公告本

發明專利說明書

PD1073009

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：96136508

※ 申請日期： 96.9.29 ※IPC 分類：C22C 19/03
B22F 1/00
B22F 1/02
H01B 1/22
H01G 4/12
H01G 4/30

一、發明名稱：（中文/英文）

鎳-錸合金粉末及含有它之導電糊

NICKEL-RHENIUM ALLOY POWDER AND CONDUCTOR PASTE CONTAINING THE SAME

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

昭榮化學工業股份有限公司(昭栄化学工業株式会社)
SHOEI CHEMICAL INC.

代表人：（中文/英文）

淺田榮一(浅田榮一)/ASADA, EIICHI

住居所或營業所地址：（中文/英文）

日本國東京都新宿區西新宿2丁目1番1號
1-1, Nishishinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

國 籍：（中文/英文）

日本/Japan

三、發明人：（共 4 人）

姓 名：（中文/英文）

1.秋本裕二/AKIMOTO, YUJI
2.永島和郎/NAGASHIMA, KAZURO
3.木村哲哉/KIMURA, TETSUYA
4.釜堀康博/KAMAHORI, YASUHIRO

國 籍：（中文/英文）

1.～4.日本/Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本　　2006/10/02　　特願 2006-270672

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種鎳-錸合金粉末，其以鎳當作主成分，含有 0.1～10 重量%的錸之平均粒徑 0.05～1.0μm 的鎳-錸合金粉末，具有含鎳的氧化物及錸的氧化物之表面氧化膜，而且表面氧化膜中的氧量對於粉末的總量而言係 0.1～3.0 重量%，特別適合於形成積層陶瓷電子零件的內部電極層。所得到的粉末視需要與其它添加劑一起在有機媒液中均勻混合分散而成爲導電糊，尤其在使用於積層陶瓷電子零件的內部電極之形成時，藉由上述表面氧化膜可使與陶瓷層的燒結收縮行爲接近。又，不會發生過燒結所致的電極之球狀化。因此，形成更薄且緻密的連續性優異之內部電極。

六、英文發明摘要：

A nickel-rhenium alloy powder comprises nickel as the main component and 0.1 to 10% by weight of rhenium and has an average particle diameter of 0.05 to 1.0 μm and a surface oxide film which contains an oxide of nickel and an oxide of rhenium, and the oxide content in the surface oxide film is 0.1 to 3.0% by weight based on the total amount of the powder. It is particularly suitable for the formation of an internal electrode layer of laminated ceramic electronic parts. The obtained powder together with other adhesives as the need is homogeneously mixed and dispersed in an organic vehicle to form a conductor paste, which when particularly used for the formation of an internal electrode of laminated ceramic electronic parts, the sintering shrinkage behavior of it may approximate that of the ceramic layer by means of the above surface oxide film. Moreover, the sphericization of an electrode due to oversintering is not caused. Therefore, a thinner and denser internal electrode having excellent continuity is formed.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於電子領域中用於形成導體而使用的以鎳當作主成分的合金粉末。特別地，關於適用於形成積層電容器、積層感應器、積層致動器等的積層陶瓷電子零件之內部電極的以鎳當作主成分的鎳-銖合金粉末，及含有該合金粉末的導電糊。

【先前技術】

積層陶瓷電子零件(以下亦稱爲「積層電子零件」)一般係如下地製造。使介電體、磁性體、壓電體等的陶瓷原料粉末分散於樹脂黏結劑中，準備片化而成的陶瓷綠片(以下稱爲「陶瓷片」)。於該陶瓷片上，以指定的圖案來印刷以導電性粉末當作主成分，依照所欲含有陶瓷粉末等的無機粉末分散在含有樹脂黏結劑及溶劑的媒液中而成之內部電極用導電糊，使乾燥及去除溶劑，形成內部電極乾燥膜。將具有所得到的內部電極乾燥膜之陶瓷片，以複數片堆積、壓黏，得到陶瓷片與內部電極糊層所交互積層而成的未煅燒之積層體。將該積層體裁切成指定的形狀後，經過將黏結劑加熱分解使飛散的脫黏結劑步驟，藉由在高溫煅燒，同時進行陶瓷層的燒結與內部電極層的形成，得到陶瓷基體。然後，在基體的兩端面燒附端子電極，得到積層電子零件。端子電極亦有與未煅燒的積層體同時煅燒的情況。

作爲內部電極用導電糊的導電性粉末，最近代替鈀、

銀等的貴金屬粉末，使用鎳、銅等的賤金屬粉末係成爲主流，隨著此，積層體的煅燒，亦以賤金屬粉末在煅燒中不氧化的方式，通常在氧分壓極低的非氧化性氣氛中進行。

近年來，強烈要求積層電子零件的小型化、高積層化，尤其於使用鎳當作導電性粉末的積層陶瓷電容器中，陶瓷層、內部電極層的薄層化皆快速地進展。然而，若言及內部電極，由於電容器的煅燒溫度通常爲 1200℃以上的高溫，故鎳粉末成爲過燒結的狀態，除了煅燒後發生大的空隙導致電阻值的上升，亦有過度的粒成長導致電極的球狀化，使外觀的電極厚度變厚的問題，在內部電極的薄層化係有限度。

