



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0105902
(43) 공개일자 2007년10월31일

(51) Int. Cl.

B22F 9/30 (2006.01) B22F 9/24 (2006.01)

B22F 9/18 (2006.01) B22F 9/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0040786

(22) 출원일자 2007년04월26일

심사청구일자 2007년04월26일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00122784 2006년04월27일 일본(JP)

JP-P-2007-00046373 2007년02월27일 일본(JP)

(71) 출원인

소에이 가가쿠 교교 가부시카이사

일본국 도쿄도 신주쿠구 니시신주쿠 2초메 1반 1고

(72) 발명자

아키토모 유지

일본국 사가켄 도스시 후지노키마치 아자와카자쿠라 5반 3 소에이가가쿠 교교 가부시카이사 도스지교쇼 내

나가시마 가즈로

일본국 사가켄 도스시 후지노키마치 아자와카자쿠라 5반 3 소에이가가쿠 교교 가부시카이사 도스지교쇼 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강일우, 홍기천, 이상혁, 방은희, 이경희, 조휘건

전체 청구항 수 : 총 5 항

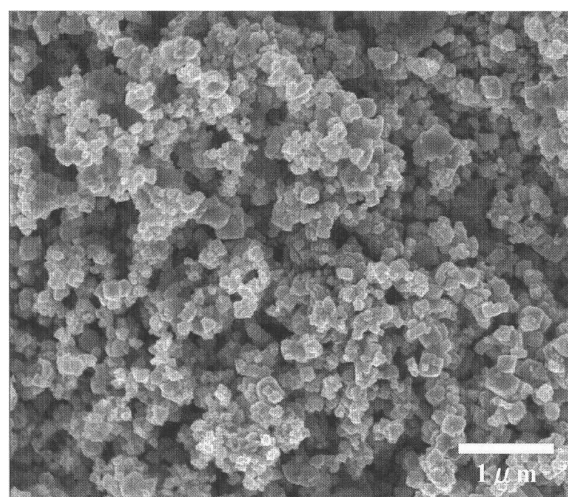
(54) 니켈분말의 제조방법

(57) 요약

후막 페이스트, 예를 들면 세라믹 적층 전자부품을 제조하기 위한 도체 페이스트에 이용하는데 특히 적합한, 고순도, 고밀도, 고분산성으로 극히 입도분포가 좁고, 미세한 구형상의 고결정성 니켈분말을, 원료의 입도나 분산조건, 반응조건의 제어를 엄밀하게 실시할 필요 없이, 저비용으로 효율적으로 얻는 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

질산니켈 수화물의 용융용액을, 액적 또는 액류로서 가열한 반응용기중에 도입하여, 기상중, 1200℃ 이상의 온도에서, 또한 상기 온도에 있어서의 니켈-산화니켈의 평형산소분압 이하의 산소분압하에서 열분해를 실시하는 것을 특징으로 하는, 고결정성 니켈분말의 제조방법이다. 상기의 열분해시의 산소분압이 바람직하게는 10^{-2} Pa 이하이고, 또한, 질산니켈 수화물의 용융용액에, 니켈 이외의 금속, 반금속 및 또는 이들의 화합물을 첨가하는 것에 의해, 고결정성 니켈합금분말 또는 고결정성 니켈복합분말을 제조할 수도 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이에다 히데노리

일본국 사가켄 도스시 후지노키마치 아자와카자쿠
라 5반 3 소에이가가쿠 교교 가부시키가이샤 도스
지교쇼 내

기무라 데쓰야

일본국 사가켄 도스시 후지노키마치 아자와카자쿠
라 5반 3 소에이가가쿠 교교 가부시키가이샤 도스
지교쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

질산니켈 수화물의 용융액을, 액적 또는 액류로서, 가열한 반응용기중에 도입하고, 기상(gas phase)중, 1200℃ 이상의 온도에서, 또한 상기 온도에 있어서의 니켈-산화니켈의 평형산소분압 이하의 산소분압하에서 열분해를 실시하는 것을 특징으로 하는, 고결정성 니켈분말의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 산소분압이 10^{-2} Pa 이하인 것을 특징으로 하는, 고결정성 니켈분말의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 질산니켈 수화물의 용융액에, 환원제가 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는, 고결정성 니켈분말의 제조방법.

