



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월13일
(11) 등록번호 10-2289123
(24) 등록일자 2021년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 1/02 (2006.01) B22F 9/24 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
H01B 13/00 (2006.01) H01B 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 1/02 (2013.01)
B22F 9/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7022672
(22) 출원일자(국제) 2017년03월14일
심사청구일자 2019년11월13일
(85) 번역문제출일자 2018년08월07일
(65) 공개번호 10-2018-0126453
(43) 공개일자 2018년11월27일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/010134
(87) 국제공개번호 WO 2017/159659
국제공개일자 2017년09월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-056119 2016년03월18일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010092784 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사
일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3
가부시카이가이사 무라타 세이사쿠쇼
일본국 교토후 나가오카쿄시 히가시코타리 1초메
10반 1고
(72) 발명자
이시이, 준지
일본 1058716 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11반
3고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사 내
무라카미, 신고
일본 1058716 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11반
3고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이사 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 이중희

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 니켈 분말, 니켈 분말의 제조 방법, 및 니켈 분말을 사용한 내부 전극 페이스트, 및 전자 부품

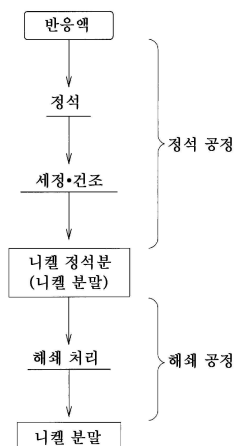
(57) 요약

[과제] 전자 부품용 내부 전극 페이스트에 사용되고, 또한 습식법에 의해 얻어지는 니켈 분말이며, 높은 결정성을 가지고, 또한 우수한 소결 특성 및 열수축 특성을 구비한, 미세한 니켈 분말을 제공한다.

[해결 수단] 적어도 수용성 니켈염, 니켈보다도 귀한 금속의 염, 환원제로서의 히드라진 및 pH 조정제로서의 알

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



칼리 금속 수산화물과 물을 함유하는 반응액 중에서, 환원 반응에 의해 니켈을 석출시켜 니켈 정석분을 얻는 방법에 있어서, 반응액을, 수용성 니켈염과 니켈보다도 귀한 금속의 금속염을 포함하는 니켈염 용액과, 히드라진과 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 혼합 환원제 용액을 혼합하여 제작하고, 상기 반응액 중에서 환원 반응이 개시된 후, 해당 반응액에 추가로 상기 히드라진을 추가 투입한다. 상기 혼합 환원제 용액에 배합된 초기 히드라진량을, 니켈에 대한 몰비로 0.05 내지 1.0의 범위로 하고, 또한 상기 반응액에 추가 투입되는 추가 히드라진량을, 니켈에 대한 몰비로 1.0 내지 3.2의 범위로 한다. 이에 의해, 대략 구상의 입자 형상을 가지며, 평균 입경이 0.05 μ m 내지 0.5 μ m이고, 결정자 직경이 30nm 내지 80nm, 질소의 함유량이 0.02질량% 이하인 니켈 분말을 얻는다.

(52) CPC특허분류

C22C 19/03 (2013.01)

H01B 1/22 (2013.01)

H01B 13/00 (2013.01)

H01B 5/00 (2013.01)

B22F 2301/15 (2013.01)

(72) 발명자

다나카, 히로유키

일본 1058716 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11반
3고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 내

가마타, 다카히로

일본 1058716 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11반
3고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 내

테라오, 도시아키

일본 1058716 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11반
3고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 내

유키노부, 마사야

일본 1058716 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11반
3고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 내

와타나베, 유지

일본 6178555 교토후 나가오카교시 히가시코타리
1초메 10반 1고 가부시카이가이샤 무라타 세이사쿠쇼
내

다니미츠, 츠토무

일본 6178555 교토후 나가오카교시 히가시코타리
1초메 10반 1고 가부시카이가이샤 무라타 세이사쿠쇼
내

구니후사, 요시유키

일본 6178555 교토후 나가오카교시 히가시코타리
1초메 10반 1고 가부시카이가이샤 무라타 세이사쿠쇼
내

니시아마, 하루오

일본 6178555 교토후 나가오카교시 히가시코타리
1초메 10반 1고 가부시카이가이샤 무라타 세이사쿠쇼
내

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150011573 A*

US06592645 B1

US20150027765 A1

W02011037150 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

구형 또는 타원형의 입자 형상을 가지며, 평균 입경이 $0.05\mu\text{m}$ 내지 $0.5\mu\text{m}$ 이고, 결정자 직경이 30nm 내지 80nm, 질소의 함유량이 0.02질량% 이하인 니켈 분말로서,

상기 니켈 분말을 가압 성형한 펠릿에 대해서, 불활성 분위기 하 또는 환원성 분위기 하에서, 25°C 에서부터 1200°C 까지 가열하였을 때의, 25°C 에서의 상기 펠릿 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에서, 해당 열수축률이 최대가 되는 최대 수축 시에 있어서의 온도인 최대 수축 온도가 700°C 이상이고, 해당 최대 수축 온도에서의 상기 열수축률의 최대값인 최대 수축률이 22% 이하이고, 상기 최대 수축 온도 이상 1200°C 이하의 온도 범위에서의, 25°C 에서의 상기 펠릿 두께를 기준으로 한, 상기 최대 수축 시의 펠릿으로부터의 해당 펠릿의 최대 팽창률이 7.5% 이하인

것을 특징으로 하는, 니켈 분말.

청구항 2

제1항에 있어서, 알칼리 금속 원소의 함유량이 0.01질량% 이하인, 니켈 분말.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 상기 니켈 분말의 표면에 황을 함유하며, 또한 황 함유량이 1.0질량% 이하인, 니켈 분말.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 입경의 표준 편차의 상기 평균 입경에 대한 비율을 나타내는 CV값이 20% 이하인, 니켈 분말.

청구항 5

적어도 수용성 니켈염, 니켈보다도 귀한 금속의 금속염, 환원제로서의 히드라진, pH 조정제로서의 알칼리 금속 수산화물, 및 물을 함유하는 반응액 중에서, 환원 반응에 의해 니켈을 석출시켜 니켈 정석분을 얻는 정석 공정을 갖는 니켈 분말의 제조 방법이며,

상기 반응액을, 상기 수용성 니켈염과 상기 니켈보다도 귀한 금속의 금속염을 포함하는 니켈염 용액과, 상기 히드라진과 상기 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 혼합 환원제 용액을 혼합하여 제작하고,

상기 반응액 중에서 환원 반응이 개시된 후, 해당 반응액에 추가로 상기 히드라진을 추가 투입하고, 및

상기 히드라진 중 상기 환원제 용액에 배합된 히드라진인 초기 히드라진의 양을, 니켈에 대한 몰비로 0.05 내지 1.0의 범위로 하고, 또한 상기 히드라진 중 상기 반응액에 추가 투입되는 히드라진인 추가 히드라진의 양을, 니켈에 대한 몰비로 1.0 내지 3.2의 범위로 하는 것을 특징으로 하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 6

적어도 수용성 니켈염, 니켈보다도 귀한 금속의 금속염, 환원제로서의 히드라진, pH 조정제로서의 알칼리 금속 수산화물, 및 물을 함유하는 반응액 중에서, 환원 반응에 의해 니켈을 석출시켜 니켈 정석분을 얻는 정석 공정을 갖는 니켈 분말의 제조 방법이며,

상기 반응액을, 상기 수용성 니켈염과 상기 니켈보다도 귀한 금속의 금속염을 포함하는 니켈염 용액과, 상기 히드라진을 포함하며, 상기 알칼리 금속 수산화물을 포함하지 않는 환원제 용액을 혼합하고, 이어서 상기 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 알칼리 금속 수산화물 용액을 혼합하여 제작하고,

상기 반응액 중에서 환원 반응이 개시된 후, 해당 반응액에 추가로 상기 히드라진을 추가 투입하고, 및

상기 히드라진 중 상기 환원제 용액에 배합된 히드라진인 초기 히드라진의 양을, 니켈에 대한 몰비로 0.05 내지 1.0의 범위로 하고, 또한 상기 히드라진 중 상기 반응액에 추가 투입되는 히드라진인 추가 히드라진의 양을, 니켈에 대한 몰비로 1.0 내지 3.2의 범위로 하는 것을 특징으로 하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 추가 히드라진을 복수회로 나누어서 상기 반응액에 추가 투입하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 8

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 추가 히드라진을 연속적으로 적하하여 상기 반응액에 추가 투입하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 추가 히드라진의 적하 속도를 니켈에 대한 몰비로 0.8/h 내지 9.6/h의 범위로 하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 10

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 니켈보다도 귀한 금속의 금속염으로서, 구리염과, 금염, 은염, 백금염, 팔라듐염, 로듐염 및 이리듐염으로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속염 중 적어도 어느 것을 사용하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 구리염과 상기 귀금속염을 병용하며, 또한 해당 귀금속염의 상기 구리염에 대한 몰비를 0.01 내지 5.0의 범위로 하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 12

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 히드라진으로서, 히드라진 중에 포함되는 유기 불순물을 제거하여 정제된 히드라진을 사용하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 13

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 알칼리 금속 수산화물로서, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 이들의 혼합물 중 어느 것을 사용하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 14

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 니켈염 용액 및 상기 환원제 용액의 적어도 한쪽에 착화제를 포함시키는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 착화제로서, 히드록시카르복실산, 히드록시카르복실산염, 히드록시카르복실산 유도체, 카르복실산, 카르복실산염 및 카르복실산 유도체로부터 선택되는 1종 이상을 사용하고, 해당 착화제의 함유량을 니켈에 대한 몰비로 0.05 내지 1.2의 범위로 하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 16

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 정석 반응이 개시되는 시점의 반응액의 온도인 반응 개시 온도를 60℃ 내지 95℃의 범위로 하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 17

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 정석 공정에서 얻어진 니켈 분말을 포함하는 수용액인 니켈 분말 슬러리에, 황 코팅제를 첨가하여, 황으로 표면 수식된 니켈 분말을 얻는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 황 코팅제로서, 적어도 머캡토기 및 디설파이드기 중 어느 것을 포함하는 수용성 황 화합물을 사용하는, 니켈 분말의 제조 방법.

청구항 19

니켈 분말과 유기 용제를 포함하며, 해당 니켈 분말이 제1항 또는 제2항에 기재된 니켈 분말인 것을 특징으로 하는, 내부 전극 페이스트.

청구항 20

적어도 내부 전극을 구비하며, 해당 내부 전극은 제19항에 기재된 내부 전극 페이스트를 사용하여 형성된 후막 도체로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 세라믹 전자 부품.

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 적층 세라믹 부품 등의 전자 부품 전극재로서 사용되는 내부 전극 페이스트의 구성 재료인 니켈 분말, 특히 습식법에 의해 얻어지는 니켈 분말, 및 습식법에 의한 해당 니켈 분말의 제조 방법, 및 해당 니켈 분말을 사용한 내부 전극 페이스트, 및 해당 내부 전극 페이스트를 전극재로서 사용한 전자 부품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 니켈 분말은, 전자 회로를 구성하는 전자 부품인 콘덴서의 재료, 특히 적층 세라믹 콘덴서(MLCC)나 다층 세라믹 기판 등의 적층 세라믹 부품의 내부 전극 등을 구성하는 후막 도체가 재료로서 이용되고 있다.

[0003] 근년, 적층 세라믹 콘덴서의 대용량화가 진행되어, 적층 세라믹 콘덴서의 내부 전극을 구성하는 후막 도체의 형성에 사용되는 내부 전극 페이스트의 사용량도 대폭 증가하고 있다. 이 때문에, 내부 전극 페이스트용 금속 분말로서, 고가의 귀금속 대신에, 주로 니켈 등의 저렴한 비금속(卑金屬)이 사용되고 있다.

[0004] 적층 세라믹 콘덴서는 이하의 공정을 거쳐서 제조된다. 즉, 먼저 니켈 분말, 에틸셀룰로오스 등의 바인더 수지, 및 테르피네올 등의 유기 용제를 혼련함으로써 얻어진 내부 전극 페이스트를, 유전체 그린 시트 상에 스크린 인쇄한다. 이어서, 이 내부 전극 페이스트가 인쇄된 유전체 그린 시트를, 내부 전극 페이스트와 유전체 그린 시트가 교대로 겹치도록 적층하여 압착함으로써 적층체를 얻는다. 이어서, 얻어진 적층체를 소정의 크기로 커트하고, 가열에 의한 바인더 수지의 제거(이하, 「탈바인더 처리」라고 함)를 행한 후, 1300℃ 정도의 고온에서 소성함으로써, 세라믹 성형체가 얻어진다. 마지막으로, 얻어진 세라믹 성형체에 외부 전극을 설치함으로써, 적층 세라믹 콘덴서가 얻어진다.

[0005] 내부 전극 페이스트 중의 금속 분말로서 니켈 등의 비금속이 사용되고 있는 점에서, 상기 적층체의 탈바인더 처리는, 이들 비금속이 산화되지 않도록, 불활성 분위기 등의 산소 농도가 지극히 낮은 분위기 하에서 행해진다.

[0006] 적층 세라믹 콘덴서의 소형화 및 대용량화에 수반하여, 내부 전극 및 유전체는 모두 박층화가 진행되고 있다. 이에 수반하여, 내부 전극 페이스트에 사용되는 니켈 분말의 입경도 미세화가 진행되고, 현재 평균 입경 0.5 μ m 이하의 니켈 분말이 필요하며, 또한 주로 평균 입경 0.3 μ m 이하의 니켈 분말이 사용되고 있다.

[0007] 여기서, 니켈 분말의 제조 방법은 기상법과 습식법으로 크게 구별된다. 기상법으로서는, 일본 특허 공개 평4-365806호 공보에 기재되어 있는, 염화니켈 증기를 수소에 의해 환원하여 니켈 분말을 제작하는 방법, 및 일본 특허 공표 제2002-530521호 공보에 기재되어 있는, 니켈 금속을 플라스마 중에서 증기화하여 니켈 분말을 제작하는 방법이 있다. 한편, 습식법으로서는, 일본 특허 공개 제2002-053904호 공보에 기재되어 있는, 니켈염 용액에 환원제를 첨가하여 니켈 분말을 제작하는 방법이 있다.

[0008] 상기 기상법은 1000℃ 정도 이상의 고온 프로세스이기 때문에, 결정성이 우수한 고품질의 니켈 분말을 얻기 위해서는 유효한 수단이기는 하지만, 얻어지는 니켈 분말의 입경 분포가 넓어진다는 문제가 있다. 상술한 바와

같이, 내부 전극의 박층화에 있어서는, 조대 입자가 포함되지 않고, 비교적 입경 분포가 좁은, 평균 입경 $0.5\mu\text{m}$ 이하의 니켈 분말이 필요하기 때문에, 기상법에서 이러한 니켈 분말을 얻기 위해서는, 고가의 분급 장치의 도입에 의한 분급 처리가 필수가 된다.

[0009] 또한, 분급 처리에서는, $0.6\mu\text{m}$ 내지 $2\mu\text{m}$ 정도의 입자의 값의 분급점을 목표로, 분급점보다도 큰 조대 입자의 제거가 가능하지만, 분급점보다도 작은 입자의 일부도 동시에 제거되어버린다. 이와 같이, 분급 처리를 사용한 경우, 니켈 분말의 실수(實收)가 대폭 저하된다는 결점이 있다. 따라서, 분급 처리를 행하는 경우에는, 상술한 바와 같이 고액의 설비 도입도 더불어, 제품의 비용 상승이 불가피하다.

[0010] 또한, 기상법에서 얻어진, 평균 입경이 $0.2\mu\text{m}$ 이하, 특히 $0.1\mu\text{m}$ 이하인 니켈 분말에 있어서는, 가장 분급점이 작은 $0.6\mu\text{m}$ 정도의 분급 처리에서는, 조대 입자의 제거 자체가 곤란해지기 때문에, 이러한 분급 처리를 필요로 하는 기상법에서는, 금후의 내부 전극의 1층의 박층화에 대응할 수 없다.

[0011] 한편, 습식법은 기상법과 비교하여, 얻어지는 니켈 분말의 입경 분포가 좁다는 이점이 있다. 특히 일본 특허 공개 제2002-053904호 공보에 기재되어 있는, 니켈염에 구리염을 포함하는 용액에 환원제로서 히드라진을 포함하는 용액을 첨가하여 니켈 분말을 제작하는 방법에서는, 니켈보다도 귀한 금속의 금속염(핵제)과의 공존 하에서 니켈염(정확하게는 니켈 이온(Ni^{2+}) 또는 니켈 착이온)이 히드라진으로 환원되기 때문에, 핵 발생수의 제어에 의해 그의 입경이 제어되고, 또한 핵 발생과 입자 성장의 균일성에 기인하여 보다 좁은 입경 분포를 갖는, 미세한 니켈 분말이 얻어지는 것이 알려져 있다.