又，爲了將電極薄層化，於內部電極用導電糊中，雖然使用粒徑 1μm 以下、尤其 0.5μm 以下的極微細之鎳粉末，但如此微細的鎳粉末由於活性高，燒結開始溫度極低，故即使藉由在煅燒中還早的階段中開始燒結，內部電極也成爲不連續。即，鎳粒子於非氧化性氣氛中煅燒時，即使爲比較活性低的單結晶粒子，在 400℃以下的低溫也開始燒結、收縮。另一方面，構成陶瓷片的陶瓷粒子開始燒結的溫度一般爲遠高於此的高溫，於與上述含鎳粉末的內部電極糊同時煅燒時，由於陶瓷層不會與鎳膜一起收縮，故鎳膜在面方向成爲被拉伸的形式。因此，茲認爲在比較低溫的燒結鎳膜中所產生的空隙，隨著在高溫範圍的燒結之進行而擴大，容易成爲大的空穴。於如此的內部電極中若發生大的空隙，則引起電阻值的上升或斷線，電容器的靜電

容量會降低。

另外，由於起因於煅燒中的鎳之氧化還原反應，發生體積的膨脹收縮，故內部電極與陶瓷層的燒結收縮行爲不一致，此亦成爲發生脫層或龜裂等的構造缺陷之原因，良率、可靠性會降低。而且，由於微細鎳粉末的表面活性高，在氮氣氛等的非氧化性氣氛中進行脫黏結劑時，對於媒液當作分解觸媒而作用，樹脂在比通常的分解溫度還低的溫度會爆發地分解。於該情況下，不僅由於發生劇烈的氣體而導致龜裂或脫層，而且由於劇烈反應，樹脂不能完全揮散，產生碳質殘渣，起因於此而造成電容器特性的降低、構造缺陷的發生、可靠性的降低之問題。即，脫黏結劑後在內部電極層所殘留的碳，在接著高溫之陶瓷燒結步驟中氧化、氣體化而飛散時，由陶瓷層抽出氧，使陶瓷基體的強度降低，使靜電容量、絕緣電阻等的電氣特性惡化。又，由於碳會使鎳粉末的熔點降低，故亦引起過燒結。

爲了解決如此的問題，專利文獻 1 中揭示作爲導電性粉末，以鎳當作主成分，含有 20 莫耳%以下的比鎳之熔點還高的釕、銠、銥、鉑中之至少 1 種元素，使用含有平均粒徑 0.01～1.0μm 的合金粉末之導電糊，形成積層陶瓷電容器的內部電極，則即使內部電極層的厚度變薄時，也可抑制煅燒階段的鎳粉末之粒成長，藉此可防止球狀化、斷線、龜裂等，可有效地抑制靜電容量的降低。專利文獻 2 中記載一種導電糊，其使用一種在鎳粉末表面上具有含釕、銠、銥、鉑中至少 1 種元素的被覆層之粉末，也能有同樣的效

果。

又，例如專利文獻 3 中揭示藉由在鎳粉末的表面上形成具有某一程度的厚度之緻密氧化膜，可壓低煅燒時鎳的氧化還原所致的體積及重量之變化，而且可提高燒結開始溫度，有效地防止脫層。

[專利文獻 1] WO2004/070748 號公報

[專利文獻 2] 特開 2004-319435 號公報

[專利文獻 3] 特開 2000-45001 號公報

【發明內容】

發明所欲解決的問題

上述鎳的合金粉末及被覆粉末，尤其鎳-銖合金粉末或銖被覆鎳粉末(以下亦將此等總稱爲「含銖的鎳粉末」)，係不會對介電體的特性有不良影響，可形成比使用純鎳粉末之情況還薄的內部電極層。

然而，含銖的鎳粉末之活性一般有比純鎳粉末還高的傾向，尤其若粒徑變極小，則在導電糊的煅燒時，低溫的燒結之進行係快速的，而且會引起如前述的樹脂之劇烈分解。

本發明人們嘗試藉由使含銖的鎳粉末被表面氧化以降低表面活性，藉由延遲燒結開始以更使燒結行爲與陶瓷層成一致，惟效果參差不齊。

茲認爲如此效果的參差不齊係起因爲含銖的鎳粉末之特有性質。即，銖若氧化，則在數百℃左右的低溫具有昇華性質，由於上述表面氧化處理而發生種種問題。例如，

於鉍被覆的鎳粉末中，由於上述表面氧化處理時的加熱而使鉍被膜氧化及飛散。又，即使於鎳與鉍合金化的粉末中，若鉍的比率高，則由於表面氧化處理時的加熱而生成氧化鉍，由於其昇華而使合金組成變化，不能充分得到與鉍合金化的效果。而且，鎳-鉍合金粉末表面所形成的氧化膜，在煅燒中的低溫會被分解及去除，推測此亦爲粉末的耐熱性變低，燒結行爲無法固定的一個原因。又，薄的表面氧化膜雖然具有抑制粉末之超出其以外的氧化進行之作用，但亦有由於該氧化膜被分解而降低耐氧化性，在煅燒中鉍成分會氧化、飛散，合金組成會變化，對介電體層造成不利影響的問題。