청구항 4

니켈 이외의 금속, 반금속 및 이들의 화합물의 적어도 1종을 첨가한 질산니켈 수화물의 용융액을, 액적 또는 액류로서, 가열한 반응용기중에 도입하고, 기상중, 1200℃ 이상의 온도에서, 또한 10^{-2} Pa 이하의 산소분압하에서 열분해를 실시하는 것을 특징으로 하는, 고결정성 니켈합금분말 또는 고결정성 니켈복합분말의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 질산니켈 수화물의 용융액에, 환원제가 더 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는, 고결정성 니켈합금분말 또는 고결정성 니켈복합분말의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <2> 본 발명은, 반도체부품 등에 이용하는데에 적합한 금속분말의 제조방법에 관한 것으로, 특히 반도체부품에 이용하는 도체 페이스트용의 도전성 분말로서 유용한, 미세하고 입도가 고른, 결정성이 높은 니켈분말의 제조방법에 관한 것이다.
- <3> 반도체부품 회로형성용 도체 페이스트에 사용되는 도전성 금속분말로서는, 불순물이 적은 것, 평균 입자크기가 0.01~10 μ m 정도의 미세한 분말인 것, 입자형상 및 입자크기가 고르고, 응집이 없는 단분산입자인 것 등이 바람직하다. 또한 페이스트중에서의 분산성이 좋은 것이나, 불균일한 소결을 일으키지 않도록 결정성이 양호한 것도 요구된다.
- <4> 특히 적층 콘덴서, 적층 인덕터 등의 적층 세라믹 전자부품에 있어서, 내부 도체나 외부 도체의 형성에 이용되는 경우는, 도체를 박막화하기 위해서 보다 미세하고, 입자크기나 형상이 고르게 되어 있는 것과 함께, 디라미네이션(delamination), 크랙 등의 구조결함을 방지하기 위하여, 소성중에 산화환원에 의한 팽창수축이 일어나기 어렵고, 또한, 소결 개시온도가 높은 것이 필요하다. 이 때문에, 구형상으로 활성이 낮은, 고결정성의 서브미크론 사이즈의 니켈분말이 요구되고 있다.
- <5> 종래 이러한 결정성이 높은 니켈분말을 제조하는 방법으로서, 염화니켈의 증기를 고온에서 환원성 가스에 의해 환원하는 기상화학환원법(vapor phase chemical reduction method)(예를 들면 특허문헌 1 참조), 금속화합물을 물이나 유기용매에 용해 또는 분산시킨 용액 또는 현탁액을 미세한 액적으로 하고, 그 액적을 바람직하게는 상기 금속의 용점 근방 또는 그 이상의 고온에서 가열하여 열분해하는 것에 의해, 금속분말을 석출시키는 분무열분해법(spray pyrolysis)(예를 들면 특허문헌 2 참조)이 있다. 또한, 고체의 금속화합물 분말을 저농도로 기상중에 분산시킨 상태로, 열분해하는 방법(예를 들면 특허문헌 3, 4 참조)도 알려져 있다. 이 방법은, 열분

해성의 금속화합물의 분말을, 캐리어 가스를 이용하여 반응용기에 공급하여, 저농도로 기상(gas phase)중에 분산시킨 상태로, 그 분해온도보다 높고, 또한 상기 금속의 용점(T_m)보다 200°C 낮은 온도($T_m-200^\circ\text{C}$) 이상의 온도에서 가열하는 것에 의해서, 고결정성 금속분말을 얻는 것이다.

<6> 그러나, 상기 기상화합환원법에서는, 통상, 니켈화합물로서, 그 증기압이 높아 염화니켈이 사용되기 때문에, 얻을 수 있는 금속 니켈분말에는 염소가 잔류한다. 염소는 전자부품의 특성에 악영향을 주기 때문에 세정 제거할 필요가 있지만, 세정에 의해 응집을 일으키기 쉽고, 또한 분리에 장시간을 필요로 하거나 공정이 번잡하게 되거나 하는 문제가 있다. 게다가 증기압이 다른 금속의 합금을, 정확하게 컨트롤된 조성으로 만드는 것은 불가능하다.

<7> 한편, 분무 열분해법에 의하면, 고결정성 또는 단결정으로, 고순도, 고밀도나 고분산성의 금속분말이나 합금분말을 얻을 수 있다. 그러나 이 방법은, 용매를 대량으로 사용하기 때문에, 열분해시의 에너지손실이 극히 크고, 또한 액적의 합일이나 분열에 의해 생성되는 분말의 입도분포가 커지므로, 입도가 고른 분말을 얻기 위해서는 액적지름, 분무속도, 캐리어가스중에서의 액적농도, 반응기중에서의 체류시간 등의 반응조건의 설정이 어렵고, 게다가 액적의 분산농도를 올릴 수 없기 때문에 비용이 높아진다. 또한, 이 방법에서는, 용매의 증발이 액적의 표면으로부터 일어나기 때문에, 가열온도가 낮으면 중공(中空)이 되거나 갈라지거나 하기 쉽다.

