



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201736617 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：106100782

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 01 月 11 日

(51) Int. Cl. :

*C22C19/03 (2006.01)**B22F9/28 (2006.01)**B22F1/02 (2006.01)**H01B1/02 (2006.01)**H01G4/008 (2006.01)**H01G4/30 (2006.01)*

(30) 優先權：2016/01/12 日本

2016-003879

(71) 申請人：東邦鈦股份有限公司 (日本) TOHO TITANIUM CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：大栗雅人 OHGURI, MASATO (JP)；淺井剛 ASAI, TSUYOSHI (JP)；吉田貢

YOSHIDA, MITSUGU (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：1 項 圖式數：1 共 24 頁

(54) 名稱

鎳粉末

NICKEL POWDER

(57) 摘要

提供一種鎳粉末，其能顯示優異的燒結行為和分散性，其結果，能防止脫層而適合導電膏用。一種鎳粉末，其具有包含氧化鎳及氫氧化鎳的被膜，平均粒徑為 250nm 以下，在基於 X 射線光電子分光法(XPS)的鎳粉末表面層的鎳的化學鍵結狀態的解析中，歸屬於鎳和氧的鍵結狀態的波峰對 Ni2p_{3/2} 整體光譜的面積比為 55.0~80.0%，金屬鎳的波峰對 Ni2p_{3/2} 整體光譜的面積比為 5.0~15.0%，歸屬於鎳和氫氧基的鍵結狀態的波峰對 Ni2p_{3/2} 整體光譜的面積比為 5.0~40.0%，前述被膜的厚度平均為 3.0~5.0nm。

發明摘要

※ 申請案號： 106100782

※ 申請日： 106/01/11

G22G 19/03 (2006.01)*B22F 9/28* (2006.01)*B22F 1/02* (2006.01)*H01B 1/02* (2006.01)*H01G 4/008* (2006.01)※IPC 分類： *H01G 4/30* (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鎳粉末

NICKEL POWDER

【中文】

提供一種鎳粉末，其能顯示優異的燒結行為和分散性，其結果，能防止脫層而適合導電膏用。一種鎳粉末，其具有包含氧化鎳及氫氧化鎳的被膜，平均粒徑為250nm以下，在基於X射線光電子分光法(XPS)的鎳粉末表面層的鎳的化學鍵結狀態的解析中，歸屬於鎳和氧的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為55.0~80.0%，金屬鎳的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為5.0~15.0%，歸屬於鎳和氫氧基的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為5.0~40.0%，前述被膜的厚度平均為3.0~5.0nm。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鎳粉末

NICKEL POWDER

【技術領域】

【0001】本發明係關於適合用於導電膏用的鎳粉末，特別是關於積層陶瓷電容器的內部電極中所使用的燒結特性及分散性優異的鎳粉末。

【先前技術】

【0002】目前，銀、鈮、鉑、金等的貴金屬粉末，或者是鎳、鈷、鐵、鋁、鎢等的卑金屬粉末係用作作為電子材料用的導電膏，特別是積層陶瓷電容器的內部電極用。一般而言，積層陶瓷電容器成為下述結構：交替重疊介電體陶瓷層、和用作內部電極的金屬層，在介電體陶瓷層的兩端，連接有與內部電極的金屬層連接的外部電極。此處，作為構成介電體的材料，可使用以鈦酸鋇、鈦酸鋁、氧化鈮等的介電率高的材料作為主要成分者。另一方面，作為構成內部電極的金屬，可使用前述的貴金屬粉末或卑金屬粉末，但最近要求更便宜的電子材料，因此積極地進行利用後者的卑金屬粉末的積層陶瓷電容器的開發，特別是以金屬鎳粉末為代表。

【0003】然而，使用金屬鎳粉末作為內部電極的積層陶瓷電容器一般是用以下的方法製造。即，將鈦酸鋇等

的介電體粉末與有機黏結劑混合並使其懸浮，利用刮刀法將其成形為薄片狀而作成介電體胚片。另一方面，將內部電極用的金屬鎳粉末與有機溶劑、塑化劑、有機黏結劑等的有機化合物混合而形成金屬鎳粉末膏，用網版印刷法將其印刷在前述胚片上。接著，進行乾燥、積層及壓接，利用加熱處理除去有機成分後，在氫氣的還原性氣體環境下進一步升溫而在 $1000\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 或其以上的溫度下進行燒成，之後，在介電體陶瓷層的兩端燒接外部電極，得到積層陶瓷電容器。

【0004】在如上述的積層陶瓷電容器的製造方法中，將金屬膏印刷在介電體胚片，進行積層及壓接後，利用加熱處理蒸發除去有機成分的加熱處理係通常在大氣中、在 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 下進行。依此方式在氧化氣體環境中進行加熱處理，因此金屬鎳粉末被氧化，因此引起體積的膨脹。同時，金屬鎳粉末開始燒結而開始引起體積的收縮。