本發明之目的係爲了解決如上述的問題，提供即使極微細但活性也低，使用其例如於形成積層陶瓷電容器等的積層陶瓷電子零件之內部電極時，可使更接近陶瓷層的燒結收縮行爲，而且可防止高溫的過燒結，因此能更薄地形成連續性優異的內部電極之含鉍的鎳粉末，及使用其的導電糊。特別地，目的爲提供即使將內部電極薄層化，靜電容量等電氣特性也不會降低，而且沒有構造缺陷，可製造高積層且小型的可靠性高之積層陶瓷電子零件之含鉍的鎳粉末，及使用其的積層陶瓷電子零件之內部電極用導電糊。

解決問題的手段

本發明人等檢討於含鉍的鎳粉末上，再現性良好地形成薄且在某一程度的高溫之前不會分解的能維持在粒子表面上之強固的表面氧化膜。結果發現若爲特定的粒徑範

圍、特定組成的鎳-鉻合金粉末，則幾乎不會發生鉻成分的蒸發飛散，且不會損害後合金的特性，可形成的良好的表面氧化膜，而且藉由使用形成有如此安定表面氧化膜的鎳-鉻合金粉末，能形成薄且連續性優異的內部電極被膜。本發明係以該知識爲基礎而完成者。

即，本發明係由以下的構成所成。

(1) 一種鎳-鉻合金粉末，其特徵爲以鎳當作主成分，含有0.1～10重量%的鉻之平均粒徑0.05～1.0μm的鎳-鉻合金粉末，具有含鎳的氧化物及鉻的氧化物之表面氧化膜，而且表面氧化膜中的氧量對於粉末的總量而言係 0.1～3.0重量%。

(2) 如上述(1)記載的鎳-鉻合金粉末，其中將上述鎳-鉻合金粉末在氮-氫還原氣氛中，以5℃/分鐘的速度從室溫升溫到1300℃爲止進行TMA測定時，對於1300℃的收縮率而言其顯示20%收縮率的溫度係在400～800℃的範圍。

(3) 如上述(1)或(2)記載的鎳-鉻合金粉末，其中於上述表面氧化膜中存在有矽的氧化物。

(4) 如上述(1)至(3)中任一項記載的鎳-鉻合金粉末，其中上述鎳-鉻合金粉末更含有硫。

(5) 如上述(4)記載的鎳-鉻合金粉末，其中上述硫係偏析於表面附近。

(6) 如上述(4)或(5)記載的鎳-鉻合金粉末，其中上述硫的含量，對於粉末全體的重量而言，以硫原子換算係100～2,000ppm。

(7) 一種積層陶瓷電子零件的內部電極形成用導電糊，其特徵爲含有如上述(1)至(6)中任一項記載的鎳-銖合金粉末當作導電性粉末。

發明的效果

本發明之具有表面氧化膜的鎳-銖合金粉末，於用在積層陶瓷電子零件的內部電極之形成時，由於可抑制煅燒時的低溫之燒結開始和進行，且耐氧化性亦良好，故可使電極層與陶瓷層的燒結收縮行爲接近。又，不會發生過燒結所致的電極之球狀化。故，可形成薄且空隙少的低電阻之電極。因此，例如於積層陶瓷電容器的情況，不會降低靜電容量等的電氣特性，可將內部電極層及陶瓷層更薄層化，可謀求小型化、高積層化。而且，起因於煅燒中的氧化還原之脫層、龜裂等的構造缺陷亦少。再者，可安定化脫黏結劑步驟的黏結劑分解行爲，可抑制起因於殘留碳所致的積層陶瓷電子零件之構造缺陷的發生或電氣特性的降低。因此，於陶瓷層、內部電極層的厚度薄之高積層品中，也可良率高地得到可靠性高的積層陶瓷電子零件。

特別地，當矽成分以氧化物存在上述表面氧化膜中時，可形成更薄且連續性高的優異內部電極膜。再者，藉由在本發明的鎳-銖合金粉末中含有硫，可抑制起因於脫黏結劑步驟所致的電子陶瓷零件之電氣性能的降低，大體上消除構造缺陷的發生。

【實施方式】

實施發明的最佳形態

於本發明中，鎳-銖合金粉末中的銖含量，對於合金粉末總量而言，係在 0.01～10 重量%的範圍內。若含量低於 0.01 重量%，則例如在使用作爲積層陶瓷電子零件的內部電極用時，鎳的過燒結抑制效果變小，內部電極的薄層化變困難。若銖超過 10 重量%，則難以成爲均質的合金，會相分離，析出銖相或含許多銖的相，損害作爲鎳-銖合金的特性，而且煅燒中銖進行氧化，合金組成會變化，或由所形成的積層零件之內部電極部所昇華的氧化銖會對介電體造成不良影響。藉由使銖含量在上述範圍內，可不會發生如此的問題，可形成含鎳氧化物及銖氧化物的安定之表面氧化膜。銖含量特佳爲在 1.0～8.0 重量%的範圍內。

構成鎳-銖合金粉末的各個合金粒子之合金組成未必定要爲均質，例如可以爲從粒子的表面到中心部，具有銖的濃度梯度之合金粒子。

於本發明的鎳-銖合金粉末中，不將含有作爲主成分的鎳與銖以外的第 3 成分者排出在外。作爲第 3 成分，例如可以含有鉑、鈀、鐵、鈷、釕、銠等之與銖可合金化者，以及少量的金、銀、銅、鎢、鈮、鉬、釩、鉻、鋯、鉭等的金屬元素。再者，亦可以含有少量的使鎳的觸媒能力降低之輕元素，例如硫、磷、矽等。

