(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/176696 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 55/00 (2006.01) *H01C 7/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065313

(22) 国際出願日: 2012 年 6 月 15 日(15.06.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-136939 2011 年 6 月 21 日(21.06.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属鉱山株式会社(SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋五丁目１１番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川久保 勝弘(KAWAKUBO Katsuhiro) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋５－１１－３ 住友金属鉱山株式会社 機能性材料事業部内 Tokyo (JP). 前田 俊輝(MAEDA Toshiki) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋５－１１－３ 住友金属鉱山株式会社 機能性材料事業部内 Tokyo (JP). 進藤 拓生(SHINDO Takuo) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋５－１１－３ 住友金属鉱山株式会社 機能性材料事業部内 Tokyo (JP). 永野 崇仁(NAGANO Takahito) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋５－１１－３ 住友金属鉱山株式会社 機能性材料事業部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 河備 健二(KAWABI Kenji); 〒1700013 東京都豊島区東池袋三丁目９番７号 東池袋織本ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/176696 A1

(54) **Title**: RUTHENIUM OXIDE POWDER, COMPOSITION FOR THICK FILM RESISTOR ELEMENTS USING SAME, AND THICK FILM RESISTOR ELEMENT

(54) 発明の名称 : 酸化ルテニウム粉末、それを用いた厚膜抵抗体用組成物および厚膜抵抗体

(57) **Abstract**: Provided are: a ruthenium oxide powder which is produced, at low cost, as a material for electronic components such as a chip resistor, a hybrid IC and a resistive network each having a sufficient performance, even if the ruthenium content thereof is low; a composition for thick film resistor elements, which uses the ruthenium oxide powder; and a thick film resistor element. Specifically provided are: a ruthenium oxide (RuO_2) powder having a rutile crystal structure, which is characterized in that the crystallite diameter of the (110) plane as determined by an X-ray diffraction method is 3-10 nm and the Ru content is 73% by mass or more; a composition for thick film resistor elements, which is obtained by blending a glass powder and conductive particles that are formed of the ruthenium oxide powder as main constituent elements; and a thick resistor element paste, which is obtained by dispersing the composition for thick film resistor elements in an organic vehicle that contains a fatty acid, and which is characterized in that the content of the fatty acid is 0.1-10 parts by weight per 100 parts by weight of the ruthenium oxide.

(57) 要約: ルテニウムの含有率が低くても充分な性能を有するチップ抵抗器、ハイブリッドＩＣ、または、抵抗ネットワーク等の電子部品材料として安価に製造できる酸化ルテニウム粉末、それを用いた厚膜抵抗体用組成物および厚膜抵抗体を提供する。 ルチル型結晶構造を有する酸化ルテニウム（RuO_2）粉末であって、Ｘ線回折法でその（１１０）面を測定した結晶子径が３～１０ｎｍであり、かつＲｕ含有量が７３質量％以上であることを特徴とする酸化ルテニウム粉末；酸化ルテニウム粉末からなる導電性粒子とガラス粉末を主要構成成分として配合してなる厚膜抵抗体用組成物；厚膜抵抗体組成物が脂肪酸を含む有機ビヒクル中に分散した厚膜抵抗体ペーストであって、脂肪酸の含有量が酸化ルテニウム１００重量部に対して０．１～１０重量部であることを特徴とする厚膜抵抗体ペーストなどにより提供。

明　細　書

発明の名称 ：

酸化ルテニウム粉末、それを用いた厚膜抵抗体用組成物および厚膜抵抗体

技術分野

[0001] 本発明は、酸化ルテニウム粉末、それを用いた厚膜抵抗体用組成物および厚膜抵抗体に関し、ルテニウムの含有率が低くても充分な性能を有するチップ抵抗器、ハイブリッドＩＣ、または、抵抗ネットワーク等の電子部品材料として安価に製造できる酸化ルテニウム粉末、それを用いた厚膜抵抗体用組成物および厚膜抵抗体に関する。

背景技術

[0002] 一般にチップ抵抗器、ハイブリッドＩＣ、または、抵抗ネットワーク等の厚膜抵抗体は、セラミック基板に厚膜抵抗ペーストを印刷して焼成することによって形成されている。厚膜抵抗体用の組成物は、導電粒子として酸化ルテニウムを代表とするルテニウム酸化物粉末とガラス粉末を主な成分としたものが広く用いられている。