【0005】依此方式，在製造積層陶瓷電容器的步驟中，因從 300°C 附近的低溫領域起的氧化還原-燒結反應，金屬鎳粉末中產生膨脹-收縮所造成的體積變化。此時，若在低溫階段金屬鎳粉末的氧化行為或燒結行為不穩定，則介電體層和電極層中容易產生應變，其結果，有引起龜裂或剝離等的被稱為脫層(delamination)的層狀構造的破壞這樣的問題。

【0006】有人提出了各種方法作為解決如上述的脫層問題的手段。例如，日本特開平8-246001號公報中，公

開一種相對於特定粒徑的振實密度 (tap density) 具有某極限值以上的金屬鎳粉末，記載：當藉由使用這樣的金屬鎳粉末來燒成膏中所分散的鎳粉末和介電體以製成電容器時，很難引起脫層。

【0007】然而，上述公報中，在改善燒結行爲的目的方面提高了相應的效果，但在防止脫層的方法方面則未必是充分的，期盼有進一步改善。

【0008】此外，日本特開 2000-045001 號公報、日本特開 2000-045002 號公報、國際公開 WO2004/020128 號公報中，公開能防止脫層的鎳粉末。具體而言，藉由在氧化性氣體環境下、在 200~400℃、加熱處理時間為 1 分鐘~10 小時下進行熱處理所得到的鎳粉末。

【0009】然而，此方法，在比 250nm 細的粒徑中產生急遽的氧化，含氧量增大，鎳粉末的凝集增加。因此，在還原氣體環境中進行燒成之際，鎳粉氧化物的還原所造成的氣體產生和體積變化變大，因此產生了下述問題：變得無法得到緻密的電極膜，同時引起積層電子零件的龜裂、脫層的問題、與共同材料 (co-material) 的混合因凝集的鎳粉末而變得不充分，引起脫層的問題。

【0010】由此，本發明有鑑於上述先前技術的問題點，目的在於在積層陶瓷電容器的製造步驟中所使用的平均粒徑 250nm 以下的鎳粉末方面，提供一種鎳粉末，其能顯示優異的燒結行爲和分散性，其結果，能防止脫層而適合導電膏用。更具體而言，目的在於提供：在進行加熱處理之際，氧化還原反應所造成的體積變化或重量

變化少，進一步地，燒結開始溫度比習知鎳粉末還高，更接近在製造積層陶瓷電容器之際使用的介電體的燒結開始溫度，其結果，能防止脫層的導電膏用鎳粉末。

【發明內容】

【0011】如前所述，在製造積層陶瓷電容器的步驟中，因氧化還原反應，鎳粉末中產生膨脹-收縮所造成的體積變化，由此產生了脫層。由此，若在鎳粉末的表面緻密地形成有厚的氧化被膜的話，便可抑制氧化從鎳粉末表面朝內部進行。

【0012】因此，本發明人等，針對金屬鎳粉末反覆進行深入研究，結果發現：在基於X射線光電子分光法(XPS)的鎳粉末表面層的鎳的化學鍵結狀態的解析中，燒結行為依歸屬於鎳和氧的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜波峰的面積比而改變，利用特定的方法所製造、具有特定的氧化被膜的金屬鎳粉末係燒結特性優異，因而完成本發明。

【0013】即，本發明的鎳粉末的特徵為：具有包含氧化鎳及氫氧化鎳的被膜，平均粒徑為250nm以下，在基於X射線光電子分光法(XPS)的鎳粉末表面層的鎳的化學鍵結狀態的解析中，歸屬於鎳和氧的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為55.0~80.0%，金屬鎳的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為5.0~15.0%，歸屬於鎳和氫氧基的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為5.0~40.0%，前述被膜的厚度平均為3.0~5.0nm。

【0014】根據本發明的鎳粉末，便能提供一種鎳粉末

，其能顯示優異的燒結行爲和分散性，其結果，能防止脫層而適合導電膏用。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖1係顯示在本發明的實施例1、比較例1、比較例2及比較例3所得到的鎳粉末的燒結行爲的圖表。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0016】本發明的鎳粉末的個數平均粒徑爲250nm以下。更佳爲30~250nm，若爲50~250nm範圍的微粒的話則更佳，若爲140~250nm範圍的微粒的話則更合適。又，本發明的鎳粉末的平均粒徑係利用掃描電子顯微鏡拍攝鎳粉末的一次粒子的照片，由該照片使用影像解析軟體，測定500個以上粒子的粒徑，由所得到的鎳粉末的粒度分布算出其個數平均粒徑。此時，粒徑係包入粒子的最小圓的直徑。