本發明的鎳-銖合金粉末之平均粒徑若小於 0.05μm，則活性過高而變成難以抑制低溫的燒結或低溫的樹脂分解。又，於製造導電糊時，由於爲了使分散及得到適當的黏度特性，必須大量的溶劑或分散劑等的有機成分，故於印刷

糊，作乾燥時，得不到緻密的電極乾燥膜，因此，變成難以形成連續性良好的煅燒膜。又，對應於積層電子零件的小型化、高積層化的要求，爲了將內部電極層作薄層化，鎳-銖合金粉末的平均粒徑必須爲 1.0μm 以下。特別地，爲了形成緻密且平滑性高的薄內部電極層，較佳爲使用平均粒徑 0.05～0.5μm、比表面積 1.5～15m^2/g 的極微細之分散性良好的粉末。再者，於本發明中，粉末的平均粒徑，只要沒有特別預先指明，則表示由 BET 法所測定的比表面積所換算的比表面積徑。

本發明的合金粉末係藉由將上述特定粒徑範圍內之含有特定量的銖之鎳-銖合金粉末作特定量表面氧化，形成含有鎳的氧化物及銖的氧化物之安定的薄表面氧化膜者。表面氧化膜除了含有鎳的氧化物及銖的氧化物，亦可以含有合金中所可含有的上述第 3 成分之氧化物。又，也可以含有含合金成分的複合氧化物，例如鎳與銖的複合氧化物。茲認爲表面氧化膜中所含有的銖氧化物係藉由與鎳的氧化物連結而安定化。

藉此，即使爲極微細的粉末，表面活性也降低，粒子表面擴散支配的比較低溫之粒子的燒結係被抑制，燒結開始溫度可轉移到高溫。因此，於使用如此的鎳-銖合金粉末於形成積層陶瓷電子零件的內部電極之情況，茲認爲在積層陶瓷電子零件的煅燒時，該內部電極層的低溫範圍中之燒結收縮的開始和進行變緩慢，結果電極中的空隙之發生及其擴大係被抑制。又，由於抑制煅燒中超出其以外的氧

化之進行，故耐氧化性優異，亦防止煅燒中起因於氧化還原的體積變化所致的脫層、龜裂之發生。

表面氧化膜的量，以對於合金粉末全體而言表面氧化膜中所含有的總氧量之比例而言，係在0.1～3.0重量%的範圍內。於本發明中，表面氧化膜中的氧量係表示將該合金粉末在還原性氣氛中加熱到900℃爲止時所脫離的氧量，具體地，於由含有4%的H_2的N_2氣體所構成的還原性氣氛中，將粉末從常溫加熱到900℃爲止時，由當作重量變化率所測定的強熱減量扣除碳及硫等在該條件下所揮發的氧以外之揮發性元素的含量而得之值。氧量若少於0.1重量%，則氧化膜的厚度變薄，由於無法覆蓋表面全體，故效果變小。又，若超過3.0重量%，則在還原性氣氛中煅燒積層電子零件時，由於氧化物的還原所致的氣體發生及體積變化會變大，故變成難以得到緻密的電極膜，同時會引起龜裂或脫層。特別地，較佳爲在0.3～2.0重量%的範圍內。而且，以平均厚度大約30nm以下般的薄氧化膜來均勻覆蓋表面全體時，更有效果。

氧化膜的安定性，即於煅燒中任何程度的高溫之前是否強固地結合於合金粉末粒子表面，以及氧化膜是否均勻覆蓋任何程度的表面，係可藉由在與煅燒氣氛同樣的還原氣氛中加熱時之收縮行爲來近似地表示。於本發明中，將粉末成形體，在含4%的H_2之N_2氣所構成的還原氣氛中，以5℃/分鐘的速度從室溫升溫到1300℃爲止，進行熱機械分析(TMA)時，對於1300℃的收縮率而言其顯示20%收縮

率的溫度宜在 400～800℃的範圍內，尤其在 430～800℃的範圍內，由於降低電極的空隙率之效果大，故係較宜。

爲了形成在低溫不易分解的強固表面氧化膜，在上述表面氧化膜中較佳爲存在有矽的氧化物。當矽以氧化物存在鎳-鉻合金粉末的表面氧化膜中時，茲認爲與上述鎳的氧化物和鉻氧化物連結而使氧化膜安定化。藉此，鉻氧化物不會單獨地昇華，而且煅燒中在鎳-鉻合金粉末表面上確實維持緊密的氧化膜，直到高溫爲止。結果，顯示更優異的燒結行爲，可形成薄且空隙少的優異之內部電極層，同時得到龜裂或脫層等的構造缺陷少之積層電子零件，故係較宜。

再者，矽如後述地亦具有在鎳-鉻合金粉末上生成均勻表面氧化膜的作用，藉由在使鎳-鉻合金粉末被表面氧化時，預先在合金粉末中含有矽成分，則不進行超出需要的氧化，可確實地形成極薄且均勻被覆合金粒子表面全體的氧化膜。因此，茲認爲粉末的燒結抑制作用或提高耐氧化性的作用係變得更顯著。