[0012] 그러나, 습식법에 의해 얻어진 니켈 분말을 적층 세라믹 콘덴서의 내부 전극용의 내부 전극 페이스트에 적용한 경우에, 그의 소결 특성이나 열수축 특성의 악화가 발생한다는 문제가 있다. 특히, 박층화가 진행된 적층 세라믹 콘덴서에 있어서는, 내부 전극의 전극 연속성의 저하가 현재화되어, 적층 세라믹 콘덴서의 전기 특성이 현저하게 열화되는 경우가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평4-365806호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공표 제2002-530521호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2002-053904호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은, 습식법에 의해 얻어지는 니켈 분말이라도, 높은 결정성을 가지고, 적층 세라믹 콘덴서(MLCC)의 내부 전극용의 내부 전극 페이스트에 적용한 경우에, 우수한 소결 특성이나 열수축 특성을 나타내는 미세한 니켈 분말을, 간이하면서 저비용으로 제공하는 것, 및 이러한 니켈 분말을 사용한 내부 전극 페이스트, 및 이 내부 전극 페이스트를 사용한, 적층 세라믹 콘덴서 등의 전자 부품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 니켈 분말은 대략 구상의 입자 형상을 가지며, 평균 입경이 $0.05\mu\text{m}$ 내지 $0.5\mu\text{m}$, 결정자 직경이 30nm 내지 80nm, 질소의 함유량이 0.02질량% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 니켈 분말에 있어서, 알칼리 금속 원소의 함유량은 0.01질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0017] 또한, 본 발명의 니켈 분말을 가압 성형한 펠릿에 대해서, 불활성 분위기 하 또는 환원성 분위기 하에서, 25°C 에서부터 1200°C 까지 가열하였을 때의, 25°C 에서의 상기 펠릿의 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에서, 해당 열수축률이 최대가 되는 최대 수축 시에 있어서의 온도인 최대 수축 온도가 700°C 이상이고, 해당 최대 수축 온도에서의 상기 열수축률의 최댓값인 최대 수축률이 22% 이하이고, 상기 최대 수축 온도 이상 1200°C 이하의 온도 범위에서의, 25°C 에서의 상기 펠릿의 두께를 기준으로 한, 상기 최대 수축 시의 펠릿으로부터의 해당 펠릿의

최대 팽창량이 7.5% 이하로 되는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 상기 최대 수축 시의 펠릿으로부터의 해당 펠릿의 최대 팽창량은, 「25℃에서의 펠릿 두께를 기준으로 한 700℃ 이상 1200℃ 이하에서의 최대 수축 온도에서의 열수축률의 최댓값(최대 수축률)」과 「25℃에서의 펠릿 두께를 기준으로 한, 최대 수축 시 온도 이상 1200℃ 이하의 온도 범위에서 펠릿이 가장 팽창한 시점에서의 열수축률」의 차로서 구해진다.

- [0018] 본 발명의 니켈 분말은, 적어도 그의 표면에 황(S)을 함유하고, 또한 해당 니켈 분말의 황 함유량이 1.0질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0019] 본 발명의 니켈 분말은, 해당 니켈 분말의 입경의 표준 편차의 상기 평균 입경에 대한 비율을 나타내는 CV값(변동 계수)이 20% 이하인 것이 바람직하다.
- [0020] 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법은, 적어도 수용성 니켈염, 니켈보다도 귀한 금속의 금속염, 환원제로서의 히드라진, pH 조정제로서의 알칼리 금속 수산화물, 및 물을 함유하는 반응액 중에서, 환원 반응에 의해 니켈을 석출시켜 니켈 정석분을 얻는 정석 공정을 갖고 있으며, 상기 반응액을, 상기 수용성 니켈염과 상기 니켈보다도 귀한 금속의 금속염을 포함하는 니켈염 용액과, 상기 히드라진과 상기 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 혼합 환원제 용액을 혼합하여 제작하거나, 또는, 상기 수용성 니켈염과 상기 니켈보다도 귀한 금속의 금속염을 포함하는 니켈염 용액과, 상기 히드라진을 포함하며, 상기 알칼리 금속 수산화물을 포함하지 않는 환원제 용액을 혼합하고, 이어서 상기 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 알칼리 금속 수산화물 용액을 혼합하여 제작한다.
- [0021] 특히, 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법에서는, 상기 반응액 중에서 환원 반응이 개시된 후, 해당 반응액에 추가로 상기 히드라진을 추가 투입하는 것에 특징이 있다.
- [0022] 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법에서는, 상기 히드라진 중 상기 환원제 용액에 배합된 히드라진인 초기 히드라진의 양을, 니켈에 대한 몰비로 0.05 내지 1.0의 범위로 하고, 또한 상기 히드라진 중 상기 반응액에 추가 투입되는 히드라진인 추가 히드라진의 양을, 니켈에 대한 몰비로 1.0 내지 3.2의 범위로 한다.
- [0023] 상기 추가 히드라진은 복수회로 나누어서 추가 투입할 수도 있고, 또는 연속적으로 적하하여 추가 투입할 수도 있다.
- [0024] 상기 추가 히드라진을 연속적으로 적하하여 투입하는 경우, 그 적하 속도를, 니켈에 대한 몰비로 0.8/h 내지 9.6/h의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기 니켈보다도 귀한 금속의 금속염으로서, 구리염과, 금염, 은염, 백금염, 팔라듐염, 로듐염 및 이리듐염으로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속염 중 적어도 어느 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0026] 이 경우, 상기 구리염과 상기 귀금속염을 병용하고, 또한 해당 귀금속염의 상기 구리염에 대한 몰비(귀금속염의 몰수/구리염의 몰수)를 0.01 내지 5.0의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 히드라진으로서, 히드라진 중에 포함되는 유기 불순물을 제거하여 정제된 히드라진을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 알칼리 금속 수산화물로서, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 이들의 혼합물 중 어느 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 니켈염 용액 및 상기 환원제 용액의 적어도 한쪽에 착화제를 포함시키는 것이 바람직하다.
- [0030] 이 경우, 해당 착화제로서, 히드록시카르복실산, 히드록시카르복실산염, 히드록시카르복실산 유도체, 카르복실산, 카르복실산염 및 카르복실산 유도체로부터 선택되는 1종 이상을 사용하고, 해당 착화제의 함유량을 니켈에 대한 몰비로 0.05 내지 1.2의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법에 있어서, 정석 반응이 개시되는 시점의 상기 반응액의 온도인 반응 개시 온도를 60℃ 내지 95℃의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 정석 공정에서 얻어진 니켈 분말을 포함하는 수용액인 니켈 분말 슬러리에, 황 코팅제를 첨가하여, 황으로 해당 니켈 분말을 표면 수식하는 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 황 코팅제로서, 적어도 머캅토기(-SH) 및 디설피드기(-S-S-) 중 어느 것을 포함하는 수용성 황 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 내부 전극 페이스트는, 니켈 분말과 유기 용제를 포함하며, 해당 니켈 분말이 본 발명의 니켈 분말인

것을 특징으로 한다.

[0035] 본 발명의 전자 부품은, 적어도 내부 전극을 구비하며, 해당 내부 전극은, 본 발명의 내부 전극 페이스트를 사용하여 형성된 후막 도체로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0036] 본 발명의 니켈 분말은, 습식법에 의해 얻어지는 니켈 분말이면서, 좁은 입도 분포를 가지며, 또한 질소(N)나 알칼리 금속 원소 등의 불순물 농도가 낮기 때문에, 이 니켈 분말을 사용한 내부 전극 페이스트에 있어서, 불순물에 기인한 소결 특성이나 열수축 특성의 악화를 억제할 수 있다. 이 때문에, 내부 전극 페이스트를 소성한 후의 후막 도체에서 전극 연속성을 높게 유지하여, 전자 부품의 전기 특성의 열화를 억제할 수 있기 때문에, 본 발명의 니켈 분말은 적층 세라믹 콘덴서의 내부 전극의 박층화에 대하여 보다 적합하다.

[0037] 또한, 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법에 의하면, 습식법의 정석 공정에서, 환원제로서의 히드라진을 복수회로 나누어서 반응액에 투입(이하, 「분할 투입」이라고 함)함으로써, 얻어지는 니켈 분말(니켈 정석분)의 결정성을 효과적으로 높일 수 있다. 이 때문에, 내부 전극 페이스트나 이 내부 전극 페이스트를 사용하여 제조되는 내부 전극의 재료로서 적합한 본 발명의 니켈 분말을, 간편하면서 저비용으로 제조하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은, 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법에 있어서의, 기본적인 제조 공정의 일례를 나타내는 플로 차트이다.
 도 2는, 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법에 있어서의, 정석 공정의 일례를 나타내는 플로 차트이다.
 도 3은, 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법에 있어서의, 정석 공정의 다른 예를 나타내는 플로 차트이다.
 도 4는, 본 발명의 전자 부품인, 적층 세라믹 콘덴서의 일례를 모식적으로 나타내는 사시도이다.
 도 5는, 도 4에 나타내는 적층 세라믹 콘덴서의 LT 단면도이다.
 도 6은, 본 발명의 실시예 1에 관한 니켈 분말의 열 기계 분석(TMA) 측정에서 얻어진 열수축 거동의 그래프이다.
 도 7은, 본 발명의 실시예 2에 관한 니켈 분말의 열 기계 분석(TMA) 측정에서 얻어진 열수축 거동의 그래프이다.
 도 8은, 본 발명의 실시예 8에 관한 니켈 분말의 열 기계 분석(TMA) 측정에서 얻어진 열수축 거동의 그래프이다.
 도 9는, 비교예 1에 관한 니켈 분말의 열 기계 분석(TMA) 측정에서 얻어진 열수축 거동의 그래프이다.
 도 10은, 비교예 3에 관한 니켈 분말의 열 기계 분석(TMA) 측정에서 얻어진 열수축 거동의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명자들은, 습식법에 있어서의 니켈 분말의 정석 반응, 즉 니켈염과 환원제로서의 히드라진을 포함하는 반응액 중에서의, 환원 반응에서 석출되는 매우 미세한 니켈 입자인 초기핵의 발생에서부터 입자 성장까지의 일련의 반응에 착안하여, 정석 공정의 각종 조건을 최적화한 결과, 니켈 분말 중에서의, 상기 반응액 중의 약제 성분 기인의 불순물인 질소나 알칼리 금속 원소의 함유량을 대폭 저감시킬 수 있음을 발견하였다. 본 발명은 이러한 지견에 기초하여 완성한 것이다.

[0040] 이하, 본 발명의 니켈 분말 및 그의 제조 방법에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시 형태에 한정되지 않고, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위 내에서, 본 발명에 대하여 각종 변경을 가하는 것도 가능하다.

[0041] 또한, 본 발명에 있어서의 니켈 분말로서, 정석 공정에서 얻어지는 것을 특히 니켈 정석분이라고 기재하지만, 니켈 정석분을 그대로 니켈 분말로서 사용할 수도 있지만, 후술하는 바와 같이 니켈 정석분에 해쇄 처리 등을 실시한 후의 분말을 니켈 분말로서 사용할 수도 있다.

[0042] (1) 니켈 분말

[0043] 본 발명의 니켈 분말은 습식법에 의해 얻어지고, 대략 구상의 입자 형상을 가지며, 평균 입경이 0.05 μ m 내지

0.5 μ m, 결정자 직경이 30nm 내지 80nm, 질소의 함유량이 0.02질량% 이하, 및 알칼리 금속 원소의 함유량이 0.01질량% 이하인 것을 특징으로 한다.

[0044] (입자 형상)

[0045] 본 발명의 니켈 분말은, 예를 들어 내부 전극에 있어서의 전극 연속성의 관점 등에서, 구형도가 높은 대략 구상의 입자 형상을 갖는 것이 바람직하다. 대략 구상이란, 구형, 타원형 또는 실질적으로 구형이나 타원형으로 간주할 수 있을 정도의 형상을 말한다.

[0046] (평균 입경)

[0047] 본 발명에 있어서의 니켈 분말의 평균 입경은, 니켈 분말의 주사형 전자 현미경(SEM) 사진으로부터 구한 수 평균의 입경을 의미한다. 구체적으로는, 니켈 분말의 평균 입경은, 예를 들어 SEM 사진을 화상 처리함으로써, 개개의 니켈 입자의 면적을 측정하고, 해당 면적으로부터 진원 환산으로 각각의 니켈 입자의 직경을 산출하여, 이어서 그 평균값을 구함으로써 얻어진다.

[0048] 본 발명의 니켈 분말의 평균 입경은 0.05 μ m 내지 0.5 μ m의 범위이며, 0.1 μ m 내지 0.3 μ m의 범위에 있는 것이 바람직하다. 니켈 분말의 평균 입경을 0.5 μ m 이하로 함으로써, 박층화된 적층 세라믹 콘덴서(MLCC)의 내부 전극에 적합하게 적용하는 것이 가능해진다. 이 관점에서는, 평균 입경의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 니켈 분말의 평균 입경을 0.05 μ m 이상으로 함으로써, 건조 상태의 니켈 분말의 취급이 용이해진다.

[0049] (입경의 CV값)

[0050] 본 발명에서는, 습식법에 의해 니켈 분말을 얻고 있지만, 개개의 니켈 입자의 핵 생성에 영향을 미치는, 니켈보다도 귀한 금속의 금속염의 첨가 조건에 의해, 입경 분포가 좁은 니켈 분말을 얻는 것이 가능해진다. 이 입도 분포의 지표로서, 입경의 표준 편차를 그의 평균 입경으로 나눈 값(%)인 CV값(변동 계수: coefficient of variation)[(입경의 표준 편차/평균 입경) \times 100]으로 나타낼 수 있고, 본 발명의 니켈 분말의 CV값은 20% 이하인 것이 바람직하고, 15% 이하인 것이 보다 바람직하다. 니켈 분말의 CV값이 20%를 초과하면, 입도 분포가 넓기 때문에, 박층화된 적층 세라믹 콘덴서로의 적용이 곤란해지는 경우가 발생한다. 입도 분포는 좁을수록 양호하기 때문에, CV값의 하한은 특별히 한정되지 않는다.

[0051] (결정자 직경)

[0052] 결정자 직경은 결정자 크기라고도 불리지만, 결정화의 정도를 나타내는 지표이며, 결정자 직경이 클수록 고결정화되어 있음을 나타내고 있다. 습식법을 사용하여 얻어지는 본 발명의 니켈 분말의 결정자 직경은, 30nm 내지 80nm의 범위이지만, 바람직하게는 35nm 내지 80nm의 범위이며, 보다 바람직하게는 45nm 내지 80nm의 범위이다.

[0053] 결정자 직경이 30nm 미만에서는, 상술한 바와 같이 결정립계가 많이 존재하기 때문에, 질소나 알칼리 금속 원소를 포함하는 불순물량이 저감되지 않고, 적층 세라믹 콘덴서의 내부 전극에 적용한 경우, 특히 박층화가 진행된 적층 세라믹 콘덴서에 있어서는, 전극 연속성의 저하가 현재화됨으로써, 적층 세라믹 콘덴서의 전기 특성이 현저하게 열화된다.

[0054] 본 발명에서는 결정자 직경의 상한을 80nm로 하고 있지만, 결정자 직경이 80nm를 초과하는 니켈 분말이라도, 니켈 분말의 특성상 전혀 지장이 없으며, 본 발명의 효과가 손상되는 일은 없다. 단, 결정자 직경이 80nm를 초과하는 니켈 분말을, 습식법의 정석분으로서 제조하는 것은 매우 곤란하고, 예를 들어 본 발명의 니켈 정석분을 불활성 분위기나 환원성 분위기 중에, 300 $^{\circ}$ C 정도 이상에서 열처리하면 얻는 것은 가능하지만, 열 처리 시에 니켈 입자끼리가 결합하고, 즉 서로의 접촉점에서 소결되어 연결 입자가 발생하기 쉬워진다는 문제를 일으키기 때문에, 그 상한을 80nm로 하는 것이 바람직하다.

[0055] 여기서, 본 발명에 있어서의 니켈 분말의 결정자 직경은, X선 회절 측정을 행하고, 그 회절 데이터에 기초하여, Wilson법을 사용하여 산출하고 있다. 여기서, 결정자 직경 측정에서 일반적으로 사용되는 Scherrer법에서는, 결정자 직경과 결정 변형을 구별하지 않고 통합하여 평가하기 때문에, 결정 변형이 큰 분말에서는, 결정 변형을 고려하지 않은 경우의 결정자 직경보다도 조금 작은 측정값이 얻어진다. 한편, Wilson법에서는, 결정자 직경과 결정 변형을 개별로 구하기 때문에, 결정 변형에 좌우되기 어려운 결정자 직경을 얻을 수 있다는 특징이 있다.

[0056] (질소 함유량 및 알칼리 금속 함유량)

[0057] 니켈 분말의 정석의 과정에서, 환원제로서 히드라진이 사용된다. 질소는, 환원제인 히드라진에 기인하여 니켈 분말에 불순물로서 함유된다. 또한, pH가 높을수록 히드라진의 환원력이 증강되는 점에서, pH 조정제로서 알칼

리 금속 수산화물이 널리 사용되고 있다. 이들 알칼리 금속 수산화물의 구성 원소인 알칼리 금속도, 질소와 동일하게 니켈 분말에 불순물로서 함유된다.