【0017】此外，本發明的鎳粉末的個數平均粒徑D和比表面積徑d的比(d/D)較佳爲0.7以上。本發明的比表面積徑係指將粒子假設爲正球而由鎳微粉的比表面積計算。若 d/D 爲0.7以上的話，便容易得到良好的膏，藉由塗布膏所得到的膜的膜密度變佳，在MLCC的製造步驟中，達到良好的燒結性。

【0018】此外，鎳粉末的基於BET的比表面積較佳爲2~30 m^2/g 。

【0019】另外，本發明的鎳粉末的粒子形狀爲球狀，

使得燒結特性或分散性提升，因而是理想的。本發明的球狀係指高寬比為1.2以下，圓形度係數為0.675以上。高寬比係包入粒子的最小橢圓的長徑和短徑的比。此外，圓形度係數係指當將包圍粒子的最小橢圓的面積設為S，將周圍長度設為L時，用 $4\pi S/(L \times L)$ 所定義的值。此外，藉由鎳粉末的形狀為球狀，在對MLCC的內部電極進行加工之際填充率變高，並且平坦性變佳，能夠抑制龜裂和脫層。

【0020】本發明的鎳粉末，係在基於X射線光電子分光法(XPS)的鎳粉末表面層的鎳的化學鍵結狀態的解析中，歸屬於鎳和氧的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為55.0~80.0%，金屬鎳的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為5.0~15.0%，歸屬於鎳和氫氧基的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為5.0~40.0%。換言之，具有在本發明的鎳粉末的表面所形成的包含氧化鎳及氫氧化鎳的被膜。此被膜的厚度平均為3.0~5.0nm。

【0021】另外，本發明的鎳粉末，若進行紅外線吸收光譜分析，則具有肇因於與金屬鎳化學鍵結的OH基的波數為3600~3700cm⁻¹的吸收波峰者。

【0022】依此方式形成有特定厚度的緻密的氧化鎳及氫氧化鎳被膜，從而可以在進行加熱處理之際，特別是，在積層陶瓷電容器的製造步驟中、在供除去有機成分用的300~400℃的溫度區域下受到加熱之際，減少鎳的氧化還原所造成的體積及重量的變化。

【0023】本發明的鎳粉末係表面具有牢固的氧化鎳及

氫氧化鎳被膜，因此燒結開始溫度比習知鎳粉末還高，更接近在製造積層陶瓷電容器之際使用的介電體的燒結開始溫度。由此，本發明的鎳粉末，加熱時的氧化行爲或燒結行爲比習知鎳粉末優異，因此能有效地防止脫層。

【0024】此外，本發明的鎳粉末係在純水等溶媒中的分散性佳。

【0025】本發明的 $Ni2p_{3/2}$ 整體光譜係指在基於 X 射線光電子分光法 (XPS) 的鎳粉末表面層的鎳的化學鍵結狀態的解析中，肇因於歸屬於金屬鎳的波峰、歸屬於鎳和氧的鍵結狀態的波峰及歸屬於鎳和氫氧基的鍵結狀態的波峰的光譜。各光譜的面積比係將所得到的 $Ni2p_{3/2}$ 光譜進行波峰分離，算出各光譜的面積，求出各光譜對其總和的面積比例。

【0026】本發明的被膜厚度，係利用穿透型電子顯微鏡觀察鎳粉末試料的晶格影像，將鎳粉末表面的被膜厚度進行 6 點測定，求出其平均者。

【0027】更佳爲，在基於 X 射線光電子分光法 (XPS) 的鎳粉末表面層的鎳的化學鍵結狀態的解析中，歸屬於鎳和氧的鍵結狀態的波峰對 $Ni2p_{3/2}$ 整體光譜的面積比爲 60.0 ~ 75.0%，金屬鎳的波峰對 $Ni2p_{3/2}$ 整體光譜的面積比爲 7.0 ~ 13.0%，歸屬於鎳和氫氧基的鍵結狀態的波峰對 $Ni2p_{3/2}$ 整體光譜的面積比爲 12.0 ~ 33.0%，氧化鎳及氫氧化鎳被膜的厚度平均爲 3.5 ~ 4.5 nm。

【0028】[鎳粉末的製造方法]

本發明的鎳粉末能夠用例如氣相法、液相等已知

的方法製造。特別是，在能容易地控制生成的金屬微粉末的粒徑，進而能效率良好地製造球狀的粒子的方面上，較佳為藉由使氯化鎳氣體與還原性氣體接觸來生成鎳粉末的氣相還原法、或將熱分解性鎳化合物噴霧以進行熱分解的噴霧熱分解法。特別是，從能精密地控制生成的鎳粉末的粒徑，進而能防止粗大粒子的產生的方面出發，較佳為基於使氯化鎳氣體與還原性氣體接觸的氣相還原法。