氧化膜中的矽氧化物之含量，較佳爲對於粉末全體的重量而言以矽原子換算係 10～10,000ppm，更佳係 100～5,000ppm。若少於 10ppm，則氧化膜的改善安定性之效果小，而若多於 10,000ppm，則無法忽視對介電體特性的影響。

於本發明中，較佳爲在上述鎳-鉻合金粉末中含硫成分。硫較佳爲偏析在合金粒子的表面附近而存在。如前述地，鎳-鉻合金粉末的表面活性係比純粹的鎳還高。藉由將

表面氧化而不使純粹的金屬表面露出表面，及藉由含有矽，則可降低表面活性，但是藉由再添加硫，可極有效地減低表面活性。藉此，防止脫黏結劑時的觸媒作用所發生的低溫的樹脂之劇烈燃燒，構造缺陷的發生，或碳殘留及由此所引起的基體強度、電氣性能的降低等。

茲認爲該作用係因爲：硫存在於合金粉末粒子的表面附近，尤其表面氧化膜存在時，藉由在該氧化膜之部分薄的地方等存在有硫，可降低粒子表面全體的觸媒活性，同時對於鎳的結合力強，在脫黏結劑時的強還原性氣氛下即使表面氧化膜被還原時，也不會自表面脫離。

硫的含量，較佳爲對於粉末全體的重量而言，以硫原子換算係 100～2,000ppm。若少於 100ppm，則表面活性的降低效果弱，而若多於 2,000ppm，則擔心對介電體特性的影響，而且無法忽視積層陶瓷電子零件之煅燒時所發生的含硫氣體對煅燒爐所產生的傷害。

＜製法＞

製造本發明的鎳-銖合金粉末之方法係沒有限制。例如有微粉化法，濕式還原法，金屬化合物的氣相還原之化學氣相析出法(CVD)，將金屬蒸氣冷卻、凝結的物理氣相析出法(PVD)，以及將金屬化合物作熱分解的方法，例如本案申請人在特開 2002-20809 號等所記載的使熱分解性金屬化合物粉末在氣相中分散的狀態下作熱分解的方法，本案申請人在特開 2007-138280 號(特願 2006-71018 號)中所記載的方法等。特別地，特開 2007-138280 號中所記載的方法，由

於可以簡單且安定地製造組成上均質的微細鎳-鉻合金粉末，故係較宜。特開2007-138280號所提案的製造方法，係使固相及/或液相狀態的鎳等之主成分金屬粒子分散在氣相中，藉由將鉻氧化物蒸氣還原，以在該金屬粒子的表面析出鉻，在高溫下擴散於粒子中者。

形成表面氧化膜的方法亦沒有限定，例如可將合金粉末在氧化性氣氛中，邊防止凝聚邊進行加熱處理，而將表面以一定量氧化。又，例如於氣相析出法、特開2002-20809號等中所記載的將熱分解性金屬化合物粉末在氣相中作熱分解的方法、或特開2007-138280號記載的方法等中，在將高溫所生成的合金粉末於氣相中分散著而照原樣地進行冷卻的步驟中，藉由混合空氣等的氧化性氣體，由於不會引起粉末的凝聚，能瞬間形成均勻的薄氧化膜，故係較宜。於該情況下，藉由所生成的粒子與氧化性氣體的接觸溫度等，可以調整氧化量。爲了薄且均勻地形成安定的表面氧化膜，採用本案申請人的特開2007-157563號(特願2005-352925號)中所記載的減低碳量之方法，亦有效於減低鎳-鉻合金粉末所含有的當作雜質之碳量。於該情況下，碳的含量，以對於單位重量的合金粉末而言碳成分的重量比率(碳原子換算)計，較佳爲控制在粉末的每$1m^2/g$比表面積爲200ppm以下。

爲了在表面氧化膜中含有矽，有在將鎳-鉻合金粉末作表面氧化後，使與矽化合物接觸，接著作熱處理的方法，或藉由預先對含有矽的鎳-鉻合金粉末作表面氧化處理，以

將矽的至少一部分當作氧化物併入表面氧化膜中的方法等。例如，於如前述地將高溫所生成的合金粉末在氣相中分散著，照原樣地以氧化性氣體作表面氧化時，藉由在合金粉末中預先含有矽，矽成分自鎳-鉻合金粉末滲出到表面，而併入氧化膜中，可形成含有矽氧化物的表面氧化膜。於該方法中，由於矽具有在鎳-鉻合金粉末上使均勻生成表面氧化膜的作用，形成薄且均勻被覆合金粒子表面全體的氧化膜，故係較宜。再者，於上述方法中，要在鎳-鉻合金粉末中預先含有矽，有種種的方法，但較佳爲採用例如於上述特開 2007-138280 號記載的製造方法中，預先在原料的鎳粉末中含有矽的方法，或與鉻氧化物蒸氣一起將矽烷系化合物或矽氧烷系化合物等的矽化合物當作氣體送入之方法等。

使含有硫的方法亦沒有限定。例如，有將合金粉末與硫粉末混合，在密閉的容器內加熱之方法，或在合金粉末上使含有硫化氫氣體或亞硫酸氣體等的含硫氣體流通而反應之方法等。又，於氣相析出法、特開 2002-20809 號等記載的將金屬化合物粉末在氣相中作熱分解的方法、或特開 2007-138280 號記載的方法等中，藉由在合金原料中含有硫化合物，或將硫化氫氣體或亞硫酸氣體、硫醇系的有機硫化合物之氣體等加到反應系中，可得到含硫的鎳-鉻粉末。