<8> 고체의 금속화합물 분말을 기상(gas phase)중에서 열분해하는 방법은, 분무 열분해법과 비교하면, 용매를 증발시키기 위한 에너지손실이 없고, 원료분말의 응집이나 분열이 일어나기 어렵기 때문에 비교적 고농도로 기상중에 분산시킬 수 있어 효율이 높고, 비교적 저온에서도 중실(中實; not hollow)이고 결정성이 양호한 분말을 얻기 쉬운 등의 이점이 있다. 그러나, 분산성을 보다 향상시키기 위해서는, 반응용기에서의 분출속도를 크게 하는 등 큰 에너지나 분산기가 필요하고, 또한 극히 미세한 금속분말을 제조하는 경우에는, 원료분말도 보다 미세하게 하지 않으면 안되어, 입도조정이나 분산이 곤란해져온다. 나아가서는, 저비용으로 입수가 용이한 질산니켈 분말이나 질산니켈 수화물 분말을 원료분말로서 사용하는 경우, 이러한 화합물은 흡습성이 극히 크기 때문에 입자가 서로 부착하기 쉽고, 또한 분산기나 노즐 등에도 용이하게 부착하여 폐색해 버리기 때문에, 분산시킨 상태로 반응용기에 보내 넣는 것 자체가 어렵다고 하는 문제도 있었다.

<9> [특허문헌 1] 일본특허공개공보 평성4-365806호

<10> [특허문헌 2] 일본특허공개공보 평성62-1807호

<11> [특허문헌 3] 일본특허공개공보 2002-20809호

<12> [특허문헌 4] 일본특허공개공보 2004-99992호

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<13> 본 발명의 목적은, 상기 종래의 방법의 문제점을 해결하고, 특히 후막(thick film) 페이스트, 예를 들면 세라믹 적층 전자부품을 제조하기 위한 도체 페이스트에 이용하는데 적합한, 고순도, 고밀도, 고분산성으로 극히 입도 분포가 좁은, 미세한 구형상의 고결정성 니켈분말을, 저비용으로 효율적으로 얻는 방법을 제공하는 것에 있다. 특히, 원료의 조제가 용이하고, 또한 원료의 입도나 분산조건, 반응조건의 제어를 엄밀하게 실시할 필요 없이, 용이하게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<14> (1) 질산니켈 수화물의 용융액(melt)을, 액적(liquid droplets) 또는 액류(liquid flow)로서, 가열한 반응용기중에 도입하고, 기상(gas phase)중, 1200°C 이상의 온도에서, 또한 상기 온도에 있어서의 니켈-산화니켈의 평형 산소분압 이하의 산소분압하에서 열분해를 실시하는 것을 특징으로 하는, 고결정성 니켈분말의 제조방법.

<15> (2) 상기 산소분압이 10^{-2}Pa 이하인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재의 고결정성 니켈분말의 제조방법.

<16> (3) 상기 질산니켈 수화물의 용융액에, 환원제가 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2)에 기재의 고결정성 니켈분말의 제조방법.

<17> (4) 니켈 이외의 금속, 반금속 및 이들의 화합물의 적어도 1종을 첨가한 질산니켈 수화물의 용융액을, 액적 또는 액류로서, 가열한 반응용기중에 도입하여, 기상중, 1200°C 이상의 온도에서, 또한 10^{-2}Pa 이하의 산소분압하에서 열분해를 실시하는 것을 특징으로 하는 고결정성 니켈합금분말 또는 고결정성 니켈복합분말의 제조방법.