【0029】在氣相還原法中，使氣化的氯化鎳的氣體與氫等還原性氣體反應。在此情況下，也可以將固體的氯化鎳加熱以使其蒸發而生成氯化鎳氣體。然而，若考慮防止氯化鎳的氧化或吸濕、及能量效率，則下述方法是有利的：使金屬鎳與氫氣接觸而連續地產生氯化鎳氣體，將此氯化鎳氣體直接供給到還原步驟，接著與還原性氣體接觸而連續地還原氯化鎳氣體，以製造鎳微粉末。氣相還原法能夠以高產率得到個數平均粒徑 D 和結晶子粒徑 d 的比 (d/D) 為0.40以上的鎳粉末。

【0030】用於以鎳作為主要成分的合金粉末的製造方法時之氯化鎳氣體以外的金屬氯化物氣體，可舉出：三氯化矽(III)氣體、四氯化矽(IV)氣體、單矽烷氣體、氯化銅(I)氣體、氯化銅(II)氣體、氯化銀氣體、氯化鉬氣體(III)氣體、氯化鉬(V)氣體、氯化鐵(II)氣體、氯化鐵(III)氣體、氯化鉻(III)氣體、氯化鉻(VI)氣體、氯化鎢(II)氣體、氯化鎢(III)氣體、氯化鎢(IV)氣體、氯化鎢(V)氣體、氯化鎢(VI)氣體、氯化鉭(III)氣體、氯化鉭(V)氣體、

氯化鈷氣體、氯化銻(III)氣體、氯化銻(IV)氣體、氯化銻(V)氣體、二硼烷(diborane)氣體、磷氣體等及它們的混合氣體。

【0031】此外，就還原性氣體而言，可舉出：氫氣、硫化氫氣體、氨氣、一氧化碳氣體、甲烷氣體及它們的混合氣體。特佳為氫氣、硫化氫氣體、氨氣及它們的混合氣體。

【0032】在利用氣相還原反應的鎳粉末的製造過程中，在氯化鎳氣體和還原性氣體接觸的瞬間生成鎳原子，鎳原子彼此碰撞、凝集，從而生成了鎳粒子並進行成長。然後，依照還原步驟中的氯化鎳氣體的分壓、溫度等的條件，決定生成的鎳粉末的粒徑。若利用如上述的鎳粉末的製造方法的話，則產生與氫氣的供給量相應的量的氯化鎳氣體，因此能藉由控制氫氣的供給量來調整供給至還原步驟的氯化鎳氣體的量，藉此，能控制生成的鎳粉末的粒徑。

【0033】另外，氯化鎳氣體係在氫氣與金屬的反應中產生，因此與利用固體氯化鎳的加熱蒸發來使氯化鎳氣體產生的方法不同，不僅能減少載氣的使用，也可以依製造條件而不使用。由此，氣相還原反應，因載氣的使用量降低和與其相伴的加熱能量的降減而能夠謀求製造成本的削減。

【0034】此外，藉由在氯化步驟中產生的氯化鎳氣體中混合惰性氣體，能夠控制還原步驟中的氯化鎳氣體的分壓。依此方式，藉由控制氫氣的供給量或供給至還原

步驟中的氯化鎳氣體的分壓，能夠控制鎳粉末的粒徑，能夠抑制粒徑的偏差，同時能夠任意地設定粒徑。

【0035】例如，起始原料的氯化鎳係先使純度為99.5%以上的粒狀、塊狀、板狀等的金屬鎳與氯氣反應以生成氯化鎳氣體。為了使反應充分進行，當時的溫度設為800℃以上，且設為鎳熔點的1453℃以下。若考慮反應速度和氯化爐的耐久性，則在實用上較佳為900℃～1100℃的範圍。

【0036】接著，將此氯化鎳氣體直接供給至還原步驟，使其與氫氣等的還原性氣體接觸並反應。此時，能適當用氬、氮等的惰性氣體稀釋氯化鎳氣體以控制氯化鎳氣體的分壓。藉由控制氯化鎳氣體的分壓，能夠控制還原部中生成的金屬粉末的粒度分布等的品質。藉此，能任意地設定生成的金屬粉末的品質，同時能使品質穩定。還原反應的溫度只要在足以使反應完成的溫度以上即可，較佳為鎳的熔點以下，若考慮經濟性，則900℃～1100℃是實用的。

