケル金属と、稠密六方（HCP: hexagonal close packed）結晶構造を持つニッケル金属とがある。

【0009】

従来のニッケル粉末はほとんどがFCC結晶構造を有しており、強磁性体である。HCP結晶構造を持つニッケル粉末は製造された事例が極めてまれであり、これも強磁性体であると予測されてきた。 40

【0010】

D. A. Papaconstantopoulosらは、ストナー理論を通じて予測した結果に基づいて、もしHCP相のニッケルが作られるならば、これはきっと磁性体であるといっている（非特許文献1参照）。

【0011】

ニッケル粉末の代表的な適用分野である電子部品の内部電極製造の事例を参照として、従来の強磁性体ニッケル粉末の短所を調べれば次の通りである。

【0012】

第1に、プリンティング法を利用した内部電極形成においてニッケル電極形成用ペーストが使われるが、前記ペーストに含まれるニッケル粉末が磁性を帯びれば、ニッケル粉末は磁石のように互いに引き付けて凝集し、それにより前記ペーストが均一な状態に維持され難くなる。

【0013】

第2に、移動通信及びコンピュータ技術が発展するにつれて電子部品の使用帯域が超高周波領域に移転しつつあるが、磁性を帯びる物質はこのような高周波領域で高いインピーダンス値を持つ。

【0014】

したがって、非磁性のニッケル粉末が提供されるならば、前記のような問題点が一举に 10
解決される。

【非特許文献1】D. A. Papaconstantopoulos, J. L. Fry, N. E. Brener, "Ferromagnetism in hexagonal-close-packed elements", Physical Review B, Vol. 39, No. 4, 1989. 2. 1, pp 2526~2528

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、非磁性のニッケル粉末を提供する。

【0016】

本発明はまた、非磁性のニッケル粉末の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明が提供するニッケル粉末は、HCP結晶構造を持つ非磁性のニッケル金属粒子よりなる。

【0018】

本発明が提供する、HCP結晶を持つ非磁性のニッケル粉末の製造方法は、(a) FCC結晶構造を持つニッケル粉末及び有機溶媒を含む原料分散液を準備する段階と、(b) 前記原料分散液を加熱することによって、FCC結晶構造を持つニッケル粉末をHCP結晶構造を持つニッケル粉末に相転移させる段階と、を含む。 30

【発明の効果】

【0019】

本発明のニッケル粉末は、磁力による凝集現象を示さないので、各種電子部品の内部電極形成用ペーストを均一な状態に維持でき、また、高周波領域でも低いインピーダンス値を示す内部電極の形成を可能にする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、添付した図面を参照して本発明の望ましい実施例について詳細に説明する。

【0021】

本発明の発明者は、強磁性体であるFCC相のニッケル粉末を有機溶媒中で加熱することによって、ニッケル粉末をなすニッケル金属粒子の相がFCC結晶構造からHCP結晶構造に相転移され、このように相転移されたニッケル粉末は非磁性であるということを明らかにした。有機溶媒中での加熱を通じてニッケル金属粉末の相が転移されることと、このように相転移されたニッケル粉末が非磁性を帯びるということは、従来には全く知られたこともなく予測されたこともなかった。 40

【0022】

本発明の第1実施例によるニッケル粉末の結晶構造を確認するためのXRD分析結果を図1に示した。図1は、同じ出発原料（すなわち、ヒドラジンを使用した液相還元法で製造された、平均粒径が約150nmであるFCC相のニッケル粉末）から製造されたニッケル粉末の、相転移時間の経過によるXRDパターンを重畳して示している。1時間ない 50

し 24 時間の相転移時間に対応する各ニッケル粉末の XRD パターンから、本発明のニッケル粉末が HCP 結晶構造を持っているということが分かる。0 時間と表示された XRD パターンは FCC 相の前記出発原料に関するものである。