- <18> (5) 상기 질산니켈 수화물의 용융액에, 환원제가 더 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 상기 (4)에 기재의 고결정성 니켈합금분말 또는 고결정성 니켈복합분말의 제조방법.
- <19> [발명의 실시형태]
- <20> 본 발명의 특징은, 원료로 질산니켈 수화물의 용융액을 사용하는 것이다. 결정수(結晶水)를 갖지 않는 질산니켈 및 질산니켈 수용액은, 가열하면 100℃ 이상에서 분해하지만, 예를 들면 질산니켈6수화물의 결정은 57℃ 부근에 융점을 갖고 있어, 가열하면 분해하기 전에 용해하여, 용융액이 된다. 이 용융액을 더 가열하면 500~600℃에서 산화니켈의 입자가 되는 성질이 있다. 이 때 생성되는 산화니켈의 입자를 SEM 등으로 관찰하면, 도 1에 나타내는 바와 같이, 0.1~0.2 μ m 정도의 입자크기가 고른 미세한 일차입자가 느슨하게 응집하여 큰 집합체 입자가 되어 있다. 본 발명자들의 연구에 의하면, 이 산화니켈의 일차 입자크기는, 질산니켈 수화물의 용융액을 가열하여 얻어진 것이면, 원료상태나, 가열방법, 가열속도 등 공정조건의 차이에 의하지 않고 같고, 0.1~0.2 μ m이었다. 그리고 상기 산화니켈의 집합체 입자는, 약한 힘으로 입자응집을 풀 수 있어, 간단히 서브 마이크론 사이즈의 미세한 입자로 할 수 있다. 이러한 성질은, 일반적으로 입수 가능한 니켈화합물중에서는, 질산니켈 수화물에만 확인되었다.
- <21> 본 발명은, 질산니켈 수화물의 이러한 성질을 이용한 것이다. 즉, 질산니켈 수화물의 용융액을 액적 또는 액류로서, 가열한 반응용기중에 보내 넣고, 기상(gas phase)중에서 1200℃ 이상의 온도에서 또한 니켈금속을 생성하는 조건하에서 열분해를 실시하지만, 반응용기중에서 용융액이 가열되어 승온해 가는 과정에 있어서, 500~600℃에서 일단 상기와 같은 미세한 산화니켈의 일차입자의 집합체 입자가 생성되어, 이것이 반응용기내에서 기상중에 분산한 상태로 자연스럽게 입자가 분해되고, 이어서 고온에서 산화니켈이 더 환원되어, 니켈분말이 생성된다고 추정된다. 특히, 질산니켈 수화물의 용융액이 1200℃ 이상의 고온으로 가열된 반응용기중에 도입되는 경우에는, 질산니켈 수화물의 용융액이 급격하게 가열되어 분해하는 것에 의해, 산화니켈의 결정핵이 한 번에 대량으로 생성되어, 미세한 일차입자의 집합체 입자가 형성됨과 함께, 질산니켈의 수화물의 분해에 의해 발생하는 가스가 일차입자 상호간의 물질이동을 방해하도록 작용하기 때문에, 일차입자의 집합체 입자는 간단하게 분해되어 미세한 산화니켈의 미립자가 되고, 또한 용착이나 입자성장을 거의 일으키지 않는다. 그리고 기상중에서 이러한 분산상태를 유지한 채로 1200℃ 이상에서의 고온 가열에 있어서 환원되어, 고분산성의 미세한 니켈금속 분말이 생성된다. 따라서, 종래의 분무 열분해법이나, 금속화합물 분말을 기상중에서 열분해하는 방법에 비해서 기상중의 원료농도를 높일 수 있고, 또한 분산조건, 반응조건을 엄밀하게 제어할 필요도 없다.
- <22> 다음에, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.
- <23> [질산니켈 수화물 용융액]
- <24> 질산니켈 수화물로서는, 질산니켈6수화물이 가장 용이하게 입수 가능하다. 질산니켈 수화물을 용융액으로 하기 위해서는, 그 융점 이상의 온도에서 가열하면 좋다. 질산니켈6수화물 단체(單體)의 경우는, 대략 60℃에서 160℃의 사이는 분해가 일어나지 않고 용융액의 상태이지만, 저장안정성의 점으로부터 70~90℃ 정도의 용융액으로 하는 것이 바람직하다.
- <25> 그러나, 이러한 고온의 용융액을 이용하는 것은, 그 취급도, 관계되는 생산장치의 설계도 곤란하기 때문에, 질산니켈 수화물의 융점을 저하시킬 수 있는 화합물을 첨가하는 것에 의해, 용융액의 온도를 저하시키는 것이 바람직하다. 이러한 화합물로서는, 질산니켈 수화물 용융액과 상용성이 있고, 융점 강하를 일으키는 무기염, 예를 들면 질산암모늄이나 각종 금속의 질산염 등을 들 수 있다. 예를 들면 질산암모늄을 첨가한 경우, 용융온도를 실온정도로까지 저하시키는 것도 가능하고, 작업성을 높일 수 있다. 이러한 무기염의 첨가량은, 니켈 1몰에 대해서 1~5몰 정도가 바람직하다.
- <26> 또한, 용융액을 안정화시키고, 또한 중간체로서 생성되는 산화니켈입자의 환원을 확실시 하기 위해서, 젖산, 구연산, 에틸렌글리콜 등의 환원제를 첨가해도 좋다. 이러한 환원제의 첨가량은, 니켈 1몰에 대해서 0.2~2몰 정도가 바람직하다.
- <27> 본 발명에 있어서는, 상기 질산니켈 수화물 용융액에, 니켈과 합금이나 고용체(solid solutions)를 만드는 금속, 반금속, 이들의 화합물의 적어도 1종, 및/또는 반응조건하에서 니켈과 고용하지 않는 금속, 반금속 및 이들의 화합물의 적어도 1종을 첨가해 두는 것에 의해, 니켈과 이러한 금속이나 반금속을 구성성분으로 하는 합금분말이나 복합분말을 용이하게 제조할 수 있다.
- <28> 니켈과 합금이나 고용체를 만드는 금속이나 반금속으로서는, 특별히 한정하지 않지만, 예를 들면 적층 전자부품

의 도체층을 형성하는데 이용하는 경우는 구리, 코발트, 금, 은, 백금족 금속, 레늄, 텅스텐, 몰리브덴 등이 사용된다.