[0058] 이러한 반응액 중의 약제에 기인하는 질소나 알칼리 금속 원소 등의 불순물은, 정석 공정 후에 니켈 분말에 순수에 의한 충분한 세정을 실시해도, 완전히 제거되지 않고, 니켈 분말 중에 일정량이 잔류하기 때문에, 이들 불순물은 니켈 입자 표면에 부착되어 있는 것은 아니고, 니켈 입자 중에 도입되어 있는 것으로 생각된다.

[0059] 질소나 알칼리 금속 원소 등의 불순물은, 니켈 분말에서 니켈의 결정 구조(면심 입방 구조: fcc)의 결정성이 흐트러진 영역, 즉 결정립계 내에 원소로서 개재한 상태에서, 니켈 입자에 도입되어 있는 것으로 추측된다. 따라서, 니켈 분말의 결정립계 총 면적을 상대적으로 저감시키는 것, 즉 니켈 분말의 결정자 직경을 증대시켜 고결정화시키는 것은, 니켈 분말 중의 질소나 알칼리 금속 원소 등의 불순물 함유량을 저감시키는 데 유효하다고 생각된다.

[0060] 본 발명의 니켈 분말은, 결정자 직경이 30nm 이상으로 고결정화되어 있으며, 큰 결정자로 구성되어 있기 때문에, 결정립계의 존재 비율이 적고, 그 결과, 결정립계에 도입된다고 추정되는 불순물의 함유량이 대폭 저하되는 것으로 생각된다.

[0061] 본 발명의 니켈 분말에서의, 니켈 분말의 정석 공정에 필수적인 환원제인 히드라진에 기인하는 질소의 함유량은, 0.02질량% 이하, 바람직하게는 0.015질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이하이다.

[0062] 또한, 본 발명의 니켈 분말에서는, 히드라진의 환원 작용을 증강시키기 위해 첨가되는 pH 조정제인 알칼리 금속 수산화물에 기인하는 알칼리 금속의 함유량은, 바람직하게는 0.01질량% 이하, 보다 바람직하게는 0.008질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.005질량% 이하이다.

[0063] 또한, 알칼리 금속은, 알칼리 금속 수산화물로서, 수산화나트륨을 사용한 경우에는 나트륨이며, 수산화칼륨을 사용한 경우에는 칼륨이며, 수산화나트륨과 수산화칼륨의 양쪽을 사용한 경우에는, 나트륨과 칼륨의 양쪽이다.

[0064] 니켈 분말에서의 알칼리 금속의 함유량은, 정석 공정 후에 얻어진 니켈 분말을 세정할 때의 세정 정도에 의해 영향을 받는다. 예를 들어, 세정이 불충분하면, 니켈 분말에 부착된 반응액에 기인하는 알칼리 금속의 함유량이 대폭 증가하게 된다. 여기서, 본 발명에 있어서의 알칼리 금속의 함유량은, 니켈 분말의 내부(주로 결정립계 내)에 포함되는 알칼리 금속을 대상으로 하며, 따라서 순수로 충분히 세정된 니켈 분말에서의 알칼리 금속의 함유량을 의미한다. 또한, 본 발명에 있어서, 충분한 세정이란, 예를 들어 도전율이 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 인 순수를 사용한 경우, 니켈 분말의 여과 세정의 여과액의 도전율이 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하가 되는 정도의 세정을 의미한다.

[0065] 본 발명의 니켈 분말에서는, 이러한 약제 기인의 불순물인 질소나 알칼리 금속 등의 함유량이 저감되기 때문에, 니켈 분말의 열수축 거동이 양호해진다. 한편, 니켈 분말에 포함되는 질소의 함유량이 0.02질량%를 초과하거나, 및/또는 알칼리 금속의 함유량이 0.01질량%를 초과하거나 한 경우에는, 적층 세라믹 콘덴서의 제조 시에 있어서, 내부 전극 페이스트의 소결 특성이나 열수축 특성의 악화에 의해, 내부 전극 페이스트의 소성에 의해 얻어지는 후막 도체의 전극 연속성이 낮아져, 적층 세라믹 콘덴서의 전기 특성이 열화되는 경우가 있다. 질소 및 알칼리 금속의 함유량 하한에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 분석 기기에 의한 조성 분석에 있어서, 질소 및 알칼리 금속의 함유량이 검출 한계값 이하가 되는 니켈 분말도, 본 발명의 범위에 포함된다.

[0066] (열수축 거동)

[0067] 본 발명의 니켈 분말은, 반응액 중의 약제 기인의 불순물인 질소나 알칼리 금속 등의 함유량이 저감됨으로써, 니켈 분말을 소결시킨 경우의 열수축 거동이 양호해진다. 즉, 본 발명의 니켈 분말을 가압 성형한 펠릿에 대해서, 불활성 분위기 하 또는 환원성 분위기 하에서, 25°C 에서부터 1200°C 까지 가열하였을 때의, 25°C 에서의 상기 펠릿 두께를 기준으로 한 열수축률의 측정에서, 이 열수축률이 최대가 되는 최대 수축 시에 있어서의 온도인 최대 수축 온도가 700°C 이상이고, 최대 수축 온도에서의 열수축률의 최댓값(최대 수축률)이 22% 이하이고, 최대 수축 온도 이상 1200°C 이하의 온도 범위에서의, 25°C 에서의 상기 펠릿 두께를 기준으로 한 최대 수축 시의 펠릿으로부터의 해당 펠릿의 최대 팽창량이 7.5% 이하가 되는 것이 바람직하다. 또한, 이 최대 팽창량(고온 팽창률)은 「 25°C 에서의 펠릿 두께를 기준으로 한 700°C 이상 1200°C 이하에서의 최대 수축 온도에서의 열수축률의 최댓값(최대 수축률)」과 「 25°C 에서의 펠릿 두께를 기준으로 한, 최대 수축 시 온도 이상 1200°C 이하의 온도 범위에서 펠릿이 가장 팽창한 시점에서의 열수축률」의 차로서 구해진다.

[0068] 질소나 알칼리 금속 등의 불순물은, 주로 니켈 분말의 결정립계 내에 존재하고 있다고 생각할 수 있지만, 이들 중의 알칼리 금속은, 니켈 분말을 소결시키려고 하였을 때, 그 소결을 저해하는 작용, 즉 결정립계의 소멸을 억

제하여 결정 성장을 저해하는 작용을 한다. 따라서, 니켈 분말 중의 알칼리 금속의 함유량이 증가할수록 소결 개시 온도가 높아지고, 소결 개시 시에 급격히 열수축이 발생하게 되고, 반대로 알칼리 금속의 함유량이 적어질수록 저온에서부터 천천히 소결이 발생하고, 소결 시의 열수축이 온화하게 진행하게 된다.

[0069] 니켈 분말의 열수축 후에, 추가로 가열을 진행하면, 소결체의 치밀화 및 결정 성장이 진행되고, 니켈 분말의 입자 내(주로 결정립계 내)에 도입되어 있던 질소 등의 기체 성분 원소의 불순물이 방출되게 된다. 니켈 분말 중의 질소의 함유량이 많으면, 방출된 질소가 가스화되어 급격히 팽창하는 한편, 소결체의 치밀화에 의해 소결체 외부로의 가스의 이동이 방해되기 때문에, 니켈 분말의 소결체 자체가 크게 팽창하는 요인이 된다.

[0070] 이상과 같이, 불순물인 질소와 알칼리 금속의 함유량이 많으면, 급격한 열수축과, 그 후의 대폭적인 팽창이라는 열수축 거동의 악화를 발생하게 된다. 적층 세라믹 콘덴서 제조 시의 소성 처리에서는, 유전체 그린 시트와 니켈 분말의 열수축 거동의 괴리가 커질수록, 내부 전극 페이스트의 소성에 의해 얻어지는 후막 도체의 전극 연속성이 저하되어, 적층 세라믹 콘덴서의 전기 특성의 열화의 원인이 된다.

[0071] 본 발명의 니켈 분말은, 질소나 알칼리 금속 등의 불순물의 함유량이 충분히 저감되어 있으며, 소결 개시 시의 급격한 수축이나 열수축 후의 팽창이 억제되는 점에서, 본 발명의 니켈 분말의 적용에 의해, 후막 도체에서의 높은 전극 연속성과 적층 세라믹 콘덴서 등의 전자 부품에서의 우수한 전기 특성을 실현할 수 있다.

[0072] 여기서, 본 발명에 있어서의 니켈 분말의 열수축 거동은, TMA(열 기계 분석) 장치를 사용하여 측정된다. TMA에서는, 니켈 분말을 가압 성형한 펠릿을 가열하면서 그의 치수 변화를 계속함으로써, 그의 열수축 거동이 측정된다. 또한, 펠릿은, 예를 들어 금형에 형성된 원기둥상의 구멍에 분말을 충전하고, 해당 분말을 10MPa 내지 200MPa 정도의 압력으로 압축함으로써, 압분체로서 성형된다.

[0073] TMA 장치를 사용한 분말의 열수축 거동의 측정에 대해서는, 불활성 분위기 또는 환원 분위기에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 불활성 분위기는 아르곤, 헬륨 등의 희가스 분위기, 질소 가스 분위기 또는 이들을 혼합한 가스 분위기이며, 환원 분위기는, 불활성 분위기의 희가스나 질소 가스에 수소를 5 용량% 이하 혼합시킨 가스 분위기이다. TMA 장치 내에 유입되는 불활성 분위기 가스 또는 환원 분위기 가스의 유량은, 예를 들어 50ml/min 내지 2000ml/min으로 하는 것이 바람직하다. 일반적으로, TMA 장치를 사용한 분말의 열수축 거동의 측정에서는, 25℃에서부터 용점을 초과하지 않는 온도 범위에서 행해지고, 니켈 분말의 경우에는, 예를 들어 25℃에서부터 1200℃의 온도 범위에서 측정할 수 있다. 승온 속도는 5℃/min 내지 20℃/min으로 하는 것이 바람직하다.

[0074] 본 발명의 니켈 분말에서는, 이 니켈 분말을 가압 성형한 펠릿에 대해서, 불활성 분위기 하 또는 환원성 분위기 하에서, 25℃에서부터 1200℃까지 승온한 경우의 열수축률 측정에서, 펠릿 두께의 수축률이 최대가 되는 온도인 최대 수축 온도가 700℃ 이상이 된다. 또한, 25℃에서의 펠릿 두께를 기준으로 한, 최대 수축 온도에서의 펠릿 두께의 최대 수축률이 22% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 더욱 바람직하게는 18% 이하가 된다. 또한, 니켈 분말이 열수축된 후에 팽창으로 바뀌는 온도 범위인, 최대 수축 온도 이상 1200℃ 이하의 온도 범위에서, 25℃에서의 펠릿 두께를 기준으로 한 최대 수축 시의 펠릿으로부터의 해당 펠릿의 최대 팽창량인, 해당 펠릿의 고온 팽창률이 0% 내지 7.5%, 바람직하게는 0% 내지 5%, 보다 바람직하게는 0% 내지 3%가 된다.

[0075] 또한, 펠릿의 최대 수축률이 22%를 초과하면, 적층 세라믹 콘덴서 제조 시의 소성에서, 유전체 그린 시트와의 열수축 거동의 괴리가 심해지고, 후막 도체의 전극 연속성이 낮아져, 전자 부품의 전기 특성의 열화의 원인이 된다. 하한에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 니켈 분말에서는 통상 15%를 하회하는 일은 적고, 15%를 하한의 목표로 하면 된다.

[0076] 또한, 최대 팽창량(고온 팽창률)이 7.5%를 초과하면, 동일하게 유전체 그린 시트와의 열수축 거동의 괴리가 심해지고, 후막 도체의 전극 연속성이 낮아, 전자 부품의 전기 특성의 열화의 원인이 된다. 한편, 700℃ 이상의 온도 영역에서 팽창이 일어나지 않는 것이 가장 바람직하다. 즉, 고온 팽창률의 하한은 0%이다.

[0077] (황 함유량)

[0078] 본 발명의 니켈 분말은 그의 표면에 황을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 정석 공정에서 얻어진 니켈 분말에, 황 코팅제를 함유하는 처리액과 접촉시키는 표면 처리를 실시하면, 그의 표면을 황으로 수식하는 표면 처리를 실시할 수 있다.

[0079] 니켈 분말은 그의 표면이 촉매적으로 작용하여, 내부 전극 페이스트에 포함되는 에틸셀룰로오스 등의 바인더 수지의 열분해를 촉진시키는 작용이 있고, 적층 세라믹 콘덴서 제조 시의 탈바인더 처리에서, 승온 중에 저온에서

부터 바인더 수지가 분해되어, 그에 따른 분해 가스가 다량으로 발생하는 결과, 내부 전극에 크랙이 발생하는 경우가 있다. 이 니켈 분말의 표면이 갖는 바인더 수지의 열분해를 촉진시키는 작용은, 니켈 분말의 표면에 황이 존재하면 억제된다.

[0080] 황 코팅 처리가 실시된 니켈 분말에서의 황 함유량은, 1.0질량% 이하가 바람직하고, 0.03질량% 내지 0.5 질량%가 보다 바람직하고, 0.04질량% 내지 0.3 질량%가 더욱 바람직하다. 여기서, 황 함유량이 1.0질량%를 초과해도, 바인더 수지의 열분해를 억제하는 효과의 더 한층의 향상은 바랄 수 없고, 오히려 적층 세라믹 콘덴서 제조 시의 소성에서 황을 함유하는 가스가 발생하기 쉬워져, 적층 세라믹 콘덴서 제조 장치를 부식시키는 경우가 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0081] (전극 피복률(전극 연속성))

[0082] 적층 세라믹 콘덴서는, 복수의 유전체층과 복수의 내부 전극층이 적층된 적층체에 의해 구성된다. 이 적층체는 소성에 의해 형성되기 때문에, 내부 전극층의 파잉 수축이나, 소성 전의 내부 전극층의 두께의 얇음 등이 원인이 되어, 소성 후의 내부 전극층이 도중에 끊어져 불연속이 되는 일이 있다. 이러한 내부 전극층이 불연속이 된 적층 세라믹 콘덴서는, 원하는 전기 특성이 얻어지지 않기 때문에, 내부 전극층의 연속성(전극 연속성)은 적층 세라믹 콘덴서의 특성을 발휘하기 위해 중요한 요인이 된다.

[0083] 이 내부 전극층의 연속성을 평가하는 지표의 일례로서, 전극 피복률을 들 수 있다. 이 전극 피복률은, 소성된 유전체층과 내부 전극층을 포함하는 적층체의 단면을, 예를 들어 광학 현미경을 사용하여 현미경 관찰하고, 얻어진 관찰상에 대하여 화상 해석함으로써, 내부 전극층의 연속되어 있는 부분의 실측 면적을 계측하여, 설계 상의 이론 면적에 대한 비율로서 나타낸 것이다.

[0084] 이 내부 전극층의 전극 피복률은 80% 이상인 것이 바람직하고, 85% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90% 이상이 더욱 바람직하다. 전극 피복률이 80% 미만에서는, 내부 전극층의 연속성이 저하되어, 적층 세라믹 콘덴서에 있어서 원하는 전기 특성이 얻어지지 않는 경우가 있다. 전극 피복률의 상한은 특별히 정해져 있지 않지만, 100%에 근접할수록 양호이다.

[0085] (2) 니켈 분말의 제조 방법

[0086] 도 1에, 습식법에 의한 니켈 분말의 제조 방법에 있어서의 기본적인 제조 공정의 일례를 나타낸다. 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법은 습식법을 사용하고 있으며, 수용성 니켈염과 니켈보다도 귀한 금속의 금속염을 포함하는 니켈염 용액과, 환원제로서의 히드라진과 pH 조정제로서의 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 혼합 환원제 용액을 혼합하여, 또는 상기 니켈염 용액과, 히드라진을 포함하지만 알칼리 금속 수산화물을 포함하지 않는 환원제 용액을 혼합한 후에, 이어서 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 알칼리 금속 수산화물 용액을 첨가하여, 반응액을 제작하고, 환원 반응에 의해 니켈을 석출시켜 니켈 분말을 얻는 정석 공정을 구비한다.

[0087] 특히 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법에서는, 이 정석 공정에서 상기 반응액을 제작한 후, 해당 반응액에, 환원제인 히드라진을 복수회로 나누어서 추가 투입하면서, 또는 히드라진을 연속적으로 적하하여 추가 투입하면서, 니켈 분말을 정석(정출)시키는 것을 특징으로 하고 있다.

[0088] (2-1) 정석 공정

[0089] (2-1-1) 니켈염 용액

[0090] (a) 수용성 니켈염

[0091] 본 발명에 사용하는 수용성 니켈염은, 물에 용해되기 쉬운 니켈염이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 염화니켈, 황산니켈 및 질산니켈로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 이들 니켈염 중에서는, 저렴하며 용이하게 조달할 수 있다는 관점에서, 염화니켈, 황산니켈 또는 이들의 혼합물이 보다 바람직하다.