【0023】

0 時間と表示された XRD パターンは、44.5 (111)、51.8 (200) 及び 76.4 (220) の 2 シータ値でピークを示している。これらピークのうち 51.8 (200) 及び 76.4 (220) の 2 シータ値で現れるピークは、出発原料の相が FCC であることを示すものである。

【0024】

0 時間と表示された XRD パターンに現れた 51.8 (200) 及び 76.4 (220) 10
) のピークは、相転移時間が延びるにつれて漸進的に消滅し、4 時間と表示された XRD パターンでは完全に消える。4 時間以後の XRD パターンでは、39.1 (010)、41.5 (002)、44.5 (011)、58.4 (012) 及び 71.0 (110) の 2 シータ値でピークが現れており、これらピークは該当ニッケル粉末が HCP 相であることを表示する。1 時間、2 時間及び 3 時間と表示された XRD パターンでは、FCC 相と HCP 相とを表示する特徴的なピークが同時に現れる。これは該当ニッケル粉末が FCC 相のニッケル粉末と HCP 相のニッケル粉末との混合物よりなっていることを意味する。すなわち、本実施例では、約 4 時間の相転移過程を通じてあらゆる出発原料が相転移された。

【0025】

図 3 は、本発明の第 2 実施例によるニッケル粉末の結晶構造を確認するための XRD 分析結果を示すものである。図 3 は、同じ出発原料 (Toho 社製の NF1A、すなわち、平均粒径が約 150 nm の FCC ニッケル粉末) から製造されたニッケル粉末の、相転移時間の経過による XRD パターンを重畳して示している。1 時間ないし 24 時間の相転移時間に対応する各ニッケル粉末の XRD パターンから、本発明のニッケル粉末が HCP 結晶を持っているということが分かる。0 時間と表示された XRD パターンは前記出発原料に関するものである。

【0026】

図 3 の場合にもやはり、0 時間と表示された XRD パターンに現れた 51.8 (200) 及び 76.4 (220) でのピークが、相転移時間が延びるにつれて漸進的に消滅し、30
4 時間と表示された XRD パターンでは完全に消える。すなわち、本実施例において、約 4 時間の相転移時間を通じて相転移が完了したことが分かる。

【0027】

このような相転移完了時間は、有機溶媒の種類、加熱温度、原料の粒径などの工程変数によって変化し、その具体的な数値は本発明において重要な要素ではない。重要なのは、このような相転移を通じて製造された本発明のニッケル粉末が HCP 結晶構造を持つということである。

【0028】

本発明のニッケル粉末が非磁性を帯びるということは図 2 及び図 4 に示した磁化曲線を通じて分かる。

【0029】

図 2 は、本発明の第 1 実施例によるニッケル粉末に関する磁化曲線を示すものである。図 2 は、同じ出発原料 (すなわち、ヒドラジンを使用した液相還元法で製造された、平均粒径が約 150 nm である FCC 相のニッケル粉末) から処理されたニッケル粉末の、相転移時間の経過による磁化曲線を重畳して示している。1 時間ないし 24 時間の相転移時間に対応する各ニッケル粉末の磁化曲線から、相転移時間が延びるにつれてニッケル粉末の磁化レベルは益々減少することが分かる。0 時間と表示された磁化曲線は前記出発原料に関するものである。

【0030】

図 2 で、4 時間以上の相転移時間に対応するニッケル粉末の磁化曲線は重なって識別が 50

ほとんど不可能である。4時間の相転移時間でニッケル粉末の非磁化傾向はほぼ完成されると見られる。表1には第1実施例のニッケル粉末に関する、相転移時間による残留磁化及び飽和磁化の変化を要約した。

【0031】

【表1】

相転移時間	残留磁化 (emu/g)	飽和磁化 (emu/g)
0時間 (FCC相)	5.25	24.49
1時間	2.42	13.13
2時間	1.29	6.165
3時間	0.481	2.066
4時間	0.194	0.784
5時間	0.100	0.392
6時間	0.0669	0.250
7時間	0.0510	0.193
8時間	0.0301	0.137
9時間	0.0255	0.103
10時間	0.0210	0.0857
12時間	0.0196	0.0791
18時間	0.00822	0.0641
24時間	0.00753	0.0543