<29> 니켈과 복합분말을 형성하는 재료로서도, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 가열조건에서, 니켈과 고용하지 않는 고용점 금속, 금속산화물, 금속 복산화물, 반금속 산화물, 유리를 형성하는 금속산화물 등을 들 수 있다. 복합분말의 형태는 한정되지 않고, 사용재료나 그 양, 및 열처리온도 등에 의해, 예를 들면 니켈입자 표면에 이러한 재료가 피복 또는 피착된 복합분말, 이러한 재료로 이루어지는 입자 표면에 니켈이 피복 또는 피착된 복합분말, 니켈입자의 내부에 이러한 재료가 분산된 복합분말 등이 생성된다. 예를 들면 질산바륨과 젯산티타닐을 첨가하여, 니켈의 용점 이상의 온도에서 가열한 경우는, 니켈입자의 표면에 티탄산바륨의 결정이 피복 또는 피착한 니켈복합분말이 된다.

<30> 이러한 합금분말이나 복합분말의 구성성분인 니켈 이외의 다른 금속이나 반금속의 원료로서는, 용융한 상태의 질산니켈 수화물에 용해하는 것 혹은 용융한 질산니켈 수화물에 균질하게 분산할 수 있는 것이면 좋고, 예를 들면 질산염, 젯산염, 미세한 산화물이나 금속 등의 분말 등을 들 수 있다. 첨가량에는 특별히 한정은 없지만, 상술한 질산니켈 수화물에 특유의 성질이 없어지지 않을 정도의 양으로 할 필요가 있다.

<31> [용융액의 반응용기에의 공급과 열분해]

<32> 이하, 순니켈분말에 대해서 설명하지만, 상기 합금분말, 상기 복합분말에 대해서도 거의 같고, 이하 이러한 합금분말 및 복합분말을 포함하여 단순히 '니켈분말'이라고 한다.

<33> 종래의 분무 열분해법에서는, 반응용기중에 분무할 때의 액적의 지름이 매우 중요하고, 입자지름이 고른 미세한 액적을 연속적으로 발생시키기 위해서, 바람직하게는 초음파 분무기 등이 사용된다. 그러나, 본 발명에 있어서는, 상기 질산니켈 수화물의 성질을 이용하므로, 용융액의 액적지름은 생성분말의 입자지름에는 직접적으로는 관계하지 않는다. 이 때문에 액적지름의 엄밀한 조정은 불필요하다. 따라서 초음파 분무기에 한정하지 않고, 예를 들면 통상의 일류체 스프레이, 이류체 스프레이 등에 의해서 생성되는 비교적 큰 액적이라도 지장 없다. 또한, 용융액을 그대로 액관형상이나 샤워형상의 가는 액류로서 공급하는 것이라도 같은 분말이 생성된다. 다만, 액적의 지름이나 액류의 지름이 너무 크면 반응이 늦고, 반응용기중에서의 체류시간(가열시간)을 길게 할 필요가 있어, 효율이 나빠진다. 바람직하게는 일류체 스프레이(single fluid atomizer), 이류체 스프레이를 사용한다.

<34> 반응용기는, 고온 가열수단을 구비하여, 기류 내지 중력에 의해 반응계 외에 분말을 배출할 수 있는 기구가 부수하는 것이면, 특별히 한정은 없다. 예를 들면 전기로 등으로 가열된 관형상의 반응용기를 이용하여, 한 쪽의 개구부로부터 원료의 용융액과 일정한 유속의 캐리어가스를 공급하여 반응용기내를 통과시켜, 생성한 금속분말을 다른 쪽의 개구부로부터 회수한다. 또한, 예를 들면 중형 관형상의 가열된 반응용기의 위쪽 개구부로부터 원료의 용융액을 샤워형상으로 분무하여, 생성한 금속분말을 아래쪽의 개구부로부터 회수해도 좋다. 가열은 전기로나 가스로 등으로 반응용기의 바깥쪽으로부터 실시하는 것 외에, 연료가스를 반응용기에 공급하여 그 연소화열을 이용해도 좋다.

<35> 본 발명에서는 질산니켈 수화물 용융액을 열분해하여 산화니켈로 하고, 이어서 이것을 환원하여 고결정성 니켈 분말로 하기 위해서, 1200℃ 이상에서 가열된다. 산화니켈의 환원반응은 고상반응이기 때문에, 단시간에 결정성장이 촉진되어, 고결정성이고 내부결함이 적고, 게다가 응집이 없는 니켈분말을 얻을 수 있다. 가열온도가 1200℃보다 낮으면 고결정성의 금속분말을 얻을 수 없다. 가열시간은, 상기 반응과 결정성장에 충분한 시간이면 특별히 제한은 없고, 이용하는 장치 등에 따라서 적절히 설정되지만, 통상은 반응용기내에서의 체류시간이 0.3~30초 정도이다.