[0092] (b) 니켈보다도 귀한 금속의 금속염

[0093] 니켈보다도 귀한 금속은, 정석 공정의 니켈 석출 과정에서 결정의 핵을 발생시키기 위한 핵제로서 기능한다. 즉, 니켈보다도 귀한 금속의 금속염을 니켈염 용액에 배합함으로써, 니켈을 환원 석출시킬 때, 니켈보다도 귀한 금속의 금속 이온이, 니켈 이온보다도 먼저 환원되어 초기핵이 되고, 이 초기핵이 입자 성장함으로써 미세한 니켈 분말을 얻을 수 있다.

[0094] 니켈보다도 귀한 금속의 금속염으로서, 수용성 구리염, 또는 금염, 은염, 백금염, 팔라듐염, 로듐염, 이리듐

염 등의 수용성 귀금속염을 들 수 있다. 특히 수용성 구리염, 은염, 팔라듐염 중 적어도 어느 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0095] 수용성 구리염으로서 황산구리를, 수용성 은염으로서 질산은을, 수용성 팔라듐염으로서 염화팔라듐(II)나 트롬, 염화팔라듐(II)암모늄, 질산팔라듐(II), 황산팔라듐(II) 등을 사용할 수 있지만, 이들에는 한정되지 않는다.

[0096] 니켈보다도 귀한 금속의 금속염으로서, 상기에 예시한 구리염 및/또는 귀금속염을 병용함으로써, 얻어지는 니켈 분말의 입경을 보다 미세하게 제어하거나, 입도 분포를 좁게 하거나 하는 것이 가능해진다. 특히 구리염과, 금염, 은염, 백금염, 팔라듐염, 로듐염, 이리듐염 등으로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속염을 병용한, 2종 이상의 성분을 포함하는 니켈보다 귀한 금속의 금속염 혼합물을 포함하는 복합 액체에 있어서는, 입경 제어가 보다 용이해지고, 또한 입도 분포를 보다 좁게 하는 것이 가능해진다.

[0097] 2종 이상의 성분을 포함하는 니켈보다 귀한 금속의 금속염, 즉 구리염과 상기 1종 이상의 귀금속염을 병용한 복합 액체의 경우에는, 귀금속염의 구리염에 대한 몰비(귀금속염의 몰수/구리염의 몰수)가 0.01 내지 5.0의 범위 내, 바람직하게는 0.02 내지 1의 범위 내, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.5의 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 몰비가 0.01 미만이거나 5.0을 초과하거나 하면, 다른 액체의 병용의 효과를 얻기 어렵고, 입경의 니켈 분말의 입경 CV값이 20%를 초과하여 커져서, 입도 분포가 넓어져버린다. 구리염과 귀금속염을 포함하는 복합 액체의 특히 바람직한 조합은, 상기 입경 제어성이나 좁은 입도 분포에 미치는 효과의 면에서 생각하면, 구리염과 팔라듐염의 조합이다.

[0098] (c) 기타 함유물

[0099] 본 발명의 니켈염 용액에는, 상기 니켈염 및 니켈보다도 귀한 금속의 금속염 이외에도, 착화제를 배합하는 것이 바람직하다. 착화제는 니켈염 용액 중에서 니켈 이온(Ni^{2+})과 착체를 형성함으로써, 정석 공정에서 입경이 미세하며 입도 분포가 좁을 뿐 아니라, 조대 입자나 연결 입자가 적고, 구상성이 양호한 니켈 분말을 얻는 것이 가능해진다.

[0100] 착화제로서는, 히드록시카르복실산, 그의 염 또는 그의 유도체 또는 카르복실산, 그의 염 또는 그의 유도체를 사용하는 것이 바람직하고, 구체적으로는 타르타르산, 시트르산, 말산, 아스코르브산, 포름산, 아세트산, 피루브산 및 이들의 염이나 유도체를 들 수 있다.

[0101] 착화제 이외에도, 니켈 분말의 입경이나 입도 분포를 제어할 목적으로, 분산제를 배합할 수도 있다. 분산제로서는 공지된 성분을 사용할 수 있지만, 구체적으로는, 트리에탄올아민($N(C_2H_4OH)_3$), 디에탄올아민(별명: 이미노디에탄올)($NH(C_2H_4OH)_2$), 옥시에틸렌알킬아민 등의 아민류, 및 이들의 염이나 유도체 또는 알라닌($CH_3CH(COOH)NH_2$), 글리신(H_2NCH_2COOH) 등의 아미노산류, 및 이들의 염이나 유도체를 들 수 있다.

[0102] 또한, 본 발명의 니켈염 용액에는, 배합하는 각각의 용질의 용해도를 높이기 위해서, 용매로서 물과 함께 알코올 등의 수용성 유기 용매를 배합할 수도 있다. 용매에 사용하는 물에 대해서도, 정석에 의해 얻어지는 니켈 분말 중의 불순물량을 저감시키는 관점에서, 순수를 사용하는 것이 바람직하다.

[0103] 또한, 본 발명에 있어서 사용되는 니켈염 용액에 배합되는 성분의 혼합 순서는 특별히 한정되지 않는다.

[0104] (2-1-2) 환원제 용액

[0105] (a) 환원제

[0106] 본 발명에서는, 환원제 용액에 포함되는 환원제로서 히드라진(N_2H_4 , 분자량: 32.05)을 사용한다. 또한, 히드라진에는, 무수 히드라진 외에도 히드라진 수화물인 포수 히드라진($N_2H_4 \cdot H_2O$, 분자량: 50.06)도 있지만, 모두 사용하는 것이 가능하다. 히드라진은 환원력이 높고, 환원 반응의 부생성물이 반응액 중에 발생하지 않으며, 불순물이 적고, 또한 입수가 용이하다는 특징을 갖고 있기 때문에, 환원제로서 적합하다.

[0107] 히드라진으로서는, 구체적으로는 시판되고 있는 공업 그레이드의 60질량% 포수 히드라진을 사용할 수 있다. 단, 이러한 시판되고 있는 히드라진이나 포수 히드라진을 사용하는 경우, 그의 제조 과정에서 부생성물로서 복수의 유기물이 불순물로서 혼입된다. 이들 유기 불순물 중, 특히 피라졸이나 그 화합물로 대표되는, 고립 전자쌍을 갖는 질소 원자가 2개 이상 존재하는 복소환식 화합물은, 히드라진의 환원력을 저하시키는 작용을 갖는 것이 알려져 있다. 따라서, 피라졸이나 그 화합물 등의 유기 불순물을 제거한 히드라진 또는 포수 히드라진을 사

용하는 것이, 정석 공정에서의 환원 반응을 안정되게 진행시키기 위해 보다 바람직하다.

[0108] (b) 기타 함유물

[0109] 본 발명의 환원제 용액에는, 니켈염 용액과 마찬가지로 착화제, 분산제 등을 배합할 수도 있다. 또한, 용매로서, 물과 함께 알코올 등의 수용성 유기 용매를 배합할 수도 있다. 용매에 사용하는 물에 대해서도, 정석에 의해 얻어지는 니켈 분말 중의 불순물량을 저감시키는 관점에서, 순수를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 환원제 용액에 배합되는 성분의 혼합 순서는 특별히 한정되지 않는다.

[0110] (2-1-3) 착화제량

[0111] 니켈염 용액 또는 환원제 용액의 적어도 한쪽에 포함되는 착화제의 양은, 니켈에 대한 착화제(히드록시카르복실산 또는 카르복실산 또는 이들의 유사체)의 몰비(히드록시카르복실산 이온 또는 카르복실산 이온의 몰수/니켈의 몰수)의 값이, 0.1 내지 1.2의 범위가 되도록 조정된다. 몰비가 커질수록 니켈 착체의 형성이 진행되고, 니켈 정석분이 석출 및 성장할 때의 반응 속도가 느려지지만, 반응 속도가 늦을수록, 초기에 발생한 미세한 니켈 입자의 핵끼리의 응집 및 결합보다도, 핵 성장이 촉진되어, 니켈 정석분 중의 입계가 감소하는 경향이 되고, 반응액에 포함되는 약제 기인의 불순물이 니켈 정석분 중에 도입되기 어려워진다. 따라서, 몰비를 0.1 이상으로 함으로써, 반응액에 포함되는 약제에 기인하는 불순물의 니켈 정석분 중에서의 함유량을 낮추고, 니켈 입자의 결정자 직경을 크게 하고, 또한 그 입자 표면의 평활성을 높이는 것이 가능해진다. 한편, 몰비가 1.2를 초과해도, 니켈 분말을 구성하는 입자의 결정자 직경이나 입자 표면의 평활성을 개선하는 효과에 큰 차이는 발생하지 않고, 반대로 착화 작용이 너무 강해지는 것에 기인하여, 니켈 입자 생성 과정에서 연결 입자를 형성하기 쉬워지거나, 착화제의 증량에 의해 약제 비용이 증가하여 경제적으로 불리해지거나 하기 때문에, 상한값을 초과하는 양의 착화제를 첨가하는 것은 바람직하지 않다.

[0112] (2-1-4) 알칼리 금속 수산화물

[0113] 환원제로서의 히드라진의 기능(환원력)은, 특히 알칼리성 용액 중에서 높아지는 점에서, 환원제 용액 또는 니켈염 용액과 환원제 용액의 혼합액에, pH 조정제로서의 알칼리 금속 수산화물이 첨가된다. pH 조정제로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 입수의 용이성이나 가격의 면에서, 알칼리 금속 수산화물이 사용되고 있다. 구체적으로는 알칼리 금속 수산화물로서는, 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0114] 알칼리 금속 수산화물의 배합량은, 히드라진의 환원력이 충분히 높아져 정석 반응 속도가 커지도록, 반응액의 pH가 반응 온도에서 9.5 이상, 바람직하게는 10.0 이상, 더욱 바람직하게는 10.5 이상이 되도록 조제되는 것이 바람직하다. 또한, 반응액의 pH는, 예를 들어 25℃와 80℃ 정도에 있어서의 값을 비교하면, 고온인 80℃의 쪽이 작아지기 때문에, 이 온도에 의한 pH의 변동을 고려한 후에, 알칼리 금속 수산화물의 배합량을 결정하는 것이 바람직하다.

[0115] (2-1-5) 정석 수순

[0116] 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법에 있어서의 정석 공정은 이하의 수순으로 실시할 수 있다.

[0117] 먼저, 정석 공정의 제1 실시 형태는, 도 2에 도시한 바와 같이, 니켈염 용액과 히드라진을 포함하는 환원제 용액에 pH 조정제로서의 알칼리 금속 수산화물이 첨가된 혼합 환원제 용액을 혼합시켜 반응액을 제작한 후에, 히드라진을 반응액 중에 복수회로 나누어서 추가 투입하거나, 또는 히드라진을 연속적으로 적하하여 추가 투입하는 방법이다.

[0118] 한편, 정석 공정의 제2 실시 형태는, 도 3에 도시한 바와 같이, 니켈염 용액과 히드라진을 포함하는 환원제 용액(pH 조정제로서의 알칼리 금속 수산화물은 포함되어 있지 않음)을 혼합하고, 이어서 pH 조정제로서의 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 알칼리 금속 수산화물 용액을 혼합시켜 반응액을 제작한 후에, 히드라진을 반응액 중에 복수회로 나누어서 추가 투입하거나, 또는 히드라진을 연속적으로 적하하여 추가 투입하는 방법이다.

[0119] 그런데, 정석 공정의 제2 실시 형태에서는, 니켈염과 핵제(니켈보다도 귀한 금속의 금속염)를 포함하는 니켈염 용액에, pH 조정제로서의 알칼리 금속 수산화물을 포함하지 않는 환원제 용액을 미리 혼합하여, 핵제의 니켈보다도 귀한 금속을 포함한 니켈 히드라진 착체 입자의 슬러리액을 얻은 후, 이 슬러리액을 pH 조정제로서의 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 알칼리 금속 수산화물 용액을 혼합하여 반응액을 제작하고 있다. 또한, 니켈염 용액과 히드라진을 포함하는 환원제 용액을 혼합한 후의 유지 시간은, 니켈 히드라진 착체 입자가 형성되면 충

분하고, 2분 정도 이상이면 된다.

- [0120] 이 방법에서는, 니켈염, 핵제 및 환원제의 히드라진이 균일하게 혼합된 상태에서, 알칼리 금속 수산화물과의 혼합에 의해, 반응액의 액성을 고알칼리(높은 pH)로 하여 히드라진의 환원력을 높여 반응액 중에서 핵 발생시키기 때문에, 많은 초기핵수를 균일하게 형성할 수 있어, 니켈 정석분(니켈 분말)의 미세화와 입도 분포의 협소화에 유효한 방법이다.
- [0121] (2-1-6) 히드라진의 분할 투입
- [0122] 본 발명에서는, 정석 공정에서 소요량의 히드라진의 전량을 환원제 용액에 일괄 투입하는 것이 아니라, 히드라진을 복수회로 나누어서 반응액에 투입하는 히드라진의 분할 투입이 행해진다. 즉, 상술한 히드라진의 소요량 중 일부의 히드라진을, 초기 히드라진으로서 환원제용 액에 미리 배합함으로써, 반응액에 투입하고 있다. 그리고, 소요량의 히드라진의 전량으로부터 초기 히드라진의 양을 제외한 나머지의 히드라진을, 추가 히드라진으로서 (a) 복수회로 나누어서 반응액 중에 추가 투입시키거나, 또는 (b) 반응액 중에 연속적으로 적하하여 추가 투입시킴으로써, 습식법에 의해 얻어지는 니켈 분말의 고결정화를 실현하는 점에 특징이 있다.
- [0123] 본 발명에 있어서는, 환원제 용액 중의 히드라진량(초기 히드라진량)은 니켈에 대한 몰비로 나타내면 0.05 내지 1.0의 범위이다. 초기 히드라진량은 바람직하게는 0.2 내지 0.7의 범위이며, 보다 바람직하게는 0.35 내지 0.6의 범위이다.
- [0124] 초기 히드라진량이 하한 미만, 즉 초기 히드라진량의 니켈에 대한 몰비가 0.05 미만에서는, 환원력이 너무 작기 때문에, 반응액 중의 초기핵 발생을 제어할 수 없어, 입경 제어가 곤란해지고, 원하는 평균 입경이 안정적으로 얻어지지 않아, 입도 분포가 매우 넓어지기 때문에, 그 환원제로서의 첨가 효과가 얻어지지 않게 된다. 한편, 초기 히드라진량이 상한을 초과하는, 즉 초기 히드라진량의 니켈에 대한 몰비가 1.0을 초과해버리면, 니켈 분말의 정석 시에 히드라진을 추가 투입하는 것에 의한 니켈 분말의 고결정화의 효과가 충분히 얻어지지 않게 된다.
- [0125] 한편, 추가 투입되는 히드라진의 총량(추가 히드라진량)은 니켈에 대한 몰비로 나타내면 1.0 내지 3.2의 범위이다. 추가 히드라진량은 바람직하게는 1.5 내지 2.5의 범위이며, 보다 바람직하게는 1.6 내지 2.3의 범위이다.
- [0126] 추가 히드라진량이 하한 미만, 즉 추가 히드라진량의 니켈에 대한 몰비가 1.0 미만에서는, 초기 히드라진량에 따라서 다르지만, 반응액 중의 니켈이 전량 환원되지 않을 가능성이 있다. 한편, 추가 히드라진량이 상한을 초과하는, 즉 추가 히드라진량의 니켈에 대한 몰비가 3.2를 초과해버리면, 더 한층의 효과는 얻어지지 않고, 과잉의 히드라진을 사용함으로써 경제적으로 불리해질 뿐이다.
- [0127] 또한, 정석 공정에 투입되는 히드라진의 총량(초기 히드라진량과 추가 히드라진량의 합계)은 니켈에 대한 몰비로 나타내면 2.0 내지 3.25의 범위가 좋다. 히드라진의 총량이 하한 미만, 즉 2.0 미만에서는, 반응액 중의 니켈이 전량 환원되지 않을 가능성이 있다. 한편, 히드라진의 총량이 상한을 초과하는, 즉 3.25를 초과해버리면, 더 한층의 효과는 얻어지지 않고, 과잉의 히드라진을 사용함으로써 경제적으로 불리해질 뿐이다.
- [0128] 추가 히드라진을 복수회로 나누어서 반응액 중에 추가 투입하는 경우에는, 그 횟수로서 2회 이상의 임의의 횟수를 채용할 수 있지만, 1회당 히드라진 투입량을 적게 하여 투입 횟수를 많게 한 쪽이, 반응액 중의 히드라진 농도를 낮게 유지할 수 있고, 니켈 분말의 고결정화가 보다 용이해지기 때문에 바람직하다. 추가 히드라진의 복수회의 추가 투입을 자동화한 시스템에서 행하는 경우에는, 수회 내지 수십회로 분할 가능하고, 투입 횟수를 많게 할수록 추가 투입의 효과는 높아진다. 단, 복수회의 추가 투입을 수동으로 행하는 경우에도, 조작의 번잡함을 고려하여 분할 횟수를 3회 내지 5회 정도로 한 경우에도, 니켈 분말의 고결정화의 효과는 충분히 얻어진다.
- [0129] 한편, 추가 히드라진을 반응액 중에 연속적으로 적하하여 추가 투입하는 경우에는, 추가 히드라진의 적하 속도를, 니켈에 대한 몰비로 0.8/h 내지 9.6/h로 하는 것이 바람직하고, 1.0/h 내지 7.5/h로 하는 것이 보다 바람직하다. 적하 속도가 니켈에 대한 몰비로 0.8/h 미만에서는, 정석 반응의 진행이 느려져, 생산성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 적하 속도가 니켈에 대한 몰비로 9.6/h를 초과하면, 추가 히드라진의 공급 속도가 정석 반응에서의 히드라진의 소비 속도보다도 커져서, 잉여의 히드라진에 의한 반응액 중의 히드라진 농도의 상승이 발생하여, 고결정화의 효과를 얻기 어려워진다.
- [0130] (2-1-7) 각종 용액의 혼합
- [0131] 니켈염 용액, 히드라진을 포함하는 환원제 용액, pH 조정제로서의 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 알칼리 금속 수산화물 용액, 히드라진과 함께 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 혼합 환원제 용액, 반응액 등의 각종 용액의 혼합 시에는, 이들 각종 용액을 교반하는 것이 바람직하다. 이 교반에 의해, 정석 반응을 균일화할 수 있

어, 입도 분포가 좁은 니켈 정석분(니켈 분말)을 얻을 수 있다. 교반 방법은 공지된 방법을 사용할 수 있고, 제어성이나 설비 제작 비용의 면에서 교반 블레이드를 사용하는 것이 바람직하다. 교반 블레이드로서는, 패들 블레이드, 터빈 블레이드, 맥스 블렌드 블레이드, 폴존 블레이드 등의 시판되고 있는 제품을 사용할 수 있고, 정석조 내에 방해판이나 방해 막대 등을 설치하여, 교반 혼합성을 높이는 등의 조치를 강구할 수도 있다.