10

20

【0032】

図4は、本発明の第2実施例によるニッケル粉末に関する磁化曲線を示すものである。図4は、同じ出発原料（Toho社製のNF1A、すなわち、平均粒径が約150nmであるFCCニッケル粉末）から処理されたニッケル粉末の、相転移時間の経過による磁化曲線を重畳して示している。1時間ないし24時間の相転移時間に対応する各ニッケル粉末の磁化曲線から、相転移時間が延びるにつれてニッケル粉末の磁化レベルは次第に減少することが分かる。0時間と表示された磁化曲線は前記出発原料に関するものである。

【0033】

表2には第2実施例のニッケル粉末に関する、相転移時間による残留磁化及び飽和磁化の変化を要約した。

【0034】

【表2】

相転移時間	残留磁化 (emu/g)	飽和磁化 (emu/g)
0時間 (FCC相)	3.467	40.20
1	1.742	19.92
2	0.879	9.91
3	0.683	3.35
4	0.241	1.02
24	0.0120	0.0721

40

【0035】

表1及び表2から分かるように、本発明は残留磁化が約2emu/g以下、より望ましくは約1emu/g以下、さらに望ましくは約0.2emu/g以下のニッケル粉末を提供できる。また本発明は、飽和磁化が約20emu/g以下、より望ましくは約10emu/g以下、さらに望ましくは約1emu/g以下のニッケル粉末を提供できる。

【0036】

本発明のニッケル粉末の平均粒径は特に限定されず、原料として使われるFCC相のニッケル粉末の平均粒径と実質的に同一でありうる。通常、一般的には、本発明のニッケル

50

粉末の平均粒径は約 30 nm ないし約 800 nm 程度であり、特に M L C C 内部電極形成用ペーストに適用される場合には約 30 nm ないし約 300 nm 程度であることがさらに望ましい。このような数値の上限及び下限はニッケル粉末の該当適用分野で要求するところに合わせることができ、ここではその限定理由を特別に説明しない。

【0037】

以下では、H C P 結晶を持つ非磁性のニッケル粉末の製造方法の一例を詳細に説明する。

【0038】

本発明で提供する、H C P 結晶を持つ非磁性のニッケル粉末の製造方法は、(a) F C C 結晶構造を持つニッケル粉末及び有機溶媒を含む原料分散液を準備する段階と、(b) 前記原料分散液を加熱することによって、F C C 結晶構造を持つニッケル粉末を H C P 結晶構造を持つニッケル粉末に相転移させる段階と、を含む。 10

【0039】

前記方法で、有機溶媒中での加熱を通じてニッケル金属粒子の相転移が発生する理由が明確に解明されてはいないが、有機溶媒にニッケル金属が溶解され、溶解されたニッケル金属が再結晶または還元されると推定される。しかし、相転移メカニズムが明確に解明されてはいないとしても本発明の有効性には何の影響も及ぼさない。

【0040】

前記有機溶媒としてはグリコール系有機溶媒が使われる。グリコール系有機溶媒の具体的な例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ブチレングリコールなどがある。 20

【0041】

原料として使われる F C C 相のニッケル粉末は商業的に入手でき、公知のニッケル粉末の製造方法を利用して得られる。原料として使われる F C C 相のニッケル粉末の平均粒径は特別に限定されていない。該当適用分野で通常、一般的に要求される平均粒径及び粒度分布を持つ F C C 相のニッケル粉末を選択して使用できる。但し、原料粒径が小さいほど相転移速度が速くなり、原料粒径が大きいほど相転移速度は遅くなる。したがって、原料粒径が大きいほど加熱温度を上昇させることがさらに望ましい。