<36> 특히, 표면이 평활한 진구(truly-spherical) 형상의 단결정 금속분말을 얻기 위해서는, 가열처리를 니켈 또는 니켈합금의 용점 근방 또는 그 이상의 고온, 예를 들면 1450~1800℃ 정도에서 실시하는 것이 바람직하다. 그러나, 중간체로서 생성되는 산화니켈 입자가 미세하고 또한 중실이기 때문에, 용점보다 낮은 온도에서 가열한 경우에도 구형상의 분말을 얻을 수 있기 쉽다. 또한, 본 발명의 방법의 초기공정은 질산니켈 수화물 용융액의 액적을 사용하는 액상반응이지만, 분무 열분해법과 달리 용매를 포함하지 않기 때문에, 가열온도가 낮아도 증공이 되거나 갈라지거나 하는 일이 없이, 치밀한 중실(not hollow particles)의 니켈분말을 얻을 수 있다. 이 때문에, 반드시 용점 이상에서 가열할 필요는 없다. 한편, 가열온도의 상한은 특별히 한정되지 않고, 니켈이 기화하지 않는 온도이면 좋지만, 1800℃보다 고온에서 가열해도 생산비용이 높아질 뿐이고, 특별히 유리한 점은 없다.

- <37> 가열시의 분위기는, 산화니켈이 환원되어 니켈금속을 생성할 수 있는 분위기로 한다. 구체적으로는 산화니켈이 환원되어 니켈금속이 생성되도록, 분위기의 산소분압이 그 온도에 있어서의 니켈-산화니켈의 평형산소분압 이하이면 좋지만, 상술한 바와 같이 본 발명에 있어서는 1200℃ 이상에서 가열하기 때문에, 산소분압을 10^{-2} Pa 이하로 하는 것이 바람직하다. 특히 산화니켈의 환원반응을 촉진하여, 확실히 안정적으로 산화가 적은 니켈분말을 생성시키기 위해서는, 10^{-7} Pa 이하가 보다 바람직하고, 나아가서는 10^{-12} Pa 이하의 산소분압으로 하는 것이 바람직하다. 이 때문에, 반응용기내의 분위기가스 또는 캐리어가스로서 질소, 아르곤 등의 불활성가스를 이용하지만, 분위기를 약환원성으로 하여 생성한 니켈분말의 산화를 방지하기 위해서, 수소, 일산화탄소, 메탄, 암모니아가스 등의 환원성가스나, 가열시에 분해하여 환원성 분위기를 만들어 내는 알코올류, 카르보산류 등의 유기 화합물을 혼합해도 좋다.
- <38> 한편, 본 발명에 있어서 니켈합금분말이나 니켈복합분말을 생성할 때는, 엄밀하게 말하면, 그 조성에 의해서 목적으로 하는 합금분말 또는 복합분말을 생성할 수 있는 산소분압이 다르지만, 일렉트로닉스 부품 용도에 일반적으로 사용되고 있는 조성의 니켈계 합금분말, 복합분말이면, 산소분압은 10^{-2} Pa 이하이면 생성 가능하고, 특히 10^{-7} Pa 이하, 나아가서는 10^{-12} Pa 이하로 하는 것이 바람직하다.
- <39> 또한, 분위기가스 또는 캐리어가스에는, 니켈분말의 표면활성을 저하시키는 것을 목적으로, 규소, 유황, 인 등의 원소를 함유시켜 둘 수도 있다. 이러한 원소는 니켈분말 표면에 작용하는 것에 의해서, 그 촉매능을 저하시킬 수 있다. 규소, 유황, 인 등의 원소의 공급원으로는, 이것들을 포함한 단체(單體) 또는 화합물에서, 이계중에서 기체이거나, 또는 기화 가능한 것, 예를 들면, 실란류, 규산에스테르류, 유황단체, 황화수소, 산화유황류, 티올류, 메르캅탄류, 티오펜류, 산화인류 등을 들 수 있다.
- <40> 종래의 분무 열분해법이나 화합물 분말을 열분해하는 방법에서는, 가열공정으로 액적이나 원료입자가 서로 충돌을 일으켜 생성분말이 조대화하지 않도록, 기상중에서 고도로 분산시킬 필요가 있어, 이 때문에 캐리어가스를 대량으로 이용하거나, 고속으로 캐리어가스를 분출시키거나 할 필요가 있었다. 그러나 본 발명에서는, 상술한 바와 같이 중간체로서 생성되는 산화니켈 미립자가 기상중에 분산한 상태로 자연스럽게 입자가 분해되기 때문에, 생성분말의 입자지름은, 질산니켈 수화물 용융액을 반응용기에 보내 넣어 분산시키기 위한 가스의 양이나 유속에는 본질적으로 의존하지 않는다. 따라서, 캐리어가스는 필요에 따라서 이용하면 좋고, 사용하는 경우, 그 양 및 유속은, 반응용기의 형상, 원료용융액의 공급장치의 종류, 원료용융액의 공급속도 등에 따라서 적당히 설정된다. 예를 들면 후술의 실시예 4에서는, 질산니켈 수화물의 용융액은 일류체 스프레이 노즐로 액적화되어, 중력에 의해서 반응용기에 공급되기 때문에, 캐리어가스는 불필요하다. 또한, 실시예 1에서는, 용융액은 이류체 스프레이 노즐로 액적화되어, 스프레이에 공급한 환원성 가스를 캐리어로서 반응용기에 공급된다. 다만, 생산효율을 높이기 위해서는, 캐리어가스의 양은 가능한 한 줄이는 것이 바람직하다.
- <41> [실시예]
- <42> 다음에, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 실시예에 있어서, 일류체 스프레이 노즐로서는, 미(Mee) 인터스트리얼사제의 고압 일류체 스프레이 노즐, '미 포그(MeeFog)' No. FM-50-B270, 이류체 스프레이 노즐로서는 가부시기가이샤 이치우치제 이류체 스프레이 노즐 '미세안개 발생노즐 BIM시리즈' No.20075S303을 사용하였다.
- <43> 실시예 1
- <44> 질산니켈6수화물의 분말을 약 80℃로 가열하여 용융하였다. 이 용융액을, 캐리어가스로서 300L/min의 포밍가스(forming gas)(3%의 수소를 함유하는 질소가스)를 이용하여 이류체 스프레이 노즐에 의해 액적으로 하여, 1600℃에서 가열된 전기로안에, 1kg/hr의 공급속도로 공급하였다. 전기로내의 산소분압은 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ Pa이었다. 생성한 분말은, 백 필터로 포집하였다. 얻어진 분말을 X선 회절계(XRD), 투과형 전자현미경(TEM) 및 주사형 전자현미경(SEM)으로 분석한바, 산화를 조금 볼 수 있지만, 금속니켈이 거의 단결정의 입자로 이루어지는 것이 확인되었다. SEM에 의한 관찰에서는, 입자의 형상은 진구형상이며, 입자지름 0.1~1.5 μ m, 평균 입자지름 0.32 μ m의 응집이 없는 분말이었다.
- <45> 실시예 2
- <46> 질산니켈6수화물의 분말을 약 80℃로 가열하여 용융하였다. 이 용융액을, 캐리어 가스로서 300L/min의 포밍가스(4%의 수소를 함유하는 질소가스)를 이용하여 이류체 스프레이 노즐에 의해 액적으로 하여, 1600℃로 가열된