＜導電糊＞

本發明的導電糊係至少含有當作導電性粉末的上述鎳-鉻合金粉末，將其分散在含有樹脂黏結劑及溶劑的媒液

者。作爲樹脂黏結劑，並沒有特別的限制，可以使用導電糊中所通常使用者，例如乙基纖維素、羥乙基纖維素等的纖維素系樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、丁縮醛樹脂、環氧樹脂、苯酚樹脂、松香等。樹脂黏結劑的配合量係沒有特別的限定，但通常對於 100 重量份的導電性粉末而言，係 1～15 重量份左右。作爲溶劑，只要能溶解上述黏結劑樹脂即可，並沒有特別的限定，可適當地選擇通常導電糊中所使用者來配合。例如可舉出醇系、酮系、醚系、酯系、烴系等的有機溶劑或水、或此等的混合溶劑。溶劑的量，只要通常所使用的量即可，並沒限制，可依照導電性粉末的性質形狀或樹脂的種類、塗佈法等來適宜配合。通常對於 100 重量份的導電性粉末而言，係 40～150 重量份左右。

於本發明的導電糊中，除了上述成分，亦可按照目的適當地配合通常所配合的某些成分，即包含與陶瓷片中所含有的陶瓷相同或近似組成的成分之陶瓷、或玻璃、氧化鋁、矽石、氧化鋯、氧化銅、氧化錳、氧化鈦等的金屬氧化物、蒙脫石等的無機粉末，或金屬有機化合物、可塑劑、分散劑、界面活性劑等。

本發明的導電糊可依照常用方法，使鎳-銻合金粉末與其它添加成分一起與媒液共捏合，均勻分散而製造，但不限定爲糊狀，亦可爲塗料狀或油墨狀。所得到的導電糊，特別適合於形成積層電容器、積層感應器、積層致動器等的積層陶瓷電子零件之內部電極，但另外亦可使用於形成

陶瓷電子零件的端子電極或厚膜導體電路。

【實施例】

接著，以實施例爲基礎來具體說明本發明，惟本發明不受此等實施例所限定。

實施例 1～6

以 2000g/hr 的供給速度將醋酸鎳四水合物的粉末供應給氣流式粉碎機，以 200L/min 的流速之氮氣使粉碎、分散。

另外，將錸氧化物(Re_2O_7)加熱到 300℃以產生錸氧化物蒸氣，以流速 10L/min 的氮氣當作載體，以錸金屬換算約 25g/hr 的供給速度，供應到分散有醋酸鎳粉末的氣流中。將此分散氣流導入經加熱到 1550℃的電爐內之反應管。將通過電爐內的氣流冷卻到 100℃左右爲止後，藉由袋濾器來回收所生成的粉末。此時藉由在冷卻管設置空氣的導入管，導入空氣而使生成的粉末被表面氧化。導入管係在氣流的流動方向中設有複數個，藉由其位置來改變生成粒子與空氣的接觸溫度，以控制生成粉末的表面氧化量。

藉由掃描式電子顯微鏡(SEM)的觀察，在上述任一情況中，確認所生成的粉末皆爲由平均粒徑約 0.3μm 以下的球形粒子所構成的粒徑一致之分散性良好的粉末。又，藉由掃描式透射型電子顯微鏡(STEM)的觀察，確認粒子表面上形成有氧化膜。藉由光電子分光分析法(ESCA)的解析，確認此表面氧化膜含有鎳氧化物、錸氧化物及矽氧化物。表面氧化膜的平均厚度爲數 nm～30nm 左右。於粉末的 X 射線繞射計之分析中，鎳的繞射線係稍微移向低角側，由於

沒有看到鎳以外的繞射線，故顯示鉻固溶且合金化於鎳中。

又，調查所得到的粉末之比表面積、平均粒徑、鉻含量、矽含量、氧含量、硫含量、碳含量，顯示於表 1 中。比表面積係藉由 BET 法來測定者，平均粒徑係由比表面積所換算的粒徑。鉻含量及矽含量係藉由感應耦合電漿分光分析(ICP)來定量。氧含量係指在氧化鋁船中秤量約 2 克粉末，於含 4%的 H_2 之 N_2 氣中從常溫加熱到 900℃ 爲止後，冷卻到室溫爲止時，測定重量變化率(%)(強熱減量)，自其扣除碳及硫的含量而得之值。硫及碳的含量係藉由碳-硫分析裝置(堀場製作所製 EMIA-320V)來測定。再者，於本實施例中，可以判斷所檢測出的微量矽及硫係從原材料或步驟所混入的雜質。

[粉末的特性之測定]

如以下地調查粉末的燒結-收縮行爲。以直徑 5mm 的高度約 3mm 的成形爲圓柱狀之粉末當作試料，於含 4%的 H_2 之 N_2 氣中，以 5℃/min 的速度從室溫升溫到 1300℃ 爲止，進行 TMA 測定。根據該測定結果，將對於 1300℃ 的收縮率而言其顯示 20%收縮率的溫度表示爲 TMA 收縮溫度，顯示於表 1 中。