【0042】

前記有機溶媒及び F C C 相のニッケル粉末を含む分散液を準備するに当たって、前記粉末が前記有機溶媒中で十分の分散性を維持するかぎり、前記分散液中の前記粉末の含有量は特別に限定されない。但し、前記含有量が小さすぎれば、前記有機溶媒の消耗量が過剰になり、前記含有量が小さすぎれば前記粉末が良好に分散されない恐れがある。このような点を考慮して前記分散液中の前記粉末の含有量は、例えば、約 0.01 ないし約 30 重量 % 程度とすることができる。 30

【0043】

融点が 34.4 °C である 2, 3-ブチレングリコールのように常温で固体である物質を有機溶媒として使用する場合に、前記分散液を準備する段階は、前記有機溶媒の融点以上の加熱を伴いつつ行われることが望ましい。 40

【0044】

相転移のために前記分散液を加熱する段階で前記分散液の加熱温度が低すぎればニッケル粉末の F C C から H C P への相転移が不十分になる可能性があり、前記温度が高すぎても前記相転移効果は飽和され、さらに使われる有機溶媒の熱分解が発生する恐れがある。このような点を考慮して、前記温度は約 150 °C ないし約 380 °C 程度とすることができる。

【0045】

有機溶媒の還流冷却装置を具備した密閉型反応容器を使用する本発明の方法の一具現例において、相転移のために前記分散液を加熱する段階で前記分散液の加熱温度は使われる有機溶媒の沸騰点近くであることがさらに望ましい。この場合に前記温度が有機溶媒の沸 50

騰点より低すぎれば相転移が不十分になる可能性があり、前記温度が有機溶媒の沸騰点より高すぎれば高耐圧型反応容器を使用する必要がある。このような点を考慮して、例えば、前記温度は使われる有機溶媒の沸騰点 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲でありうる。さらに望ましくは、前記分散液中の前記有機溶媒が沸騰する状態になるように前記分散液を加熱できる。

【0046】

相転移時間、すなわち相転移のために前記分散液を加熱する時間は本発明で特別に限定されていない。実質的に全量のFCC相のニッケル粉末がHCP相のニッケル粉末に転移されるに十分な相転移時間を設定できる。このような相転移時間は具体的な反応条件によって容易に決定される。

【0047】

相転移が完了すれば、ニッケル粉末の製造に通常、一般的に使われる洗浄、乾燥方法を利用して前記分散液からHCP相のニッケル粉末を分離する。

【0048】

本発明の方法によって製造されたHCP相のニッケル粉末は、前述したように非磁性を持つ。

【実施例】

【0049】

以下では実施例を通じて本発明をさらに詳細に説明する。しかし、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。

【0050】

実施例1

ヒドラジンを利用した液相還元法で、平均粒径が約150nmであるFCC相のニッケル粉末を製造した。このようにして得たFCC相のニッケル粉末に関するXRDパターンを図1に示し(0時間と表示)、その磁化曲線は図2に示した(0時間と表示)。

【0051】

このようにして得たFCC相のニッケル粉末100gを1リットルのジエチレングリコールに分散させて原料分散液を製造した。前記分散液を還流冷却装置が備えられた反応器に投入した後、ジエチレングリコールが沸騰するように加熱した。この時の前記分散液の加熱温度は約220 $^{\circ}\text{C}$ であった。

【0052】

相転移時間を1時間、2時間、3時間、4時間、5時間、6時間、7時間、8時間、9時間、10時間、11時間、12時間及び18時間に設定して製造したそれぞれのニッケル粉末に関するXRDパターン及び磁化曲線を図1及び図2に示した。

【0053】

ニッケル粉末に関するXRD分析はPhilips社製のX'PERT-MPDシステムを使用して実施した。ニッケル粉末に関する磁化曲線はDMS社製のMODEL 4VS M30 kOeを使用して測定した。