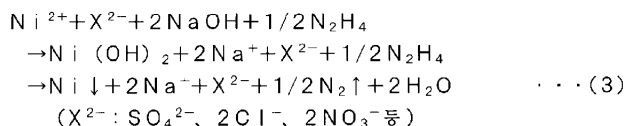
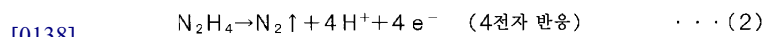
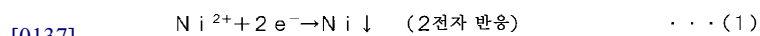
[0132] 본 발명에 있어서의 정석 공정에서의 제1 실시 형태에 있어서, 니켈염 용액과 환원제와 pH 조정제의 혼합 환원제 용액의 혼합에 소요되는 시간(혼합 시간), 및 정석 공정의 제2 실시 형태에 있어서, 니켈염 용액과 환원제 용액의 혼합 후의 니켈 히드라진 착체 입자의 슬러리액과 알칼리 금속 수산화물 용액의 혼합에 소요되는 시간(혼합 시간)은 모두 바람직하게는 2분 이내, 보다 바람직하게는 1분 이내, 더욱 바람직하게는 30초 이내이다. 혼합 시간이 2분을 초과하면, 혼합 시간의 범위 내에서 수산화 니켈 입자나 니켈 히드라진 착체 입자나 초기핵 발생의 균일성이 저해되어, 니켈 분말의 미세화가 곤란해지거나, 입도 분포가 너무 넓어지거나 할 가능성이 있기 때문이다.

[0133] (2-1-8) 정석 반응

[0134] 본 발명에 있어서의 정석 공정에서는, 반응액 중에서 히드라진의 환원 반응에 의해 니켈이 석출됨으로써 니켈 정석분(니켈 분말)이 얻어진다.

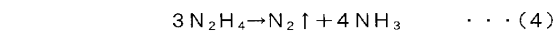
[0135] 니켈(Ni)의 반응은 식 (1)의 2 전자 반응, 히드라진(N_2H_4)의 반응은 식 (2)의 4 전자 반응이며, 예를 들어 니켈 염으로서 염화니켈, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화나트륨을 사용한 경우에는, 환원 반응 전체는, 식 (3)과 같이 니켈염($NiSO_4$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ 등)과 수산화나트륨의 중화 반응에서 발생한 수산화니켈($Ni(OH)_2$)이 히드라진으로 환원되는 반응으로 표시되고, 화학 양론적으로는 이론값으로서 니켈 1몰에 대하여, 히드라진 0.5몰이 필요하다.

[0136] 여기서, 식 (2)의 히드라진의 환원 반응으로부터, 히드라진은 알칼리성이 강할수록 그 환원력이 커지는 것으로 이해된다. 알칼리 금속 수산화물은 알칼리성을 높이는 pH 조정제로서 사용되고 있으며, 히드라진의 환원 반응을 촉진시키는 작용을 담당하고 있다.



[0139]

[0140] 또한, 정석 공정에서는, 니켈 정석분의 활성 표면이 촉매가 되어, 식 (4)로 표시되는, 암모니아의 부생을 수반하는 히드라진의 자기 분해 반응이 촉진되고, 환원제로서의 히드라진이 환원 이외에도 소비된다.



[0142]

[0142] 이상과 같이, 정석 공정의 정석 반응은 히드라진에 의한 환원 반응과 히드라진의 자기 분해 반응으로 나타난다.

[0143] (2-1-9) 정석 조건(반응 개시 온도)

[0144] 정석 공정에서, 반응액을 제작하고, 정석 반응이 개시되는 시점의 반응액 온도, 즉 반응 개시 온도는 60℃ 내지 95℃로 하는 것이 바람직하고, 70℃ 내지 90℃로 하는 것이 보다 바람직하다. 반응액을 제작한 직후, 즉 니켈염 용액과 초기 히드라진과 알칼리 금속 수산화물이 혼합한 직후부터, 정석 반응이 개시되기 때문에, 상기 반응 개시 온도는 제작된 시점의 반응액, 즉 수용성 니켈염과, 니켈보다도 귀한 금속의 금속염과, 히드라진과, 알칼리 금속 수산화물을 포함하는 용액의 온도로 생각할 수 있다. 반응 개시 온도는 높을수록 환원 반응 속도를 크게 할 수 있지만, 95℃를 초과하여 높아지면, 니켈 정석분의 입경 제어가 곤란해지거나, 정석 반응 속도를 제어할 수 없어 반응액이 반응 용기로부터 흘러 넘치거나 하는 등의 문제를 야기할 가능성이 있다. 또한, 반응 개시 온도가 60℃ 미만까지 낮아지면, 환원 반응 속도가 작아지고, 정석 공정에 소요되는 시간이 길어져서, 생산성이 저하된다. 이상의 이유로부터, 반응 개시 온도를 60℃ 내지 95℃의 온도 범위로 하면, 높은 생산성을 유

지하면서, 입경 제어가 용이한 고성능의 니켈 정석분(니켈 분말)을 제조할 수 있다.

[0145] (2-1-10) 니켈 정석분의 회수

[0146] 정석 공정에서 얻어진 니켈 정석분을 포함하는 니켈 정석분 슬러리로부터, 공지된 수순, 예를 들어 세정, 고액 분리, 건조의 수순을 거침으로써, 니켈 정석분만이 분리된다. 또한, 필요에 따라서, 이 공정에 앞서 니켈 정석분 슬러리에 수용성 황 화합물인 황 코팅제를 가함으로써, 황으로 표면 수식된 니켈 정석분을 얻을 수도 있다.

[0147] 또한, 본 발명의 니켈 분말의 제조 방법에서는, 필요에 따라서 정석 공정에서 얻어진 니켈 정석분에, 해쇄 처리 공정(후처리 공정)을 추가적으로 실시하여, 정석 공정의 니켈 입자 생성 과정에서 주로 니켈 입자의 연결로 발생한 조대 입자(연결 입자)의 저감을 도모하는 것이 바람직하다.

[0148] 니켈 정석분을 니켈 정석분 슬러리로부터 분리하기 위해서는, 덴버 여과기, 필터 프레스, 원심 분리기, 디캔터 등의 공지된 수단으로 고액 분리함과 함께, 도전율이 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하인 순수나 초순수 등의 고순도의 물로 충분히 세정한다. 여기서, 충분한 세정이란, 예를 들어 도전율이 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 정도인 순수를 사용한 경우, 니켈 정석분을 여과 세정하여 여과 분별할 때에 얻어진 여과액의 도전율이 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하가 되는 정도까지의 세정을 의미한다. 이와 같이, 고액 분리 및 세정된 후, 대기 건조기, 열풍 건조기, 불활성 가스 분위기 건조기, 진공 건조기 등의 범용의 건조 장치를 사용하여, 50°C 내지 200°C 의 범위, 바람직하게는 80°C 내지 150°C 의 범위로 건조시킴으로써, 니켈 정석분이 얻어진다.

[0149] 또한, 필요에 따라서 니켈 정석분 슬러리에 티오말산($\text{HOOCCH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{COOH}$), L-시스테인($\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$), 티오글리세롤($\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$), 디티오디글리콜산($\text{HOOCCH}_2\text{S}-\text{SCH}_2\text{COOH}$) 등의 머캡토기(-SH), 디설파이드기(-S-S-) 중 어느 것을 포함하는 수용성 황 화합물인 황 코팅제를 첨가함으로써, 황으로 표면 처리된 니켈 정석분을 얻을 수 있다.

[0150] (2-2) 해쇄 공정(후처리 공정)

[0151] 전술한 바와 같이, 정석 공정에서 얻어진 니켈 정석분은, 그대로 최종 제품의 니켈 분말로서 사용하는 것도 가능하지만, 도 1에 도시한 바와 같이, 필요에 따라서 해쇄 처리를 실시함으로써, 니켈이 석출되는 과정에서 형성된 조대 입자나 연결 입자 등의 저감을 도모하는 것이 보다 바람직하다. 해쇄 처리로서는, 스파이럴 제트 해쇄 처리, 카운터 제트 밀 해쇄 처리 등의 건식 해쇄 방법이나, 고압 유체 충돌 해쇄 처리 등의 습식 해쇄 방법, 기타 범용의 해쇄 방법을 적용하는 것이 가능하다.

[0152] (3) 내부 전극 페이스트

[0153] 본 발명의 내부 전극 페이스트는 니켈 분말과 유기 용제를 포함하며, 또한 해당 니켈 분말이 본 발명의 니켈 분말에 의해 구성되어 있는 것을 특징으로 한다. 유기 용제로서는 α -테르피네올 등이 사용된다. 또한, 바인더 수지 등의 유기 바인더를 더 포함할 수 있고, 유기 바인더로서는 에틸셀룰로오스 수지 등이 사용된다.

[0154] 본 발명의 내부 전극 페이스트는 전자 부품에 있어서의 내부 전극층의 형성에 사용된다. 본 발명의 내부 전극 페이스트를 사용함으로써, 전자 부품에 있어서의 내부 전극의 연속성(전극 연속성)을 높게 할 수 있으며, 또한 쇼트 불량 발생을 방지할 수 있다. 내부 전극 페이스트에 있어서의 니켈 분말의 비율은, 40질량% 이상 70질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0155] (4) 전자 부품

[0156] 본 발명의 전자 부품은 적어도 내부 전극을 구비하며, 해당 내부 전극이 본 발명의 내부 전극 페이스트를 사용하여 형성된 후막 도체에 의해 구성되어 있는 것을 특징으로 한다. 본 발명이 적용되는 전자 부품으로서, 적층 세라믹 콘덴서(MLCC), 인덕터, 압전 부품, 서미스터 등을 들 수 있다. 이하, 본 발명의 전자 부품에 대해서, 적층 세라믹 콘덴서를 예로 들어 설명한다.

[0157] 적층 세라믹 콘덴서는 적층체와, 적층체의 단부면에 설치된 외부 전극을 구비한다. 도 4는, 본 발명이 적용되는 적층 세라믹 콘덴서의 일례를 모식적으로 나타내는 사시도이다. 적층 세라믹 콘덴서(1)는, 적층체(10)의 단부면에 외부 전극(100)을 설치함으로써 구성된다. 또한, 적층체(10)의 길이 방향, 폭 방향 및 적층 방향은, 각각 양쪽 화살표 L, W, T로 표시된다. 도 5는, 도 4에 나타내는 적층 세라믹 콘덴서의 길이(L) 방향, 높이(T) 방향을 포함하는 LT 단면도이며, 적층체(10)는 적층된 복수의 유전체층(20)과 복수의 내부 전극층(30)을 포함하고, 적층 방향(높이(T)) 방향으로 서로 마주보는 제1 주면(11) 및 제2 주면(12)과, 적층 방향에 직교하는 폭(W) 방향으로 서로 마주보는 제1 측면(13) 및 제2 측면(14)과, 적층 방향 및 폭 방향에 직교하는 길이(L) 방향

으로 서로 마주보는 제1 단부면(15) 및 제2 단부면(16)을 포함한다. 적층체(10)는, 적층체(10)의 3면이 교차하는 부분인 코너부, 및 적층체(10)에 2면이 교차하는 부분인 능선부에서, 라운딩 처리되어 있는 것이 바람직하다.

[0158] 도 5의 LT 단면도에 나타내는 바와 같이, 적층체(10)는 적층된 복수의 유전체층(20)과 복수의 내부 전극층(30)을 가지고, 복수의 내부 전극층(30)은 적어도 적층체(10)의 제1 단부면(15)에 노출되며, 제1 단부면(15)에 설치된 외부 전극(100)과 접속하는 복수의 제1 내부 전극층(35)과, 적어도 적층체(10)의 제2 단부면(16)에 노출되며, 제2 단부면(16)에 설치된 외부 전극(100)과 접속하는 복수의 제2 내부 전극층(36)을 구비한다.

[0159] 복수의 유전체층(20)의 평균 두께는, 0.1 μ m 내지 5.0 μ m에 있는 것이 바람직하다. 각각의 유전체층의 재료로서는, 티타늄산바륨(BaTiO_3), 티타늄산칼슘(CaTiO_3), 티타늄산스트론튬(SrTiO_3), 지르콘산칼슘(CaZrO_3) 등을 각각 주성분으로 하는 세라믹 재료를 들 수 있다. 또한, 각각의 유전체층(20)은 망간(Mn) 화합물, 철(Fe) 화합물, 크롬(Cr) 화합물, 코발트(Co) 화합물, 니켈(Ni) 화합물 등의 주성분보다도 함유량이 적은 부성분을 주성분에 첨가한 재료를 사용할 수도 있다.

[0160] 또한, 적층된 복수의 유전체층(20)과 복수의 내부 전극층(30)의 외측에, 유전체층(20)만이 적층되어 이루어지는 외층부(40)를 설치할 수도 있다. 외층부(40)는 내부 전극층(30)에 대하여 적층체(10)의 높이 방향의 양쪽 주면측에 위치하고, 각각의 주면과 가장 주면에 가까운 내부 전극층(30) 사이에 위치하는 유전체층이다. 이들 외층부(40)에 끼워진, 내부 전극층(30)이 존재하는 영역을 내층부라고 할 수 있다. 외층부(40)의 두께는 5 μ m 내지 30 μ m인 것이 바람직하다.

[0161] 적층체(10)에 적층되는 유전체층의 매수는 20매 내지 1500매인 것이 바람직하다. 이 매수에는 외층부(40)가 되는 유전체층의 매수도 포함된다.

[0162] 적층체(10)의 치수는, 길이(L) 방향에 따른 길이는 80 μ m 내지 3200 μ m, 폭(W) 방향에 따른 길이는 80 μ m 내지 2600 μ m, 적층 방향(높이(T) 방향)에 따른 길이는 80 μ m 내지 2600 μ m인 것이 바람직하다.

[0163] 제1 내부 전극층(35)은, 유전체층(20)을 사이에 두고 제2 내부 전극층(36)과 대향하는 대향부와, 대향부로부터 제1 단부면(15)으로 인출되어 제1 단부면(15)에 노출되는 인출부를 갖는다. 제2 내부 전극층(36)은, 유전체층(20)을 사이에 두고 제1 내부 전극층(35)의 대향부와 대향하는 대향부와, 대향부로부터 제2 단부면(16)으로 인출되어 제2 단부면(16)에 노출되는 인출부를 갖는다. 각각의 내부 전극층(30)은 적층 방향으로부터 평면에서 보아 대략 직사각형상이다. 각각의 대향부에서는 내부 전극층이 유전체층을 통해 대향함으로써 콘덴서가 형성된다.

[0164] 도 5에 도시한 바와 같이 대향부와 단부면 사이에 위치하고, 제1 내부 전극층 및 제2 내부 전극층 중 어느 한쪽의 인출부를 포함하는 부분을 적층체의 L갭으로 한다. 적층체의 L갭의 길이 방향의 길이(L_{Gap})는 5 μ m 내지 30 μ m인 것이 바람직하다.