[0003] ルテニウム酸化物とガラス粉末が厚膜抵抗体に用いられる理由は、空気中での焼成ができ、抵抗温度係数（ＴＣＲ）を０に近づける事が可能である事に加え、広い領域の抵抗値の抵抗体が形成可能である事などが挙げられる。

[0004] ルテニウム酸化物とガラス粉末からなる厚膜抵抗用組成物では、その配合比によって抵抗値が変わる。導電粒子であるルテニウム酸化物の配合比を多くすると抵抗値が下がり、導電物の配合比を少なくすると抵抗値が上がる。この事を利用して、厚膜抵抗体では、ルテニウム酸化物とガラス粉末の配合比を調整して所望する抵抗値を出現させている。

[0005] ルテニウム酸化物として最も一般的なものは、ルチル型の結晶構造を有する酸化ルテニウム（RuO_2）であり、後述するルテニウム酸化物の種類の中では比抵抗が最も低い。そして、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末とガラス粉末の組み合わせでは、一般に$10^{-2}\Omega\cdot cm$～$10^{4}\Omega\cdot cm$（$10^{-4}\Omega\cdot m$

～１０^{2}Ω・ｍ）の領域の抵抗体が形成できる。

[0006] ルテニウム酸化物としては、ルチル型の結晶構造を有する酸化ルテニウム（ＲｕＯ$_{2}$）、パイロクロア型の結晶構造を有するルテニウム酸鉛、ルテニウム酸ビスマス、ペロブスカイト型結晶構造を有するルテニウム酸カルシウム、ルテニウム酸ストロンチウム、ルテニウム酸バリウム、ルテニウム酸ランタン等があり、これらはいずれも金属的な導電性を示す酸化物である。

ルチル型の結晶構造を有する酸化ルテニウム（ＲｕＯ$_{2}$）は、例えば、不定形酸化ルテニウム水和物を焙焼して得られたＲｕＯ$_{2}$ 粒子に、例えば、ＫＯＨおよびＮａＯＨの少なくとも一方を被覆させ、再び焙焼したのち、水洗、乾燥するなどの方法で製造されている（特許文献４参照）。

[0007] ルテニウム酸化物とガラス粉末からなる厚膜抵抗用組成物は、優れた抵抗体特性が得られるため広く用いられているが、ルテニウムは高価な貴金属であり、これを用いる厚膜抵抗体はコストが高い欠点がある。

そのためルテニウム酸化物とガラス粉末の組み合わせでは到達することが難しい、低い抵抗値領域の厚膜抵抗用組成物においては、導電物としてパラジウムと銀を添加することで所望の抵抗値を出現させている。しかし、パラジウムはルテニウムよりも高価な貴金属であり、この抵抗値が低い領域の厚膜抵抗体も同様にコストが高くなる欠点がある。また、ルテニウムとパラジウムは産出量が少ないため価格変動が激しく厚膜抵抗体の製造にかかる原料コストが安定しない。特に抵抗値が低い厚膜抵抗体程、ルテニウムもしくはパラジウム含有率が高いために価格が高く、製品価格が不安定になる。したがって、ルテニウム、抵抗値が低い領域においてはルテニウムとパラジウムの使用量を極力削減した低価格の厚膜抵抗体用組成物が望まれていた。

[0008] これまでに粒径の細かい酸化ルテニウム（ＲｕＯ$_{2}$）を厚膜抵抗体に用いた例として、特開平７－２２２０２（特許文献１）がある。この特許文献１では、比表面積が大きい酸化ルテニウムを使用する事によって静電放電（ＥＳＤ）に対する耐久性を改善されると述べており、比表面積が５０ｍ^{2}／ｇ以上であり、かつ結晶子サイズが２５ｎｍ以下である酸化ルテニウムの固形物を

使用した厚膜抵抗体組成物の例を挙げている。しかしながら、ここに記載された実施例では比表面積が最も大きいものでも５１．９ｍ^2／ｇであり、結晶子サイズの最も小さいものでも１３．３ｎｍである。この比表面積と結晶子サイズでは、厚膜抵抗体用組成物として十分に経済的な効果が得られるほどルテニウムを削減できない。