【0054】

実施例2

出発原料としてToho社製のNF1Aを使用した。NF1Aは気相法で製造されたFCC相のニッケル粉末であって、平均粒径は約150nmである。NF1Aに関するXRDパターンを図3に示し(0時間と表示)、その磁化曲線は図4に示した(0時間と表示)。

【0055】

NF1A 100gを1リットルのジエチレングリコールに分散させて原料分散液を製造した。前記分散液を還流冷却装置が備えられた反応器に投入した後、ジエチレングリコールが沸騰するように加熱した。この時の前記分散液の温度は約220 $^{\circ}\text{C}$ であった。

【0056】

相転移時間を1時間、2時間、3時間、4時間、24時間に設定して製造したそれぞれのニッケル粉末に関するXRDパターン及び磁化曲線を図3及び図4に示した。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明は、HCP結晶構造を持つ非磁性のニッケル粉末に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0058】

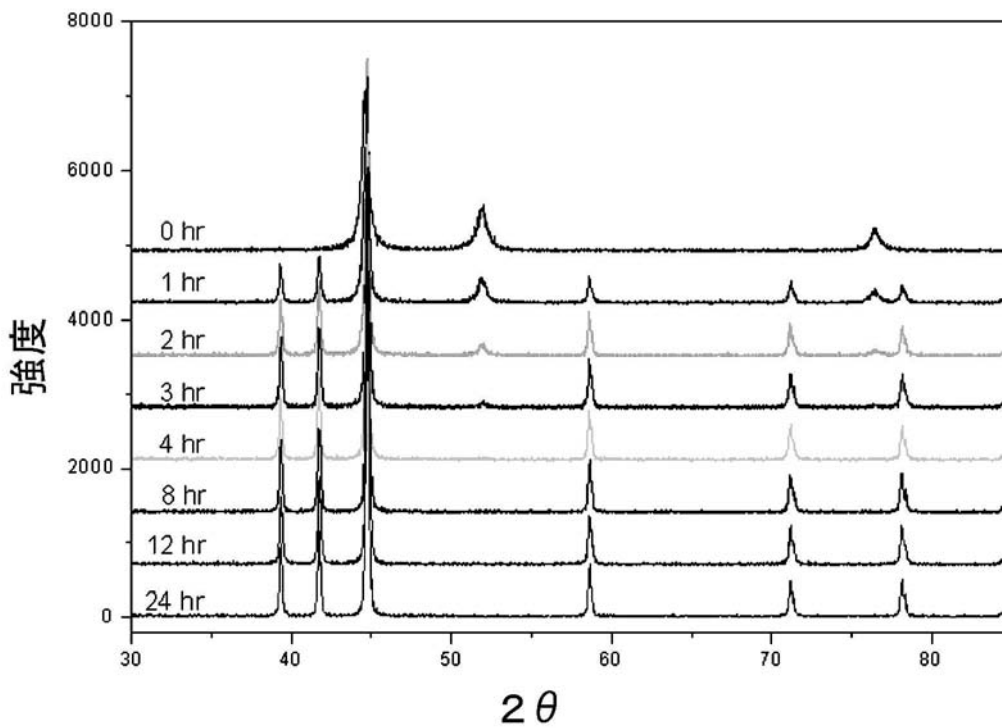
【図1】 本発明の一実施例によるニッケル粉末のXRDパターンを示す図面である。

【図2】 本発明の一実施例によるニッケル粉末の磁化曲線を示す図面である。

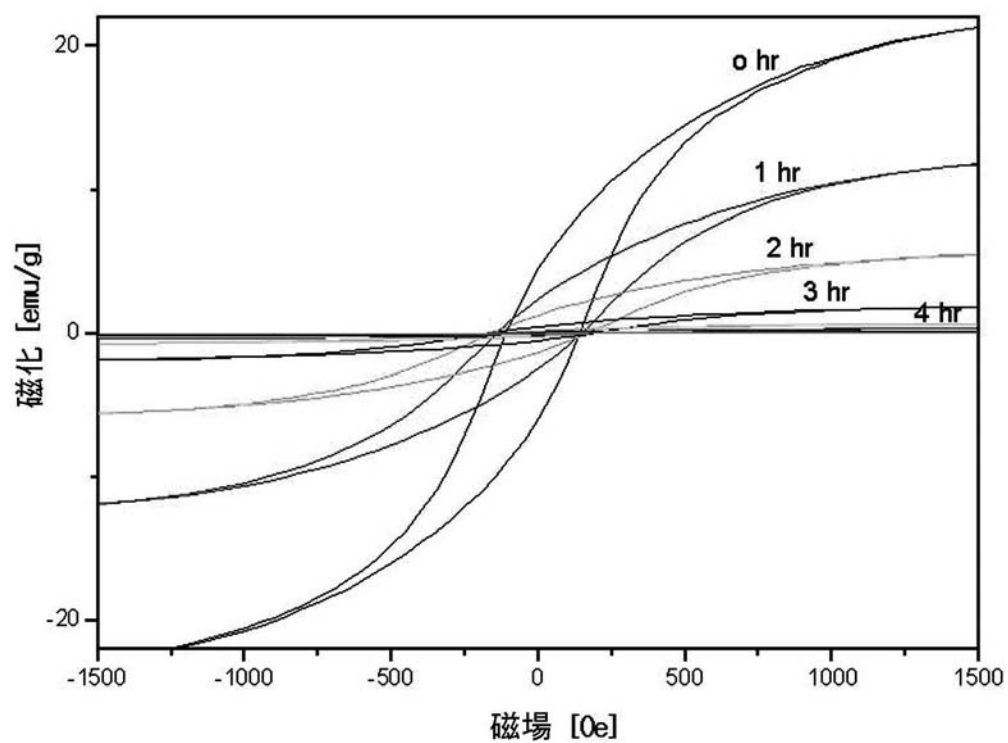
【図3】 本発明の他の実施例によるニッケル粉末のXRDパターンを示す図面である。