[0165] 외부 전극(100)은 적층체(10)의 단부면(제1 단부면(15), 제2 단부면(16))에 설치되어 있고, 또한 제1 주면(11), 제2 주면(12), 제1 측면(13) 및 제2 측면(14) 각각의 일부로 연장되어, 각각의 면의 일부를 피복하고 있다. 그리고, 외부 전극(100)은 제1 단부면(15)에서 제1 내부 전극층(35)과, 제2 단부면(16)에서 제2 내부 전극층(36)과 접속되어 있다.

[0166] 외부 전극(100)은, 도 5에 도시한 바와 같이, 하지층(60)과 하지층(60) 상에 배치된 도금층(61)을 갖는다. 하지층(60)의 두께 중 가장 두꺼운 부분의 두께는, 5 μ m 내지 300 μ m인 것이 바람직하다. 또한, 복수의 하지층(60)을 설치할 수도 있다.

[0167] 도 5에 나타내는 하지층(60)은 유리와 금속을 포함하는 소부(燒付)층이며, 소부층을 구성하는 유리는, 실리콘 등의 원소를 포함한다. 또한, 소부층을 구성하는 금속은, 구리, 니켈, 은, 팔라듐, 은-팔라듐 합금 및 금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 소부층은 유리 및 금속을 포함하는 도전성 페이스트를 적층체에 도포하여 소부한 것이며, 내부 전극의 소성과 동시에 형성되거나, 또는 내부 전극을 소성한 후에 개별의 소부 공정에 의해 형성된다.

[0168] 하지층(60)은 소부층에 한정되는 것은 아니며, 수지층 또는 박막층에 의해 구성할 수도 있다. 하지층(60)이 수지층인 경우, 수지층은 도전성 입자와 열경화성 수지를 포함하는 수지층인 것이 바람직하다. 수지층은 적층체 상에 직접 형성하는 것이 가능하다.

- [0169] 하지층(60)이 박막층인 경우, 박막층은 스퍼터법, 증착법 등의 박막 형성법에 의해 형성되고, 금속 입자가 퇴적된 층이며, 그 두께가 $1\mu\text{m}$ 이하의 층인 것이 바람직하다.
- [0170] 도금층(61)으로서는, 구리, 니켈, 주석, 은, 팔라듐, 은-팔라듐 합금 및 금으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 도금층은 복수층이어도 된다. 바람직하게는 니켈 도금층, 주석 도금층의 2층 구조이다. 니켈 도금층은, 하지층이 전자 부품을 실장할 때의 땀납에 의해 침식되는 것을 방지할 수 있고, 주석 도금층은 전자 부품을 실장할 때의 땀납 습윤성을 향상시켜, 전자 부품의 실장을 용이하게 할 수 있다. 도금층 1층당 두께는 $5\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0171] 외부 전극은 하지층을 갖지 않아도 되고, 내부 전극층과 직접 접촉되는 도금층을 적층체 상에 직접 형성함으로써도 형성할 수 있다. 이 경우, 전처리로서 적층체 상에 촉매를 설치하여, 이 촉매 상에 도금층을 형성할 수도 있다. 이 경우, 도금층은 제1 도금층과, 제1 도금층 상에 설치된 제2 도금층을 포함하는 것이 바람직하다. 제1 도금층 및 제2 도금층은, 구리, 니켈, 주석, 납, 금, 은, 팔라듐, 비스무트 및 아연으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속 또는 당해 금속을 포함하는 합금의 도금을 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명의 전자 부품은 내부 전극층을 구성하는 금속으로서 니켈을 사용하고 있으므로, 제1 도금층으로서는, 니켈과 접합성이 양호한 구리를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 제2 도금층으로서는, 땀납 습윤성이 양호한 주석이나 금을 사용하는 것이 바람직하다. 그 밖에, 제1 도금층으로서는, 땀납 배리어 성능을 갖는 니켈을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0172] 이와 같이, 도금층은 단일의 도금층에 의해 구성될 수도 있고, 제2 도금층을 최외층으로서 제1 도금층 상에 형성할 수도 있고, 나아가 제2 도금층 상에 다른 도금층을 설치할 수도 있다. 모든 경우에, 도금층 1층당 두께는 $1\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 또한, 도금층에는 유리가 포함되지 않는 것이 바람직하다. 도금층의 단위 체적당 금속 비율은 99체적% 이상인 것이 바람직하다. 도금층은 그 두께 방향을 따라서 입자 성장한 것이며, 주상인 것이 바람직하다.
- [0173] 본 발명의 적층 세라믹 콘덴서에 있어서 내부 전극층(30)(제1 내부 전극층(35) 및 제2 내부 전극층(36))은, 본 발명의 니켈 분말을 포함하는, 본 발명의 내부 전극 페이스트를 사용하여 형성된 후막 도체에 의해 구성된다. 즉, 내부 전극층(30)은 모두 니켈을 포함하는 층이다. 내부 전극층(30)은 니켈 외에도, 다른 종류의 금속이나, 유전체층에 포함되는 세라믹과 동일한 조성계의 유전체 입자를 포함할 수 있다.
- [0174] 적층체(10)에 적층되는 내부 전극층(30)의 매수는 2매 내지 1000매인 것이 바람직하다. 또한, 복수의 내부 전극층(30)의 평균 두께는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $3\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0175] 또한, 본 발명의 전자 부품은 기판에 내장되는 전자 부품으로서 사용할 수 있고, 또한 기판의 표면에 실장되는 전자 부품으로서도 사용할 수 있다.
- [0176] **실시예**
- [0177] 이하, 본 발명에 대해서 실시예를 사용하여 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되지 않는다.
- [0178] <평가 방법>
- [0179] 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 니켈 분말에 대해서 이하의 방법에 의해, 불순물 함유량(질소(N), 나트륨(Na)), 황 함유량, 결정자 직경, 평균 입경(Mn), 입경의 CV값 및 열 기계 분석(TMA)의 측정을 행하였다.
- [0180] (질소, 나트륨 및 황의 함유량)
- [0181] 얻어진 니켈 분말에 대해서, 환원제인 히드라진 기인으로 생각되는 불순물의 질소, 수산화나트륨 기인인 불순물의 나트륨, 및 황의 함유량을, 질소는 불활성 가스 용융법에 의한 질소 분석 장치(LECO Corporation제, TC436), 나트륨은 원자 흡광 분석 장치(가부시킴가이샤 히타치 하이테크 사이언스제, Z-5310), 황은 연소법에 의한 황 분석 장치(LECO Corporation사제, CS600)를 사용하여 측정하였다.
- [0182] (결정자 직경)
- [0183] 얻어진 니켈 분말에 대해서, X선 회절 장치(스펙트리스 가부시킴가이샤제, X'Pert Pro)에 의해 얻어진 회절 패턴으로부터, 공지된 방법인 Wilson법을 사용하여 산출하였다.
- [0184] (평균 입경 및 입경의 CV값)

- [0185] 얻어진 니켈 분말에 대해서, 주사형 전자 현미경(SEM: JEOL Ltd. 제, JSM-7100F)을 사용하여 관찰(배율: 5000 내지 80000배)하고, 관찰상(SEM상)의 화상 해석의 결과로부터, 수 평균으로 구해진 평균 입경(Mn)과 그의 표준 편차(σ)를 산출하고, 평균 입경의 표준 편차를 평균 입경으로 나눈 값(%)인 CV값[평균 입경의 표준 편차(σ)/평균 입경(Mn)) $\times 100$]을 얻었다.
- [0186] (열 기계 분석(TMA) 측정)
- [0187] 얻어진 니켈 분말을 약 0.3g 칭량하여, 내경 5mm의 원기둥상 구멍을 갖는 금형 내에 충전시키고, 프레스기로 100MPa가 되게 하중을 가하여, 직경 5mm, 높이 3mm 내지 4mm의 펠릿으로 성형하였다. 이 펠릿을 열 기계 분석(TMA) 장치(BRUKER Corporation제, TMA4000SA)를 사용하여, 가열 시의 열수축 거동을 측정하였다. 측정 조건은, 펠릿에 걸리는 하중을 10mN으로 하고, 질소 가스를 1000ml/min으로 연속적으로 흐르게 하는 불활성 분위기 중에서, 25℃에서부터 1200℃까지 10℃/min의 승온 속도로 하였다.
- [0188] TMA 측정에서 얻어진 상기 펠릿의 열수축 거동으로부터, 최대 수축 온도(25℃에서부터 1200℃까지 가열하였을 때의, 25℃에서의 펠릿 두께를 기준으로 하여, 열수축률이 최대가 되는 온도), 최대 수축률(25℃에서의 펠릿 두께를 기준으로 한 최대 수축 온도에서의 열수축률의 최대값), 및 고온 팽창률(최대 수축 온도 이상 1200℃ 이하의 온도 범위에서의, 25℃에서의 펠릿 두께를 기준으로 한 최대 수축 시의 펠릿으로부터의 해당 펠릿의 최대 팽창량)을 각각 구하였다.
- [0189] (전극 피복률(전극 연속성))
- [0190] 세라믹 원료로서의 티타늄산바륨 분말에, 폴리비닐부티랄계 바인더 수지, 가소제 및 유기 용제로서의 에탄올을 첨가하고, 볼 밀에 의해 습식 혼합하여 세라믹 슬러리를 제작하고, 얻어진 세라믹 슬러리를 립 방식에 의해 시트 성형함으로써 유전체 그린 시트를 얻어, 해당 유전체 그린 시트 상에 얻어진 니켈 분말을 함유하는 내부 전극 페이스트를 스크린 인쇄함으로써, 후막 도체를 구비하는 유전체 시트를 얻고, 후막 도체의 인출되는 측이 엇갈리게 되도록, 유전체 시트를 적층하여 적층 시트를 얻으며, 해당 적층 시트를 가압 성형하고, 다이싱에 의해 분할하여 칩을 얻어, 해당 칩을 질소 분위기 중에서 가열하여 바인더 수지를 제거(탈바인더 처리)한 후, 수소, 질소 및 수증기 가스를 포함하는 환원성 분위기 중에서 소성시키고, 소결된 적층체를 얻어, 이 적층체를 전극 피복물의 측정에 제공하였다.
- [0191] 얻어진 적층체의 내부 전극층의 전극 피복률은, 시료 5개씩에 대해서, 소성 후의 적층체를 적층 방향의 중앙부에서 절단하고, 절단면을 광학 현미경으로 관찰하여 화상 해석을 행하고, 내부 전극층의 이론 면적에 대한 실측 면적의 면적 비율을 산출하고, 그 평균값을 구하여 전극 피복률로 하였다. 전극 피복률이 80% 이상인 경우, 전극 연속성이 양호(○)인 것으로, 전극 피복률이 80% 미만인 경우, 전극 연속성이 불량(×)인 것으로 판정하였다.
- [0192] 또한, 실시예 및 비교예에 있어서, 각각의 시약에 대해서는, 특별히 기재되지 않는 한, 와코 준야쿠 고교 가부시키가이샤제의 시약을 사용하였다.
- [0193] (실시예 1)
- [0194] [니켈염 용액의 조제]
- [0195] 니켈염으로서 황산니켈6수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 262.85) 448g, 니켈보다도 귀한 금속의 금속염으로서 황산구리5수화물($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 분자량: 249.7) 1.97mg, 및 염화팔라듐(II)암모늄(별명: 테트라클로로팔라듐(II)산암모늄)($(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, 분자량: 284.31) 0.134mg, 착화제로서 시트르산3나트륨2수화물($\text{Na}_3(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 분자량: 294.1) 228g을, 순수 1150mL에 용해시켜, 주성분으로서의 니켈염과, 니켈보다 귀한 금속의 금속염인 핵제와, 착화제를 함유하는 수용액인 니켈염 용액을 조제하였다.
- [0196] 여기서, 니켈염 용액에 있어서 구리(Cu)와 팔라듐(Pd)의 함유량은, 니켈(Ni)에 대하여 각각 5.0질량ppm, 0.5질량ppm(각각 4.63몰ppm, 0.28몰ppm)이며, 시트르산3나트륨의 니켈에 대한 몰비는 0.45였다.
- [0197] [혼합 환원제 용액의 조제]
- [0198] 환원제로서, 피라졸 등의 유기 불순물을 제거하여 정제한 60% 포수 히드라진($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 분자량: 50.06) 69g, pH 조정제인 알칼리 금속 수산화물로서, 수산화나트륨(NaOH , 분자량: 40.0) 184g, 분산제로서 트리에탄올아민($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$, 분자량: 149.19) 6g을, 순수 1250mL에 용해시켜, 히드라진에 첨가하여, 수산화나트륨과, 알칸올아

민 화합물을 함유하는 수용액인 혼합 환원제 용액을 조제하였다.

[0199] 여기서, 혼합 환원제 용액에 포함되는 히드라진량(초기 히드라진량)의 니켈에 대한 몰비는 0.49였다.

[0200] [정석 공정]

[0201] 니켈염 용액과 혼합 환원제 용액을 각각 액온 85℃로 되도록 가열한 후, 2액을 교반 혼합하여 반응액으로 하고, 정석 반응을 개시하였다. 각각의 액온이 85℃인 니켈염 용액과 혼합 환원제 용액의 교반 혼합 시의 발열에 의해, 반응액의 온도는 88℃로 상승하였기 때문에, 반응 개시 온도는 88℃였다. 반응 개시(2액의 교반 혼합)로부터 2분 내지 3분 정도 행하면, 핵제의 작용에 의한 핵 발생에 수반하여 반응액이 변색(황녹색→회색)되지만, 추가로 교반을 계속하면서, 반응 개시의 10분 후부터 추가의 히드라진으로서 정제한 60% 포수 히드라진(추가 히드라진)을 312g, 4.6g/min의 속도로 반응액에 68분간 적하하여 환원 반응을 행하고, 니켈 정석분을 얻었다. 환원 반응이 종료된 반응액의 상청액은 투명하고, 반응액 중의 니켈 성분은 모두 금속 니켈로 환원되어 있음을 확인하였다.

[0202] 여기서, 추가 히드라진량의 니켈에 대한 몰비는 2.19이며, 추가 히드라진의 적하 속도를 니켈에 대한 몰비로 나타내면 1.94/h였다. 또한, 정석 공정에서 투입된 히드라진의 총량(초기 히드라진량과 추가 히드라진량의 합계)의 니켈에 대한 몰비는 2.68이었다.

[0203] 정석 공정에서 사용한 각각의 약제와 정석 조건을, 표 1에 통합하여 나타낸다.

[0204] 얻어진 니켈 정석분을 포함하는 반응액은 슬러리상(니켈 정석분 슬러리)이며, 이 니켈 정석분 슬러리에, 황 코팅제(S 코팅제)로서의 티오말산(별명: 머캅도숙신산)($\text{HOOCCH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{COOH}$, 분자량: 150.15) 수용액을 첨가하여, 니켈 정석분에 표면 처리를 실시하였다. 표면 처리 후, 도전율이 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 인 순수를 사용하여, 니켈 정석분 슬러리로 여과한 여과액의 도전율이 $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하가 될 때까지, 여과 세정을 행하고, 고액 분리한 후, 150℃의 온도로 설정한 진공 건조기 내에서 건조시켜, 황(S)으로 표면 처리된 니켈 정석분(니켈 분말)을 얻었다.

[0205] [해쇄 처리 공정(후처리 공정)]

[0206] 정석 공정에 이어서 해쇄 공정을 실시하고, 니켈 정석분 중의 주로 니켈 입자끼리가 정석 반응 중에 결합하여 형성된 연결 입자의 저감을 도모하였다. 구체적으로는, 정석 공정에서 얻어진 니켈 정석분에, 건식 해쇄 방법인 스파이럴 제트 해쇄 처리를 실시하여, 입도가 균일하며 거의 구형인 실시예 1에 관한 니켈 분말을 얻었다.

[0207] [니켈 분말의 평가]

[0208] 얻어진 니켈 분말의 불순물(질소, 나트륨) 함유량, 황 함유량, 결정자 직경, 평균 입경 및 입경의 CV값을 구함과 함께, 얻어진 니켈 분말을 사용하여 제작한 적층체에 대하여 TMA 측정을 행하고, 그 열수축 거동으로부터 최대 수축 온도, 최대 수축률 및 고온 팽창률을 구하였다. 이들 측정 결과를 통합하여 표 2에 나타낸다. 또한, 도 6에, 실시예 1의 니켈 분말을 사용한 압분체에 관한, TMA 측정에서 얻어진 열수축 거동의 그래프를 나타낸다.

[0209] (실시예 2)

[0210] 니켈염 용액과 혼합 환원제 용액을 각각 액온 80℃가 되도록 가열한 후, 2액을 교반 혼합하여 반응액으로 하고, 환원 반응의 반응 개시 온도는 83℃로 한 것, 및 반응 개시의 10분 후부터 60% 포수 히드라진(추가 히드라진)을 276g, 9.2g/분의 속도로 반응액에 30분간 적하하여 환원 반응을 행한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 입도가 균일하며 거의 구형인 실시예 2에 관한 니켈 분말을 제작하고, 평가하였다.