전기로안에, 1kg/hr의 공급속도로 공급하였다. 전기로내의 산소분압은 10^{-12} Pa 이하였다. 생성한 분말은, 백 필터로 포집하였다. 얻어진 분말을 조사한바, 입자의 형상은 진구형상이며, 입자지름 0.1~1.5 μ m, 평균 입자지름 0.30 μ m의 응집이 없는, 단결정의 니켈분말이었다.

<47> 실시예 3

<48> 질산니켈6수화물의 분말에, 니켈 1몰에 대해서 1.5몰의 질산암모늄을 첨가하여, 60℃로 가열하여 용융한 후, 실온까지 식혀, 질산암모늄 함유 질산니켈6수화물 용융액을 얻었다. 이 용융액을 실온인 채 이류체 스프레이 노즐에 공급하는 이외는, 실시예 2와 같이 하여 니켈분말을 얻었다. 얻어진 분말을 마찬가지로 분석한 결과, 입자지름 0.1~1.5 μ m의 거의 단결정의 진구형상입자로 이루어지는 평균 입자지름 0.30 μ m의 응집이 없는 니켈분말이었다.

<49> 실시예 4

<50> 질산니켈6수화물의 분말에, 니켈 1몰에 대해서 1.2몰의 젓산을 환원제로서 첨가하고, 60℃로 가열하여 용융하였다. 이 용융액을, 1550℃로 가열된 전기로중에, 전기로의 상부에 설치한 고압의 일류체 스프레이 노즐로부터, 10kg/hr의 공급 속도로 액적형상으로 하여 공급하였다. 동시에, 전기로내에는 10L/min로 질소가스를 유통시켰다. 용융액중의 젓산의 분해에 의해, 전기로내의 산소분압은 10^{-12} Pa 이하였다. 생성한 분말은, 백 필터로 포집하였다. 얻어진 분말을 조사한바, 입자의 형상은 진구형상이며, 입자지름 0.1~1.5 μ m, 평균 입자지름 0.30 μ m의 응집이 없는, 거의 단결정의 니켈분말이었다.

<51> 실시예 5

<52> 질산니켈6수화물 분말과 질산구리3수화물 분말을 각각, 몰환산으로 니켈/구리 = 60/40이 되도록 혼합하고, 젓산을 니켈과 구리의 합계 몰수 1에 대해서 1.2몰 더 첨가하고, 70℃로 가열하여 용융하였다. 이 용융액을, 1400℃로 가열된 전기로중에, 전기로의 상부에 설치한 고압의 일류체 스프레이 노즐로부터, 10kg/hr의 공급속도로 액적형상으로 하여 공급하였다. 동시에, 전기로내에는 10L/min의 질소가스를 유통시켰다. 용융액중의 젓산의 분해에 의해, 전기로내의 산소분압은 10^{-12} Pa이하였다. 생성한 분말은, 백 필터로 포집하였다. 얻어진 분말을 XRD, TEM 및 SEM으로 분석한바, 입자지름 0.1~2.0 μ m의 거의 단결정의 진구형상입자로 이루어지는, 평균 입자지름 0.35 μ m의 응집이 없는 니켈/구리 합금분말인 것이 확인되었다.