【図4】 本発明の他の実施例によるニッケル粉末の磁化曲線を示す図面である。

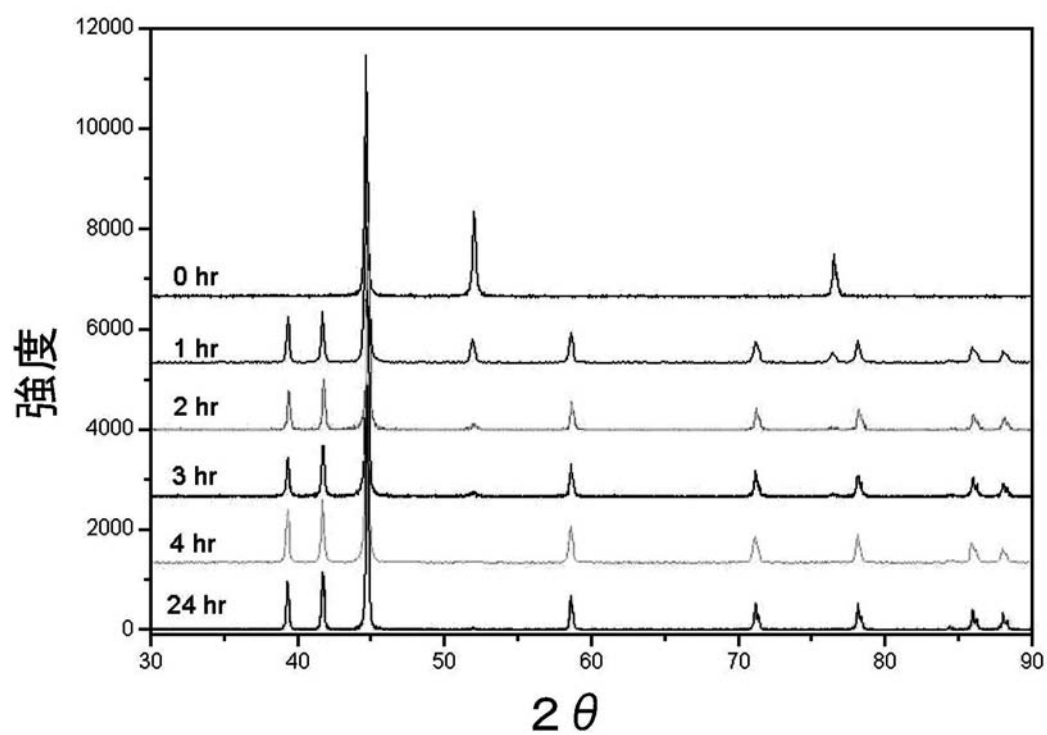
【図1】



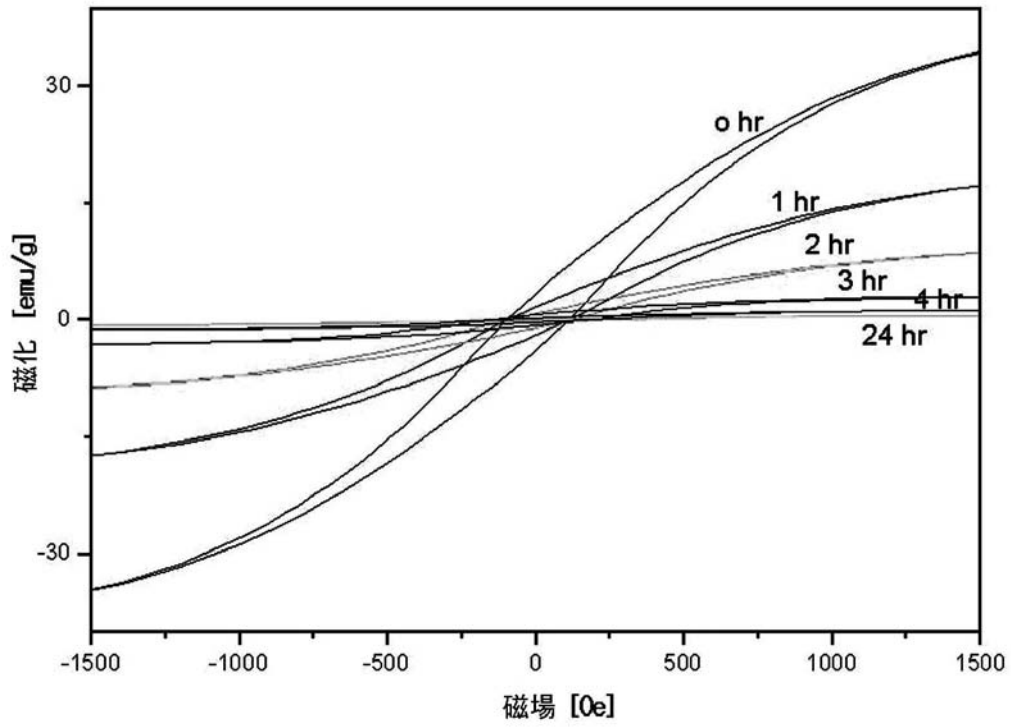
【図 2】



【図 3】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 金 純 ▲こう▼

大韓民国ソウル特別市城東区金湖洞3街1331番地 斗山アパート114棟201号

(72)発明者 崔 在 榮

大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞955-1番地 凰谷マウル 住公1団地アパート155棟802号

(72)発明者 金 泰 完

大韓民国京畿道龍仁市駒城邑中里817番地 三禎アパート103棟1102号

(72)発明者 趙 恩 範

大韓民国ソウル特別市城北区敦岩洞631番地 汎洋アパート104棟1806号

(72)発明者 李 容 均

大韓民国京畿道龍仁市竹田1洞1118番地 現代ホームタウン3次アパート508棟1202号

Fターム(参考) 4K018 BA04 BB05 BC01 BD10