[0211] 추가 히드라진량의 니켈에 대한 몰비는 1.94이며, 추가 히드라진의 적하 속도를 니켈에 대한 몰비로 나타내면 3.88/h였다. 또한, 정석 공정에서 투입된 히드라진의 총량(초기 히드라진량과 추가 히드라진량의 합계)의 니켈에 대한 몰비는 2.43이었다. 도 7에, 실시예 2의 니켈 분말을 사용한 압분체에 관한, TMA 측정에서 얻어진 열수축 거동의 그래프를 나타낸다.

[0212] (실시예 3)

[0213] 니켈염 용액에 있어서 구리와 팔라듐의 함유량을, 니켈에 대하여 각각 5.0질량ppm, 3.0질량ppm(각각 4.63몰ppm, 1.68몰ppm)으로 한 것, 니켈염 용액과 혼합 환원제 용액을 각각 액온 80℃가 되도록 가열한 후, 2액을 교반 혼합하여 반응액으로 하고, 환원 반응의 반응 개시 온도는 83℃로 한 것, 및 반응 개시의 10분 후부터 60% 포수 히드라진(추가 히드라진)을 242g, 4.6g/분의 속도로 반응액에 53분간 적하하여 환원 반응을 행한 것 이외에는,

실시에 1과 동일하게 하여, 입도가 균일하며 거의 구형인 실시예 3에 관한 니켈 분말을 제작하고, 평가하였다.

- [0214] 추가 히드라진량의 니켈에 대한 몰비는 1.70이며, 추가 히드라진의 적하 속도를 니켈에 대한 몰비로 나타내면 1.93/h였다. 또한, 정석 공정에서 투입된 히드라진의 총량(초기 히드라진량과 추가 히드라진량의 합계)의 니켈에 대한 몰비는 2.19였다.
- [0215] (실시예 4)
- [0216] 니켈염 용액에 있어서 구리와 팔라듐의 함유량을, 니켈에 대하여 각각 20질량ppm, 8.0질량ppm(각각 18.52몰ppm, 4.48몰ppm)으로 한 것, 니켈염 용액과 혼합 환원제 용액을 각각 액온 80℃가 되도록 가열한 후, 2액을 교반 혼합하여 반응액으로 하고, 환원 반응의 반응 개시 온도는 83℃로 한 것, 및 반응 개시의 10분 후부터 60% 포수 히드라진(추가 히드라진)을 207g, 9.0g/분의 속도로 반응액에 23분간 적하하여 환원 반응을 행한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 입도가 균일하며 거의 구형인 실시예 4에 관한 니켈 분말을 제작하고, 평가하였다.
- [0217] 추가 히드라진량의 니켈에 대한 몰비는 1.46이며, 추가 히드라진의 적하 속도를 니켈에 대한 몰비로 나타내면 3.80/h였다. 또한, 정석 공정에서 투입된 히드라진의 총량(초기 히드라진량과 추가 히드라진량의 합계)의 니켈에 대한 몰비는 1.94였다.
- [0218] (실시예 5)
- [0219] 니켈염 용액에 있어서 구리와 팔라듐의 함유량을, 니켈에 대하여 각각 2.0질량ppm, 0.2질량ppm(각각 1.85몰ppm, 0.11몰ppm)으로 한 것, 니켈염 용액과 혼합 환원제 용액을 각각 액온 70℃가 되도록 가열한 후, 2액을 교반 혼합하여 반응액으로 하고, 환원 반응의 반응 개시 온도는 73℃로 한 것, 및 반응 개시의 25분 후부터 60% 포수 히드라진(추가 히드라진)을 276g, 4.6g/분의 속도로 반응액에 60분간 적하하여 환원 반응을 행한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 입도가 균일하며 거의 구형인 실시예 5에 관한 니켈 분말을 제작하고, 평가하였다.
- [0220] 추가 히드라진량의 니켈에 대한 몰비는 1.94이며, 추가 히드라진의 적하 속도를 니켈에 대한 몰비로 나타내면 1.94/h였다. 또한, 정석 공정에서 투입된 히드라진의 총량(초기 히드라진량과 추가 히드라진량의 합계)의 니켈에 대한 몰비는 2.43이었다.
- [0221] (실시예 6)
- [0222] 니켈염 용액에 있어서 니켈보다도 귀한 금속의 금속염으로서 염화팔라듐(II)암모늄 0.456mg만을 첨가하고, 팔라듐의 함유량을 니켈에 대하여 1.7질량ppm(0.95몰ppm)으로 한 것, 및 반응 개시의 30분 후부터 10분마다 60% 포수 히드라진(추가 히드라진)을 1회당 69g(니켈에 대한 몰비로 나타내면 0.49), 합계 4회(30분, 40분, 50분, 60분), 반응액에 투입하여 환원 반응을 행하고, 반응 개시로부터 70분 후에 환원 반응을 종료시킨 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 입도가 균일하며 거의 구형인 실시예 6에 관한 니켈 분말을 제작하고, 평가하였다.
- [0223] 추가 히드라진량의 니켈에 대한 몰비는 1.94였다. 또한, 정석 공정에서 투입된 히드라진의 총량(초기 히드라진량과 추가 히드라진량의 합계)의 니켈에 대한 몰비는 1.94였다.
- [0224] (실시예 7)
- [0225] 반응 개시의 30분 후부터 10분마다 60% 포수 히드라진(추가 히드라진)을 1회당 69g(니켈에 대한 몰비로 나타내면 0.49), 합계 4회(30분, 40분, 50분, 60분), 반응액에 투입하여 환원 반응을 행하고, 반응 개시로부터 70분 후에 환원을 종료시킨 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 입도가 균일하며 거의 구형인 실시예 7에 관한 니켈 분말을 제작하고, 평가하였다.
- [0226] 추가 히드라진량의 니켈에 대한 몰비는 1.94였다. 또한, 정석 공정에서 투입된 히드라진의 총량(초기 히드라진량과 추가 히드라진량의 합계)의 니켈에 대한 몰비는 1.94였다.
- [0227] (실시예 8)
- [0228] 피라졸 등의 유기 불순물을 제거하여 정제한 60% 포수 히드라진 69g에, 분산제로서 트리에탄올아민 6g과, 순수 800mL를 첨가하여, 히드라진과 알칸올아민 화합물을 함유하는 수용액인 환원제 용액을 조제하고, 수산화나트륨 184g을 순수 450mL에 용해시켜, 수산화나트륨을 함유하는 수용액인 알칼리 금속 수산화물 용액을 조제하고, 니켈염 용액과 환원제 용액을 각각 액온 85℃가 되도록 가열한 후, 2액을 혼합 시간 1분간으로 교반 혼합하고, 그 후 약 3분간의 교반 혼합을 유지하고, 이어서 미리 액온을 85℃로 설정한 알칼리 금속 수용액을 첨가하여, 반응액을 얻고, 반응 개시의 10분 후부터 60% 포수 히드라진(추가 히드라진)을 258g, 9.2g/분의 속도로 반응액에

28분간 적하하여 환원 반응을 행한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 입도가 균일하며 거의 구형인 실시예 8에 관한 니켈 분말을 제작하고, 평가하였다.

[0229] 환원제 용액에 포함되는 히드라진량(초기 히드라진량)의 니켈에 대한 몰비는 0.49였다. 추가 히드라진량의 니켈에 대한 몰비는 1.81이었다. 또한, 정석 공정에서 투입된 히드라진의 총량(초기 히드라진량과 추가 히드라진량의 합계)의 니켈에 대한 몰비는 2.30이었다. 도 8에, 실시예 8의 니켈 분말을 사용한 압분체에 관한, TMA 측정에서 얻어진 열수축 거동의 그래프를 나타낸다.

[0230] (비교예 1)

[0231] 추가의 히드라진을 투입하지 않고, 니켈염 용액과 환원제 용액을 일괄 혼합하여 반응액으로 하고, 환원 반응을 종료시킨 것, 시트르산3나트륨2수화물의 함유량을 55.7mg(니켈에 대한 몰비는 0.11)으로 한 것, 니켈염 용액에 있어서 구리와 팔라듐의 함유량을, 니켈에 대하여 각각 2.0질량ppm, 0.2질량ppm(각각 1.85몰ppm, 0.11몰ppm)으로 한 것, 니켈염 용액과 환원제 용액을 각각 액온 55℃가 되도록 가열한 후, 2액을 교반 혼합하여 반응액으로 하고, 환원 반응의 반응 개시 온도는 60℃로 한 것, 반응 개시로부터 40분 후에 환원 반응을 종료시킨 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 입도가 균일하며 거의 구형인 비교예 1에 관한 니켈 분말을 제작하고, 평가하였다.

[0232] 정석 공정에서 투입된 히드라진의 총량(초기 히드라진량만)의 니켈에 대한 몰비는 2.43이었다. 도 9에, 비교예 1의 니켈 분말을 사용한 압분체에 관한, TMA 측정에서 얻어진 열수축 거동의 그래프를 나타낸다.

[0233] (비교예 2)

[0234] 추가의 히드라진을 투입하지 않고, 니켈염 용액과 환원제 용액을 일괄 혼합하여 반응액으로 하고, 환원 반응을 종료시킨 것, 니켈염 용액과 환원제 용액을 각각 액온 70℃가 되도록 가열한 후, 2액을 교반 혼합하여 반응액으로 하고, 환원 반응의 반응 개시 온도는 74℃로 한 것, 반응 개시로부터 25분 후에 환원 반응을 종료시킨 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 입도가 균일하며 거의 구형인 비교예 2에 관한 니켈 분말을 제작하고, 평가하였다.

[0235] 정석 공정에서 투입된 히드라진의 총량(초기 히드라진량만)의 니켈에 대한 몰비는 2.18이었다.

[0236] (비교예 3)

[0237] 추가의 히드라진을 투입하지 않고, 니켈염 용액과 환원제 용액을 일괄 혼합하여 반응액으로 하고, 환원 반응을 종료시킨 것, 니켈염 용액과 환원제 용액을 각각 액온 80℃가 되도록 가열한 후, 2액을 교반 혼합하여 반응액으로 하고, 환원 반응의 반응 개시 온도는 84℃로 한 것, 반응 개시로부터 15분 후에 환원 반응을 종료시킨 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 입도가 균일하며 거의 구형인 비교예 3에 관한 니켈 분말을 제작하고, 평가하였다.

[0238] 정석 공정에서 투입된 히드라진의 총량(초기 히드라진량만)의 니켈에 대한 몰비는 2.43이었다. 도 10에, 비교예 3의 니켈 분말을 사용한 압분체에 관한, TMA 측정에서 얻어진 열수축 거동의 그래프를 나타낸다.

표 1

	니켈염 용액			반응액	추가 히드라진		
	Ni보다 귀한 금속의 금속염 (Ni 질량ppm에 대하여)	착화제 시트르산3나트륨 (Ni:몰비에 대하여)	조기 히드라진 (Ni:몰비에 대하여)		추가 유무	추가 방법	히드라진의 추가 투입 조건 적하 속도(Ni:몰비/h에 대하여) 또는 각 회 투입량(Ni:몰비에 대하여)/ 추가량 (Ni: 몰비에 대하여)
실시에 1	Cu : 5. 0 Pd : 0. 5	0. 4 5	0. 4 9	8 8	유	연속	적하 속도:1.94/h/ 추가량:2.19
실시에 2	Cu : 5. 0 Pd : 0. 5	0. 4 5	0. 4 9	8 3	유	연속	적하 속도:3.88/h/ 추가량:1.94
실시에 3	Cu : 5. 0 Pd : 3. 0	0. 4 5	0. 4 9	8 3	유	연속	적하 속도:1.93/h/ 추가량:1.70
실시에 4	Cu : 2.0 Pd : 8. 0	0. 4 5	0. 4 9	8 3	유	연속	적하 속도:3.80/h/ 추가량:1.46
실시에 5	Cu : 2. 0 Pd : 0. 2	0. 4 5	0. 4 9	7 3	유	연속	적하 속도:1.94/h/ 추가량:1.94
실시에 6	Pd : 1. 7	0. 4 5	0. 4 9	7 3	유	4분할	각회 균등:0.49/ 추가량:1.94
실시에 7	Cu : 2. 0 Pd : 0. 2	0. 4 5	0. 4 9	7 3	유	4분할	각회 균등:0.49/ 추가량:1.94
실시에 8	Cu : 5. 0 Pd : 0. 5	0. 4 5	0. 4 9	8 3	유	연속	적하 속도:3.89/h/ 추가량:1.81
비교예 1	Cu : 2. 0 Pd : 0. 2	0. 1 1	2. 4 3	6 0	무	—	추가량:0
비교예 2	Cu : 5. 0 Pd : 0. 5	0. 4 5	2. 1 8	7 4	무	—	추가량:0
비교예 3	Cu : 5. 0 Pd : 0. 5	0. 4 5	2. 4 3	8 4	무	—	추가량:0

표 2

	나셀 중의 함유량(질량%)			입경		열 기계 분석(TMA)			적층체 평가
	질소 (N)	나트륨 (Na)	황 (S)	평균 입경 (μ m)	CV값 (%)	결정자 크기 (nm)	최대 수축 온도(°C)/ 최대 수축률(%)	고온 팽창률 (%)	
실시예 1	<0.01	<0.001	0.10	0.34	18.8	62.3	1110 / 16.3	0.3	○
실시예 2	<0.01	<0.001	0.12	0.32	11.5	58.5	985 / 18.3	2.4	○
실시예 3	<0.01	0.002	0.18	0.21	16.2	43.5	1040 / 19.2	1.2	○
실시예 4	<0.01	0.002	0.31	0.12	14.3	32.8	1020 / 19.7	3.3	○
실시예 5	<0.01	0.002	0.11	0.35	15.5	55.5	1030 / 16.8	1.7	○
실시예 6	<0.01	0.002	0.13	0.30	24.2	52.4	860 / 17.1	3.7	○
실시예 7	<0.01	<0.001	0.10	0.37	13.6	58.7	885 / 16.2	4.0	○
실시예 8	0.01	0.002	0.19	0.20	10.1	40.8	1200 / 18.1	0	○
비교예 1	0.12	0.017	0.11	0.34	16.2	32.8	785 / 18.4	11.1	×
비교예 2	0.08	0.012	0.11	0.30	20.6	40.7	800 / 19.0	10.2	×
비교예 3	0.07	0.012	0.09	0.49	14.6	45.1	805 / 16.9	9.9	×

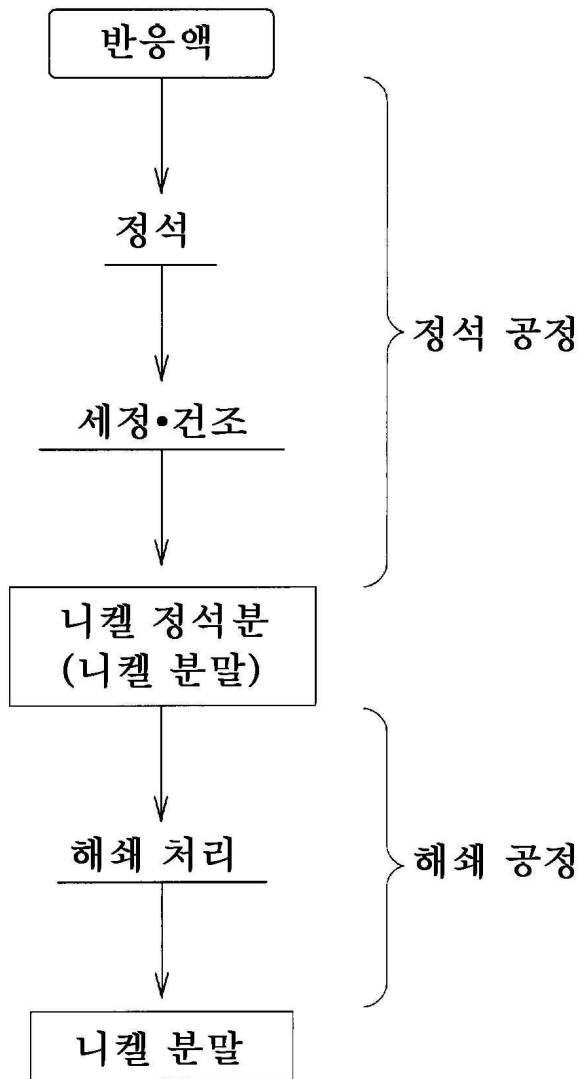
부호의 설명

- 1 적층 세라믹 콘덴서(전자 부품)
- 10 적층체
- 11 제1 주면
- 12 제2 주면
- 13 제1 측면
- 14 제2 측면
- 15 제1 단부면