如以下地進行導電糊的脫黏結劑特性之評價。摻合 100 重量份所得到的鎳-鉻合金粉末、5 重量份當作樹脂黏結劑的乙基纖維素、95 重量份當作溶劑的二氫萜品醇，使用 3 支輥式研磨機來捏合以製作導電糊。以膜厚成爲 250μm 的方式，將所得到的導電糊塗佈在 PET 薄膜上，在 150℃ 作乾

燥而去除溶劑。將此乾燥體在氮氣氛中以每分鐘 20℃的升溫速度升溫到 500℃爲止，進行熱重量測定，調查樹脂的分解開始溫度，將其當作脫黏結劑溫度顯示於表 1 中。

如以下地進行煅燒膜的連續性(煅燒膜被覆率)之測定。摻合 100 重量份所得到的鎳-鉻合金粉末、20 重量份的粒徑 50nm 之鈦酸鋇粉末、5 重量份的乙基纖維素、95 重量份的二氫萜品醇，使用 3 支輥式研磨機來捏合以製作導電糊。以金屬換算成爲 0.8mg/cm^3 的塗佈量之方式，將所得到的導電糊塗佈在氧化鋁基板上，於含 4%的 H_2 之 N_2 氣中在 1200℃煅燒。以 SEM 來觀察煅燒膜，藉由所觀察的影像之畫像處理，計測煅燒膜的基板被覆率，顯示於表 1 中。數字愈大則表示連續性愈良好。

實施例 7～8

除了於分散有醋酸鎳粉末的氣流中，以流速 10L/min 的經加熱之氮氣來氣化及供應鉻氧化物蒸氣，加上經異丙醇所稀釋的四乙氧基矽烷溶液以外，於與實施例 1～6 同樣的條件下，製造鎳-鉻合金粉末。

同樣地進行所得到的粉末之解析，在任一情況中，與實施例 1～6 所得者比較下，確認皆爲更均勻厚度的氧化膜覆蓋表面全體、粒徑一致的分散性良好之球狀合金粉末。又，藉由 ESCA，確認在表面氧化膜中含有鎳氧化物、鉻氧化物及矽氧化物。氧化膜的平均厚度爲 10nm～20nm 左右。

與實施例 1～6 同樣地測定所得到的粉末之比表面積、平均粒徑、鉻含量、矽含量、氧含量、硫含量、碳含量、

TMA 收縮溫度、導電糊的脫黏結劑溫度、煅燒膜的基板被覆率，顯示於表 1 中。

實施例 9～10

除了於分散有醋酸鎳粉末的氣流中，供應鉍氧化物蒸氣及四乙氧基矽烷蒸氣，加上經氮氣所稀釋的硫化氫氣體以外，於與實施例 7～8 同樣的條件下，製造鎳-鉍合金粉末。

同樣地進行所得到的粉末之解析，在任一情況中，確認皆爲具有平均 10nm～20nm 左右之均勻厚度的表面氧化膜、粒徑一致之分散性良好的球狀合金粉末。又，藉由 ESCA，確認在表面氧化膜中含有鎳氧化物、鉍氧化物及矽氧化物，而且在粒子表面附近有硫的存在。

與實施例 1～6 同樣地測定所得到的粉末之比表面積、平均粒徑、鉍含量、矽含量、氧含量、硫含量、碳含量、TMA 收縮溫度、導電糊的脫黏結劑溫度、煅燒膜的基板被覆率，顯示於表 1 中。

實施例 11～12

除了改變鉍氧化物蒸氣的供給量，供給鉍氧化物蒸氣加上經氮氣所稀釋的硫化氫氣體以外，於與實施例 1～6 同樣的條件下，製造鉍含量及硫含量不同的合金粉末。

同樣地進行粉末之解析，結果確認爲平均厚度 20nm 左右的具有表面氧化膜的粒徑一致之分散性良好的球狀鎳-鉍合金粉末，表面氧化膜含有鎳氧化物、鉍氧化物，而且在粒子表面附近有硫的存在。

與實施例 1～6 同樣地測定所得到的粉末之比表面積、

平均粒徑、鋂含量、矽含量、氧含量、硫含量、碳含量、TMA 收縮溫度、導電糊的脫黏結劑溫度、煅燒膜的基板被覆率，顯示於表 1 中。

實施例 13

除了醋酸鎳四水合物粉末的供給速度成爲 5000g/hr，鋂氧化物蒸氣的供給速度以鋂金屬換算成爲約 60g/hr 以外，於與實施例 1～6 同樣的條件下，製造鎳-鋂合金粉末。

與實施例 1～6 同樣地測定所得到的粉末之比表面積、平均粒徑、鋂含量、矽含量、氧含量、硫含量、碳含量、TMA 收縮溫度、導電糊的脫黏結劑溫度、煅燒膜的基板被覆率，顯示於表 1 中。

實施例 14

除了醋酸鎳四水合物粉末的供給速度成爲 200g/hr，鋂氧化物蒸氣的供給速度以鋂金屬換算成爲約 2.5g/hr 以外，於與實施例 11～12 同樣的條件下，製造鎳-鋂合金粉末。

與實施例 1～6 同樣地測定所得到的粉末之比表面積、平均粒徑、鋂含量、矽含量、氧含量、硫含量、碳含量、TMA 收縮溫度、導電糊的脫黏結劑溫度、煅燒膜的基板被覆率，顯示於表 1 中。