【0037】依此方式生成進行了還原反應的鎳粉末後，接著將生成的鎳粉末冷卻。冷卻時，為了防止由生成的鎳的一次粒子彼此凝集所造成的二次粒子的生成並得到所需粒徑的鎳粉末，理想的是藉由噴入氮氣等惰性氣體，使終止還原反應的1000℃附近的氣流急速冷卻至400～800℃左右。之後，利用例如袋式過濾器等來將生成的鎳粉末進行分離、回收。

【0038】在利用噴霧熱分解法的鎳粉末的製造方法中

，以熱分解性鎳化合物為原料，具體而言，包含硝酸鹽、硫酸鹽、羥基硝酸鹽、羥基硫酸鹽、氯化物、鉍錯合物、磷酸鹽、羧酸鹽、烷氧基化合物等的1種或2種以上。將包含此鎳化合物的溶液噴霧，製作微細的液滴。作為此時的溶媒，可使用水、醇、丙酮、醚等。此外，噴霧的方法係利用超音波或雙重噴射噴嘴等的噴霧方法進行。依此方式操作以作成微細的液滴，在高溫下加熱以將金屬化合物進行熱分解，生成鎳粉末。此時的加熱溫度在所使用的特定的鎳化合物熱分解的溫度以上，較佳為金屬的熔點附近。

【0039】在利用液相法的鎳粉末的製造方法中，將包含硫酸鎳、氯化鎳或鎳錯合物的鎳水溶液添加到氫氧化鈉等鹼金屬氫氧化物中等，使其接觸而生成鎳氫氧化物，接著用肼等還原劑將鎳氫氧化物還原，以得到金屬鎳粉末。依此方式而生成的金屬鎳粉末，為了得到均勻的粒子而根據需要進行粉碎處理。

【0040】用以上方法所得到的鎳粉末，為了除去殘留的原料，較佳為使其分散在液相中並進行洗滌。例如，在控制了pH、溫度的特定條件下，使用以上方法所得到的鎳粉末懸浮在碳酸水溶液中而進行處理。藉由用碳酸水溶液進行處理，能充分除去附著在鎳粉末的表面的氯等雜質，同時除去在鎳粉末的表面上存在的氧化鎳等的氧化物、氫氧化鎳等的氫氧化物、因粒子彼此的摩擦等而從表面離開所形成的微粒，能夠利用水中的溶存氧再形成包含氧化鎳和氫氧化鎳的薄且均勻的被膜。作為利

用碳酸水溶液的處理方法，能夠是混合鎳粉末和碳酸水溶液的方法，或者是將二氧化碳氣體吹入暫時用純水洗滌鎳粉末後的水漿料中、或是將碳酸水溶液添加至暫時用純水洗滌鎳粉末後的水漿料中來進行處理。

【0041】使本發明的鎳粉末含有硫的方法，沒有特別的限定，例如，能採用以下的方法。

(1)在上述還原反應中添加含硫氣體的方法

(2)將鎳粉末與含硫氣體接觸並進行處理的方法

(3)將鎳粉末和固體的含硫化合物進行乾式混合的方法

(4)將含硫化合物溶液添加至使鎳粉末分散在液相中的漿料中的方法

(5)使含硫氣體在使鎳粉末分散在液相中的漿料中起泡的方法

【0042】特別是，從能精密地控制含硫量的方面、能均勻地添加硫的觀點出發，較佳為(1)及(4)的方法。在(1)、(2)、(5)的方法中所使用的含硫氣體沒有特別的限定，能將硫蒸氣、二氧化硫氣體、硫化氫氣體等的在還原步驟的溫度下為氣體的氣體直接或者稀釋後使用。其中，從常溫下為氣體且易於控制流量的方面、混入雜質的疑慮低的方面出發，二氧化硫氣體、及硫化氫氣體是有利的。

【0043】前述的洗滌步驟及加硫步驟之後，將鎳粉末漿料進行乾燥。乾燥方法沒有特別的限定，能使用已知的方法。具體而言，可舉出：使其與高溫的氣體接觸以

進行乾燥的氣流乾燥、加熱乾燥、真空乾燥等。其中，氣流乾燥係基於粒子彼此的碰撞而沒有含硫層的破壞，因而較佳。

【0044】對依上述方式所得到的鎳粉末，以特定的條件施加氧化處理。作為氧化處理的具體方法，可舉出：在包含氧化性氣體(例如，氧氣、臭氧氣體)的氣體環境下(例如，空氣中、氧氣的氣體環境中、包含氧氣的惰性氣體(氮、氬等)的氣體環境下等)，進行加熱處理的方法。此時的最適的加熱處理溫度係依粒徑而異，就積層陶瓷電容器的製造步驟中所使用的平均粒徑250nm以下而言，較佳為140~180℃，特別是，就平均粒徑140~250nm而言，較佳為在空氣中、在160~180℃下保持1分鐘~4小時。以在基於X射線光電子分光法(XPS)的鎳粉末表面層的鎳的化學鍵結狀態的解析中，歸屬於鎳和氧的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比成為55.0~80.0%，金屬鎳的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比成為5.0~15.0%的方式，調整上述熱處理條件(溫度、時間)，適當地進行。依此方式，藉由將鎳粉末進行氧化處理，可形成更加牢固的氧化鎳的被膜。