<53> XRD의 데이터를 정밀 조사한바, 니켈이나 구리의 피크는 볼 수 없고, 거의 니켈/구리 = 60/40의 합금상만이 확인되었다.

<54> 실시예 6

<55> 질산니켈6수화물의 분말에 질산바륨 및 젓산티타닐을 니켈 : 바륨 : 티탄 = 1 : 0.01 : 0.01의 몰비가 되도록 혼합하고, 환원제로서 젓산을 니켈 1몰에 대해서 1.2몰 더 첨가하고, 70℃로 가열하여 용융하였다. 이 용융액을, 1550℃로 가열된 전기로중에, 상부에 설치한 고압의 일류체 스프레이 노즐로부터, 10kg/hr의 공급속도로 액적형상으로 하여 공급하였다. 동시에, 전기로내에는 10L/min의 질소가스를 유통시켰다. 용융액중의 젓산의 분해에 의해, 전기로내의 산소분압은 10^{-12} Pa 이하였다. 생성한 분말은, 백 필터로 포집하였다. 얻어진 분말을 XRD, TEM 및 SEM으로 분석한바, 단결정으로 진구형상의 금속니켈입자의 표면에, 균질하지는 않지만 거의 전면에 티탄산 바륨의 결정이 석출되어 있고, 입자지름 0.1~1.5 μ m의 범위에 분포를 갖는, 평균 입자지름 0.30 μ m의 응집이 없는 티탄산바륨 피복 니켈 복합분말인 것이 확인되었다.

<56> 비교예 1

<57> 전기로의 온도를 1100℃로 하는 이외는 실시예 4와 같이 하여 니켈분말을 제조하였다. 얻어진 분말은, 부정형으로 입도분포가 넓고, 또한 미결정의 집합체이며, 결정성이 낮은 것이었다.

발명의 효과

<58> 본 발명에 의하면, 염가이고 입수하기 쉬운 질산니켈 수화물을 원료로서 이용하여, 그 특이한 분해거동을 이용하는 것에 의해, 극히 간단한 공정으로, 평균 입자지름 0.1~2.0 μ m 정도의 미세한 니켈분말을 제조할 수 있다.

<59> 본 발명에 있어서는, 원료를 용매에 용해할 필요는 없고, 또한 액적지름을 일정 범위로 제어하거나, 원료분말의 입도조정을 정확하게 실시하거나 할 필요도 없이, 간단하게, 입도가 고른 단분산분말을 얻을 수 있다. 또한 기

상중에서의 분산조건, 반응조건을 엄밀하게 제어하지 않아도 되기 때문에, 특수한 장치를 사용하거나, 혹은 공정의 엄밀한 관리를 실시할 필요가 없다. 또한, 원료를 기상중에 고도로 분산시키기 위해서 캐리어가스를 반드시 필요로 하지 않는다. 이 때문에 저비용이고 효율적이며, 대량생산이 가능하게 된다.

<60>

얻을 수 있는 니켈분말은, 구형상으로 극히 균일하고 미세한 입자지름을 갖고, 고순도, 고밀도로, 응집이 없는 단분산분말이다. 또한 결정성이 극히 높고, 입자 내부에 결함이나 입자계를 거의 포함하지 않는다. 이 때문에 미분말인 것에도 불구하고 소결 개시온도가 높고, 내산화성도 양호하다. 따라서, 특히 후막 페이스트용으로 적합하고, 예를 들면 세라믹 적층 전자부품의 내부 도체나 외부 도체를 제조하기 위한 도체 페이스트에 이용한 경우, 소성중의 산화환원이나 세라믹층과의 소결수축 거동의 불일치 등에 기인하는 디라미네이션, 크랙 등의 구조 결함의 발생을 억제할 수 있고, 특성이 뛰어난 부품을 수율 좋게 제조할 수 있다. 또한 원료용융액에 니켈 이외의 금속, 반금속 또는 이들의 화합물의 적어도 1종을 첨가해 두는 것에 의해, 미세, 고분산성으로, 입도가 고른, 구형상으로 고결정성의 니켈합금분말이나 니켈복합분말을 용이하게 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1>

도 1은 본 발명의 제조방법에서 이용되는 질산니켈 수화물의 용융액이 500~600℃로 가열되었을 때에 생성되는 산화니켈의 입자의 주사 전자현미경 사진이다.

도면

도면1