比較例 1～2

除了改變表面氧化量以外，於與實施例 1～6 同樣的條件下，製造鎳-鋂合金粉末。

比較例 3

除了不供給鋂氧化物蒸氣以外，於與實施例 1～6 同樣

的條件下，製造具有表面氧化膜的鎳粉末。

與實施例 1～6 同樣地測定比較例 1～3 所得之粉末的比表面積、平均粒徑、鋏含量、矽含量、氧含量、硫含量、碳含量、TMA 收縮溫度、導電糊的脫黏結劑溫度、煅燒膜的基板被覆率，顯示於表 1 中。

根據表 1，若比較實施例 1～6 與比較例 1～2 的結果，可知隨著粒子的表面氧化量在本發明的範圍內增加，TMA 收縮溫度會上升，煅燒膜的被覆率會提高。但，由比較例 2 可明知，表面氧化量若過多則反而降低被覆率。再者，於本實施例中，關於煅燒膜的連續性之評價，如果被覆率爲 70%以上，則判斷作爲積層陶瓷電容器的電極係爲實用程度，因此氧含量對於粉末總量而言必須是 0.1～3.0 重量%。又，可得到 TMA 收縮溫度爲 400℃以上、尤其 430℃以上的更優異之電極。

關於脫黏結劑溫度，由實施例 1～6 與比較例的結果可知，氧含量愈多，則抑制脫黏結劑活性而脫黏結劑溫度愈高。實施例 7～10 顯示由於含有矽而提高 TMA 收縮溫度，提高煅燒膜的被覆率。又，實施例 9～10 的結果顯示由於含有硫，即使氧含量爲比較低時，也可提高脫黏結劑溫度。於實施例 10 中，由於同時含有適量的矽和硫，可高效率地達成煅燒膜的被覆率之提高及脫黏結劑活性的抑制。又，比較例 3 的結果顯示上述本發明的效果以不含有鋏的鎳粉末係得不到。

[表 1]

	比表面積 (m^2/g)	平均粒徑 (μm)	鋰含量 (重量%)	矽含量 (ppm)	氧含量 (重量%)	硫含量 (pprn)	碳含量 (ppm)	TMA收縮溫度 (℃)	脫黏結劑溫度 (℃)	煅燒膜被覆率 (%)
實施例1	2.9	0.23	5.3	40	0.14	40	380	360	295	70
實施例2	2.9	0.23	5.2	40	0.31	50	380	400	304	75
實施例3	2.6	0.26	5.1	40	0.52	50	310	420	317	78
實施例4	2.9	0.23	5.3	40	0.75	50	300	430	323	81
實施例5	3.0	0.22	5.3	40	1.38	50	170	460	346	85
實施例6	3.2	0.21	5.2	40	3.00	50	150	480	359	77
實施例7	2.8	0.24	5.1	1080	0.33	50	250	630	336	88
實施例8	2.8	0.24	5.0	1100	1.05	50	210	680	352	93
實施例9	2.7	0.25	5.1	150	0.51	1030	110	550	366	89
實施例10	2.7	0.25	5.2	760	0.76	700	190	640	368	93
實施例11	2.8	0.24	3.4	40	1.26	690	230	430	367	80
實施例12	2.9	0.23	1.5	40	1.29	720	210	410	368	78
實施例13	1.0	0.67	5.0	40	0.48	40	240	430	321	76
實施例14	6.0	0.11	4.9	40	1.86	1190	220	400	365	87
比較例1	2.8	0.24	5.0	40	0.06	40	420	330	282	62
比較例2	3.0	0.22	5.1	40	3.48	40	140	490	361	68
比較例3	2.8	0.24	0.0	40	1.34	40	210	380	350	60

【圖式簡單說明】

無。

【元件符號說明】

無。

修正本

(2013年6月27日修正)
年 月 日修 正本

十、申請專利範圍：

1.一種鎳-鉻合金粉末，其特徵爲以鎳當作主成分，含有0.1～10重量%的鉻之平均粒徑0.05～1.0μm的鎳-鉻合金粉末，具有含鎳的氧化物及鉻的氧化物之表面氧化膜，而且表面氧化膜中的氧量相對於粉末的總量係0.1～3.0重量%。

2.如申請專利範圍第1項之鎳-鉻合金粉末，其中將該鎳-鉻合金粉末在氮-氫還原氣體環境中，以5℃/分鐘的速度從室溫升溫到1300℃爲止進行TMA測定時，相對於1300℃的收縮率之顯示其20%收縮率的溫度係在400～800℃的範圍。

3.如申請專利範圍第1或2項之鎳-鉻合金粉末，其中於該表面氧化膜中存在有矽的氧化物。

4.如申請專利範圍第1項之鎳-鉻合金粉末，其中該鎳-鉻合金粉末更含有硫。

5.如申請專利範圍第4項之鎳-鉻合金粉末，其中該硫係偏析於表面附近。

6.如申請專利範圍第4或5項之鎳-鉻合金粉末，其中該硫的含量，相對於粉末全體的重量，以硫原子換算係100～2,000ppm。

7.一種積層陶瓷電子零件的內部電極形成用導電糊，其特徵爲至少含有如申請專利範圍第1至6項中任一項之鎳-鉻合金粉末當作導電性粉末。

S