【0045】本發明的鎳粉末能用作膏原料。更佳為包含上述鎳粉末、和有機溶媒的鎳膏。此外，可以根據需要，包含乙基纖維素等的有機黏結劑、分散劑、及要塗布的陶瓷的未燒成粉。

【0046】此鎳膏，能夠添加上述鎳粉末、和例如萜品醇等的有機溶媒、根據需要的乙基纖維素等的有機黏結

劑、分散劑、及要塗布的陶瓷的未燒成粉，用以3根棍混練的這樣的公知方法來容易地製造特性較佳的鎳膏。作為有機溶媒，可舉出：醇、丙酮、丙醇、乙酸乙酯、乙酸丁酯、醚、石油醚、礦油精、其他的烷烴系烴溶劑，或者是丁基卡必醇、萜品醇、二氫萜品醇、丁基卡必醇乙酸酯、二氫萜品醇乙酸酯、乙酸二氫香芹酯(dihydrocarvyl acetate)、乙酸香芹酯(carvyl acetate)、乙酸萜品酯、乙酸芳樟酯等的乙酸酯系，丙酸二氫萜品酯、丙酸二氫香芹酯、丙酸異茨酯等的丙酸酯系溶劑，乙基賽路蘇、丁基賽路蘇等的賽路蘇類、芳香族類、鄰苯二甲酸二乙酯等。

【0047】此外，作為有機黏結劑，較佳為樹脂結合劑，例如，可舉出：乙基纖維素、聚乙酸乙烯酯、丙烯酸樹脂、醇酸樹脂等。

【0048】作為分散劑，可使用周知的適當分散劑，能使用例如乙烯基系聚合物、聚羧酸胺鹽、聚羧酸系等。

【0049】依上述方式所得到的本發明的鎳粉末，係其表面具有具有某種厚度的厚度和緻密度的包含氧化鎳及氫氧化鎳的被膜，因此在積層陶瓷電容器的製造步驟中顯示優異的燒結行為，能防止脫層的產生。更具體而言，在進行加熱處理之際，氧化還原反應所造成的體積變化或重量變化少是當然的，燒結開始溫度比習知鎳粉末還高，因此變得更接近在製造積層陶瓷電容器之際使用的介電體的燒結開始溫度，其結果，能有效地防止脫層的發生。

[實施例]

【0050】接著，舉出實施例及比較例以進一步地具體說明本發明，但這只是例示，並非限制本發明。

【0051】[實施例 1]

使氯化鎳和氫反應的氣相反應法之後，在純水中及碳酸水溶液中進行洗滌，在使鎳粉末分散在液相中的漿料中添加含硫化合物，使其進行乾燥，製備鎳粉末。確認所得到的鎳粉末的個數平均粒徑為191nm、平均高寬比為1.2、平均圓形度係數為0.68的球狀鎳粉。此外，比表面積為 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ ，比表面積徑為168nm。另外，個數平均粒徑 d 和比表面積徑的比 d/D 為0.88。

【0052】將上述鎳粉末在氧化性氣體環境下、在 175°C 下進行4小時的氧化處理，得到鎳粉末。將含氧率、平均粒徑、X射線光電子分光分析(XPS)測定、分散性評價、氧化鎳及氫氧化鎳的被膜的厚度、2%熱收縮溫度、比表面積徑、個數平均粒徑和比表面積徑的比的測定結果顯示在表1，將燒結行為的結果顯示在圖1。

【0053】此外，實施例1的鎳粉末，若進行紅外線吸收光譜分析，則觀察到肇因於與金屬鎳化學鍵結的OH基的波數為 $3600\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 的吸收波峰。

【0054】[比較例 1]

除了在氧化性氣體環境下、在 155°C 下進行2小時的氧化處理外，與實施例1同樣地製作試料，得到鎳粉末。將含氧率、平均粒徑、X射線光電子分光分析(XPS)測定、分散性評價、氧化鎳及氫氧化鎳的被膜的厚度、2%熱

收縮溫度、比表面積徑、個數平均粒徑和比表面積徑的比的測定結果顯示在表1，將燒結行爲的結果顯示在圖1。

【0055】[比較例2]