[0009] また、特開平８－２１７４５９（特許文献２）には、比表面積が７０ｍ^2／ｇ以上の酸化ルテニウム粉末を製造した例が記載されている（実施例）。しかし、結晶子に関する記載はない。また、酸化ルテニウム中のルテニウム含有量が最大７３．９％であることから水和した結晶の完全性が低い酸化ルテニウムであり、このような酸化ルテニウム粉末を用いた厚膜抵抗体は抵抗値が高くなり、厚膜抵抗体用組成物としてルテニウムを削減する事はできない。

[0010] この他、特開平４－２９０４０１（特許文献３）にも比表面積が２００ｍ^2／ｇであるルテニウム酸化物を導電粒子とする抵抗体ペーストが記載されている（実施例）。しかし、これも結晶子に関する記載はなく、H_2Oが２０％付加されているルテニウム酸化物と記載されていることから、水和した結晶の完全性が低いものである。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開平７－２２２０２号公報

特許文献2：特開平８－２１７４５９号公報

特許文献3：特開平４－２９０４０１号公報

特許文献4：特開平８－２６８７２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明の目的は、ルテニウムの含有率が低くても充分な性能を有するチップ抵抗器、ハイブリッドＩＣ、または、抵抗ネットワーク等の電子部品材料

として安価に製造できる酸化ルテニウム粉末、それを用いた厚膜抵抗体用組成物および厚膜抵抗体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上述した従来の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、導電性粒子とガラス粉末を主な構成成分とする厚膜抵抗体用組成物において、結晶性の高い酸化ルテニウムを用いることによって、その結晶子径が微細であっても、抵抗ペースト焼成時に粒成長が抑制されるようになることを見出し、このような酸化ルテニウム（RuO_2）を原料とすることによって、抵抗値が低くルテニウム含有率を削減した安価な厚膜抵抗体組成物を提供できることを確認して、本発明を完成するに至った。

[0014] すなわち、本発明の第１の発明によれば、ルチル型結晶構造を有する酸化ルテニウム（RuO_2）粉末であって、Ｘ線回折法でその（１１０）面を測定した結晶子径が３～１０ｎｍであり、かつＲｕ含有量が７３質量％以上であることを特徴とする酸化ルテニウム粉末が提供される。

[0015] また、本発明の第２の発明によれば、第１の発明において、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末の比表面積が７０～２００m^2／ｇであることを特徴とする酸化ルテニウム粉末が提供される。

また、本発明の第３の発明によれば、第１または２の発明において、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末は、結晶子径Ｄ１と比表面積径Ｄ２の比が、下記の式（１）を満たすことを特徴とする酸化ルテニウム粉末が提供される。

$$D1/D2 \geqq 0.70 \quad \cdots (1)$$

（ただし、結晶子径Ｄ１は、Ｘ線回折法によるルチル型結晶構造の（１１０）面での測定値（ｎｍ）であり、比表面積径Ｄ２は、粉末の比表面積をＳ（m^2／ｇ）、比重をρ（ｇ／cm^3）と表したときの$6\times10^{-6}/(\rho\cdot S)$の計算値（ｎｍ）である）

[0016] また、本発明の第４の発明によれば、第１～３のいずれかの発明において、酸化ルテニウム粉末からなる導電性粒子とガラス粉末を主要構成成分として配合してなる厚膜抵抗体用組成物が提供される。

また、本発明の第５の発明によれば、第４の発明において、導電性粒子として、さらに銀（Ａｇ）粉、パラジウム（Ｐｄ）粉、もしくはパラジウムによりコートされた銀粉の酸化物及び貴金属粉末のいずれか1種以上が配合されることを特徴とする厚膜抵抗体用組成物が提供される。

一方、本発明の第６の発明によれば、第４又は５の発明において、導電性粒子とガラス粉末は、質量比として５：９５～７０：３０の範囲で配合されることを特徴とする厚膜抵抗体用組成物が提供される。

また、本発明の第７の発明によれば、第４～６のいずれかの発明において、ガラス粉末は、５０％累計粒度が５μｍ以下であることを特徴とする厚膜抵抗体用組成物が提供される。

また、本発明の第８の発明によれば、第４～７のいずれかの発明において、厚膜抵抗体組成物が脂肪酸を含む有機ビヒクル中に分散した厚膜抵抗体ペーストであって、脂肪酸の含有量が酸化ルテニウム１００重量部に対して０．１～１０重量部であることを特徴とする厚膜抵抗体ペーストが提供される。