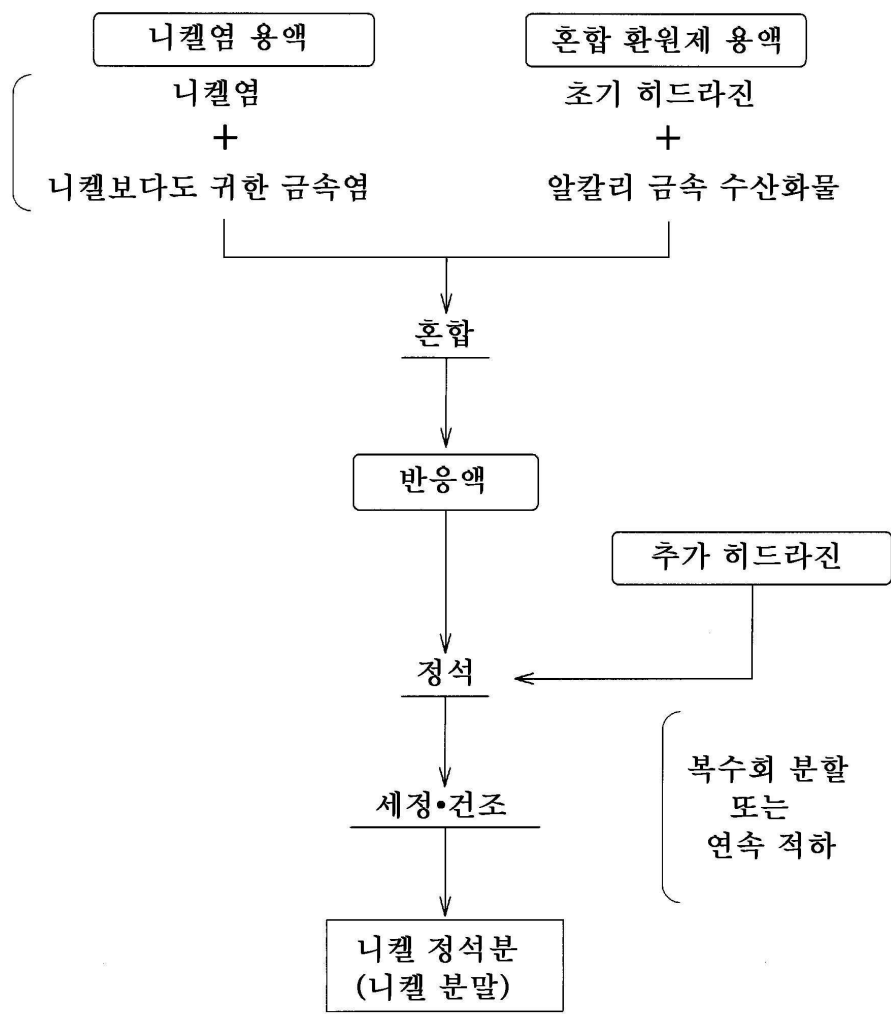
- 16 제2 단부면
- 20 유전체층
- 30 내부 전극층
- 35 제1 내부 전극층
- 36 제2 내부 전극층
- 40 외층부
- 60 하지층
- 61 도금층
- 100 외부 전극

도면

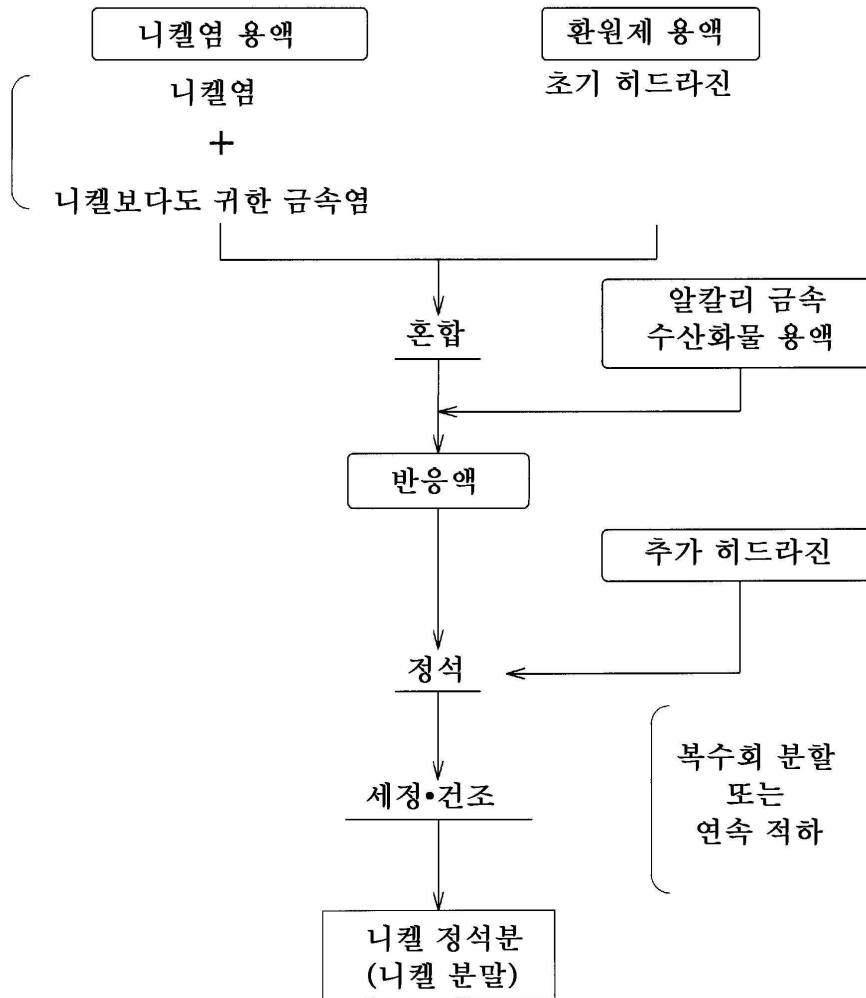
도면1



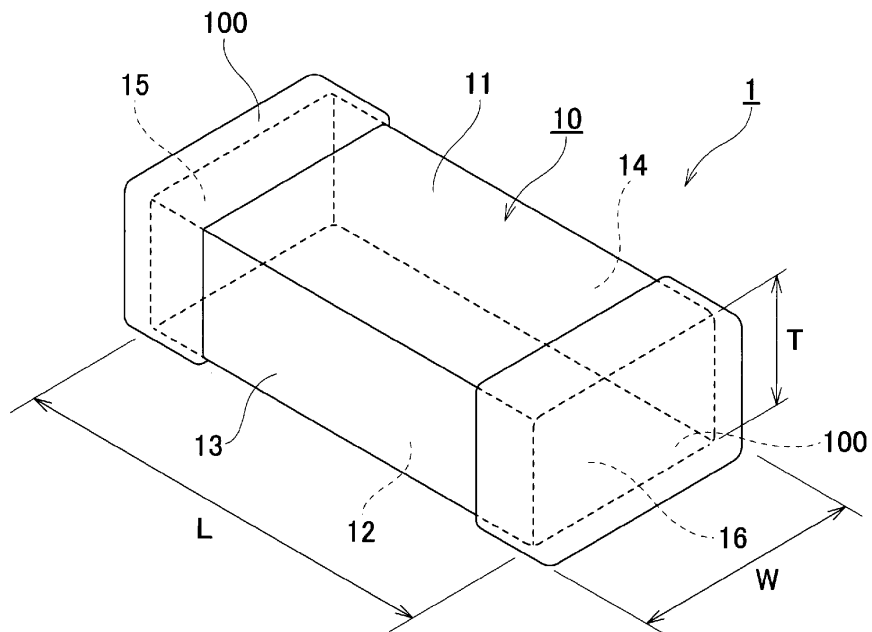
도면2



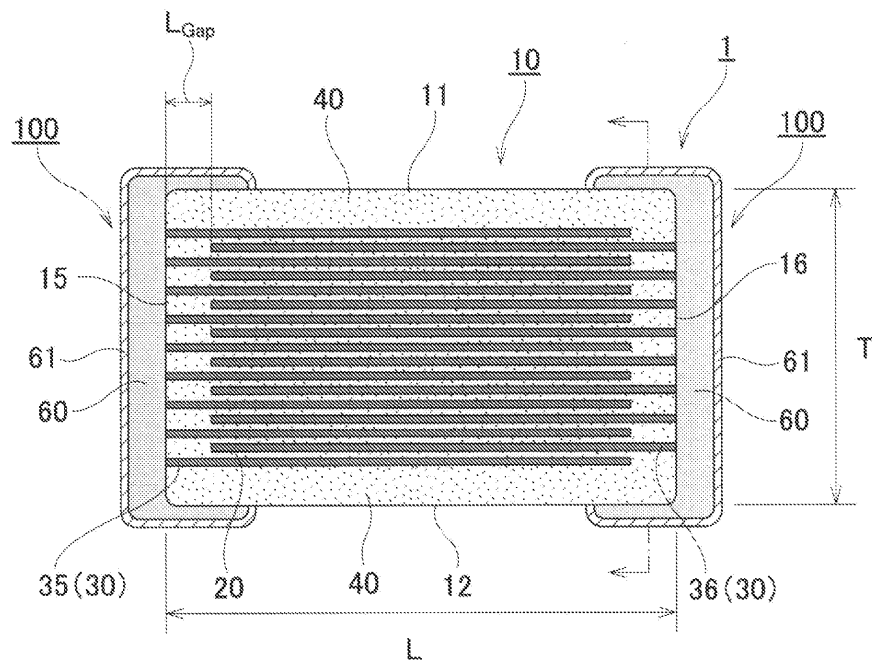
도면3



도면4

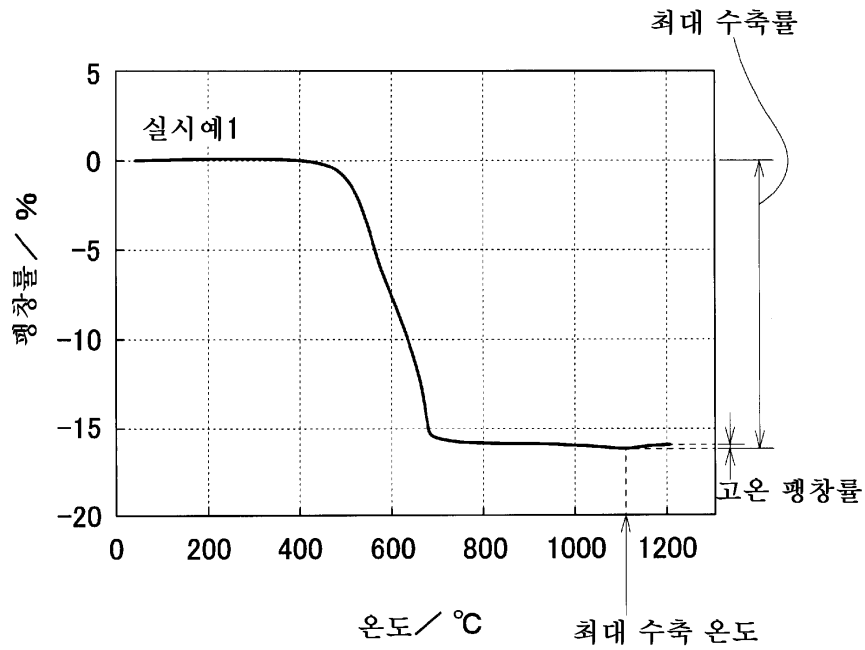


도면5

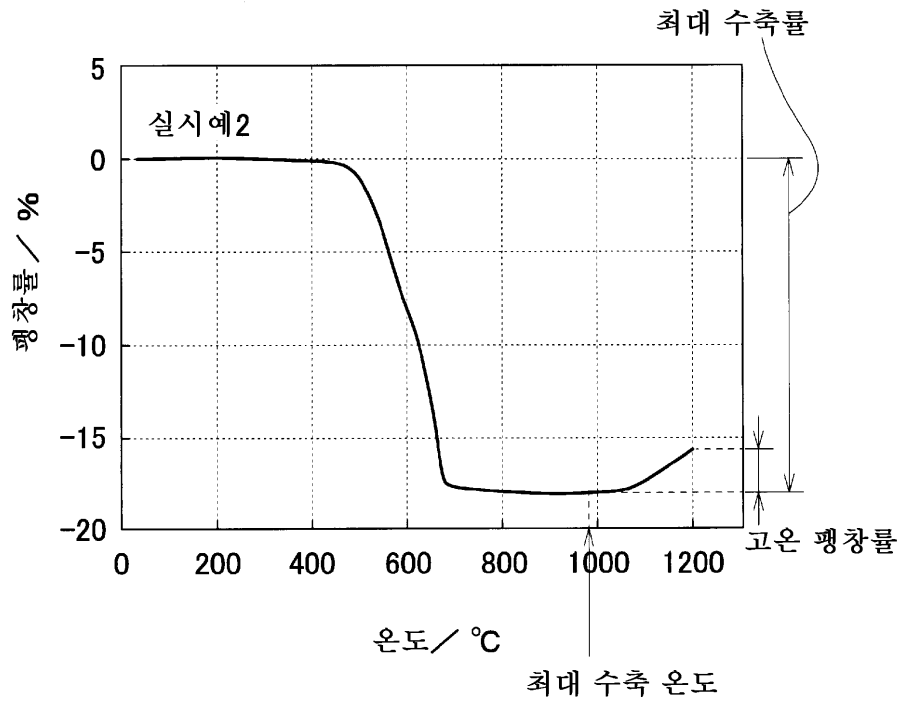


LT 단면도

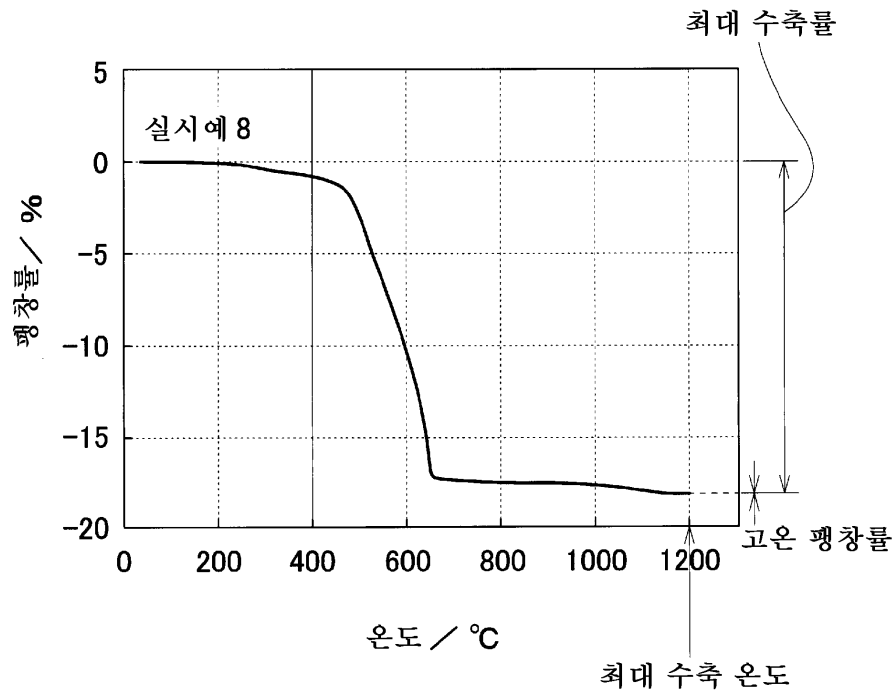
도면6



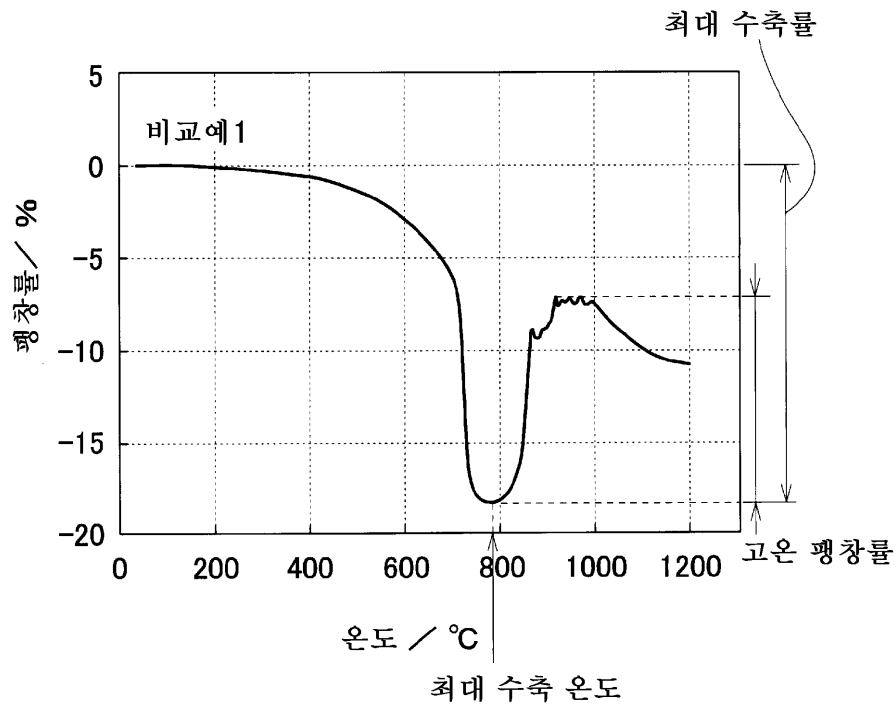
도면7



도면8



도면9



도면10