除了不進行氧化處理外，與實施例1同樣地製作試料，得到鎳粉末。將含氧率、平均粒徑、X射線光電子分光分析(XPS)測定、分散性評價、氧化鎳及氫氧化鎳的被膜的厚度、2%熱收縮溫度、比表面積徑、個數平均粒徑和比表面積徑的比的測定結果顯示在表1，將燒結行爲的結果顯示在圖1。

【0056】[比較例3]

除了在氧化性氣體環境下、在230℃下進行2小時的氧化處理外，與實施例1同樣地製作試料，得到鎳粉末。將含氧率、平均粒徑、X射線光電子分光分析(XPS)測定、分散性評價、氧化鎳及氫氧化鎳的被膜的厚度、2%熱收縮溫度、比表面積徑、個數平均粒徑和比表面積徑的比的測定結果顯示在表1，將燒結行爲的結果顯示在圖1。

【0057】測定

以下，顯示上述各實施例及比較例的鎳粉末的含氧率、平均粒徑、基於X射線光電子分光分析(XPS)的金屬鎳和表面氧化物、表面氫氧化物的面積的比例、分散性評價、氧化鎳及氫氧化鎳的被膜的厚度、2%熱收縮溫度的測定方法。

【0058】1)含氧率

將試料的鎳粉末填充於鎳製的膠囊，將其放入石墨坩堝，在氫氣環境中加熱至500℃，利用傅立葉轉換型紅

外分光光度計將此時產生的一氧化碳進行定量，求出鎳粉末中的含氧率。

【0059】 2)平均粒徑

利用電子顯微鏡拍攝試料的照片，由該照片使用影像解析軟體，測定900個粉末的粒徑，算出其個數平均粒徑。此時，粒徑係包入粒子的最小圓的直徑。

【0060】 3)X射線光電子分光分析(XPS)測定

使用X射線光電子分光分析裝置(Thermo Fisher Scientific股份公司製，K-ALPHA⁺)，測定粉末表面的Ni2p_{3/2}光譜，使用分析裝置附屬的解析軟體「Avantage Ver.5.951」，將該光譜進行波峰分離，算出金屬鎳的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比、歸屬於鎳和氧的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比、歸屬於鎳和氫氧化物的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比。

【0061】 4)分散性評價

將鎳粉末0.05g放入純水100g，以超音波分散機(Sonic Technology股份公司，GSD600AT)進行分散1分鐘。試料的分散處理後，使用3μm的薄膜過濾器(membrane filter)進行減壓過濾，若全部量漿料通過薄膜過濾器擁有的時間為30秒鐘以內的話，則設為良好(○)，在花費比30秒鐘多的時間的情況下，設為不良(×)。

【0062】 5)氧化鎳及氫氧化鎳的被膜的厚度

將鎳粉末直接撒在貼有火棉膠膜的銅製薄片網篩上，之後使其蒸鍍碳而作成測定試料。接著，使用穿透型電子顯微鏡(日本電子股份公司製，JEM-2100F)，在加速

電壓 200kV 的條件下觀察測定試料的晶格影像，對鎳粉末表面的氧化鎳及氫氧化鎳的被膜厚度進行 6 點測定，算出其平均。

【0063】 6) 2% 熱收縮溫度及燒結行爲

混合鎳粉末 1g、樟腦 3 重量%及丙酮 3 重量%，填充於內徑 5mm、長度 10mm 的圓柱狀模具，之後施加面壓 1 噸的荷重作成試驗片。將此試驗片，使用熱膨脹收縮行爲 (dilatometry) 測定裝置 (TMA, 8310, Rigaku 股份公司製)，在氮氣 (含有氫氣 2%) 的氣體環境下、在升溫速度 10°C / 分鐘的條件下進行測定。此外，將利用熱膨脹收縮行爲測定裝置 (TMA) 所測定的 2% 熱收縮的溫度作為 2% 熱收縮溫度。

【0064】 7) 比表面積

使用 BET 比表面積測定裝置 (Mountech 股份公司製)，在氮氣流下 160°C、1 小時的前處理後，進行比表面積測定，由該比表面積 S ，使用下述式 (式 1) 算出比表面積徑 d 。此處， ρ 為鎳的真密度。另外，算出個數平均粒徑 D 和比表面積徑 d 的比。

$$d = \frac{6}{\rho S} \quad \dots (式 1)$$

【0065】表 1

| | 實施例 1 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-------------|--------------|-------|-------|-------|
| 含氧量(重量%) | 1.5 | 1.3 | 1.0 | 3.0 |
| 平均粒徑(nm) | 191 | 191 | 191 | 196 |
| XPS | 金屬鎳的比例(%) | 11.0 | 17.6 | 35.4 |
| | 表面氧化物的比例(%) | 68.1 | 43.3 | 9.5 |
| | 表面氫氧化物的比例(%) | 20.9 | 39.1 | 55.1 |
| 分散性評價 | ○ | ○ | ○ | × |
| 被膜厚度平均(nm) | 3.9 | 2.6 | 3.2 | 6.9 |
| 2%熱收縮溫度(°C) | 447 | 400 | 381 | 517 |
| 比表面積徑(nm) | 150 | 157 | 168 | 139 |
| 比表面積徑/平均粒徑 | 0.79 | 0.82 | 0.88 | 0.71 |

【0066】由表 1 可知，表面氧化物的比例較比較例 1、2 的鎳粉末高的實施例 1 的鎳粉末，同樣地其分散性評價較表面氧化物的比例高的比較例 3 的鎳粉末優異。由此可推定，實施例 1 的鎳粉末係分散性優異，因此在製造積層陶瓷電容器之際鎳粉和共同材料的混合變得充分，可謀求防止脫層。

【0067】此外，知道了實施例 1 的鎳粉末的被膜厚度較比較例 1、2 的鎳粉末大。

【0068】另外，在 2% 熱收縮溫度方面，實施例 1 的鎳粉末較比較例 1、2 的鎳粉末高，此外，在圖 1 的燒結行爲中，完全沒有在 300~400°C 的低溫區域的體積變化而燒結行爲穩定。

【0069】由以上的結果，可推定：本發明的鎳粉末係在積層陶瓷電容器的製造步驟中顯示優異的燒結行爲，而且分散性優異，因此其結果，可謀求防止脫層。

【0070】如同以上說明，根據本發明的鎳粉末，在平均粒徑 250nm 以下中，與習知鎳粉末相比，燒結行爲非

常穩定，沒有在低溫區域的鎳粉末的收縮及膨脹，而且分散性優異，由此，使用了本發明的鎳粉末的膏，發揮了在積層陶瓷電容器的製造過程中能夠防止脫層的發生這樣的效果。

【0071】根據本發明，能提供與習知鎳粉末相比，燒結行為非常穩定，沒有在低溫區域的鎳粉末的收縮及膨脹，而且分散性優異，適合MLCC的製造的鎳粉末。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種鎳粉末，其特徵為：具有包含氧化鎳及氫氧化鎳的被膜，平均粒徑為250nm以下，在基於X射線光電子分光法(XPS)的鎳粉末表面層的鎳的化學鍵結狀態的解析中，歸屬於鎳和氧的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為55.0~80.0%，金屬鎳的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為5.0~15.0%，歸屬於鎳和氫氧基的鍵結狀態的波峰對Ni2p_{3/2}整體光譜的面積比為5.0~40.0%，該被膜的厚度平均為3.0~5.0nm。

圖式

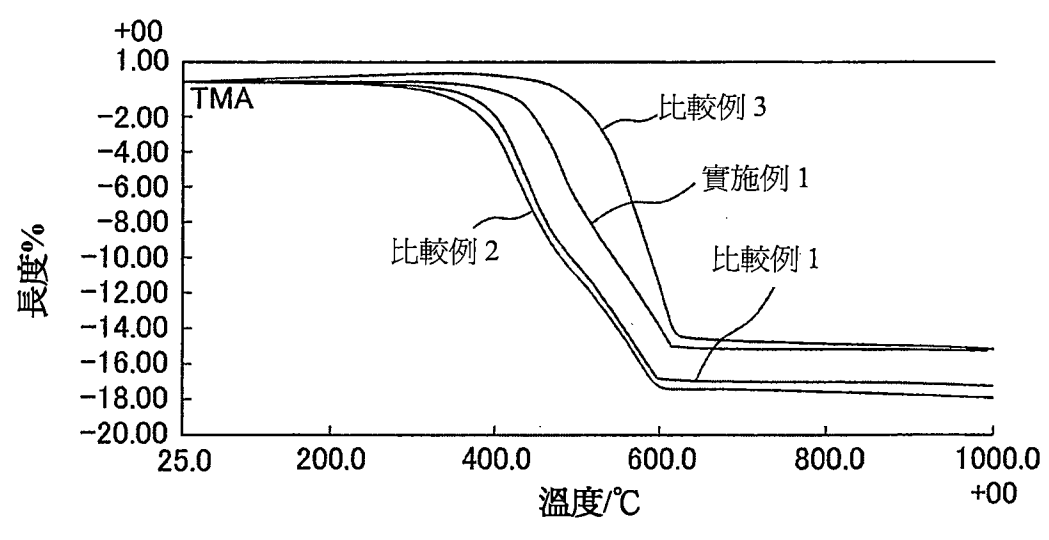


圖1