また、本発明の第９の発明によれば、第８の発明において、脂肪酸が、炭素数が１２以上の高級脂肪酸であることを特徴とする厚膜抵抗体ペーストが提供される。

[0017] また、本発明の第１０の発明によれば、第８の発明において、導電性粒子とガラス粉末は、質量比として５：９５～７０：３０の範囲で配合されることを特徴とする厚膜抵抗体ペーストが提供される。

さらに、本発明の第１１の発明によれば、第４～７のいずれかの発明の厚膜抵抗体用組成物を、セラミック基板上で焼成してなる厚膜抵抗体が提供される。

また、本発明の第１２の発明によれば、第８～１０のいずれかの発明の厚膜抵抗体ペーストを、セラミック基板に塗布した後、焼成して形成された厚膜抵抗体が提供される。

質量％

発明の効果

[0018] 本発明の方法によれば、ルチル型結晶構造を有する酸化ルテニウム（ＲｕＯ$_2$）粉末が、Ｘ線回折法でその（１１０）面を測定した結晶子径が３～１０ｎｍと微細であり、かつＲｕ含有量が７３質量％以上と結晶性が高いため、微細でありながら、抵抗ペースト焼成時に粒成長が抑制されるようになる。この効果は、酸化ルテニウム（ＲｕＯ$_2$）の比表面積が特定範囲であるとより大きくなり、該比表面積と比重から算出される比表面積径が、前記Ｘ線回折法でその（１１０）面を測定した結晶子径に対して特定の範囲にあると、一層大きな効果が得られるようになる。

したがって、本発明の酸化ルテニウム（ＲｕＯ$_2$）粉末を原料とする事によって、安価で経済性に優れた厚膜抵抗体用組成物および厚膜抵抗体ペーストを提供することができる。

さらに、本発明によれば、このルテニウム酸化物粉末を厚膜抵抗体用組成物として用い、セラミック基板上で焼成することで、高性能な厚膜抵抗体が形成できる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の酸化ルテニウム粉末、それを用いた厚膜抵抗体用組成物および厚膜抵抗体について詳細に説明する。

[0020] １．酸化ルテニウム粉末

本発明の酸化ルテニウム粉末は、ルチル型結晶構造を有する酸化ルテニウム（ＲｕＯ$_2$）粉末であって、Ｘ線回折法でその（１１０）面を測定した結晶子径が３～１０ｎｍであり、かつＲｕ含有量が７３質量％以上であることを特徴とする。

[0021] 厚膜抵抗体用の酸化ルテニウム（ＲｕＯ$_2$）粉末は、一般に、湿式で合成された水和した酸化ルテニウム粉末を熱処理することによって製造されており、その合成方法や熱処理の条件によって粒径や結晶性が異なる。また、粒径や結晶性によって特性も異なっている。本発明は、酸化ルテニウム（ＲｕＯ$_2$）粉末の粒径や結晶性が、下記（イ）の条件を満たしていることで、所望さ

れる抵抗値の厚膜抵抗体を安価に提供しようとするものである。

（イ）Ｘ線回折法によってルチル型結晶構造の（１１０）面で測定した結晶子径が３～１０ｎｍであり、かつＲｕ含有量が７３質量％以上である酸化ルテニウム（RuO_2）粉末。

[0022] 厚膜抵抗体用原料の酸化ルテニウム（RuO_2）粉末は、一次粒子の粒径が小さく一次粒子をほぼ単結晶と見なす事が出来る場合、粒径をＸ線回折法によって測定された結晶子径で代用する事ができる。ルチル型の結晶構造を有する酸化ルテニウム（RuO_2）では、回折ピークのうち、結晶構造の（１１０）、（１０１）、（２１１）、（３０１）、（３２１）面の回折ピークが比較的大きいが、本発明では、（１１０）面で測定した結晶子径が３～１０ｎｍでなければならない。

[0023] 厚膜抵抗体の抵抗値は、抵抗体幅と抵抗体長さの比を１：１とした面積抵抗値で評価される。酸化ルテニウム（RuO_2）粉末とガラス粉末を主な構成成分とする厚膜抵抗体用組成物では、これらの配合比が同一であっても、原料粉末の粒径によって出現する面積抵抗値が異なる。前述したように、一般に厚膜抵抗体では、粒径１５ｎｍ～５００ｎｍの酸化ルテニウム粉末と粒径５００ｎｍ～１０μｍのガラス粉末が用いられている。

[0024] 粒径が１５ｎｍ以上の酸化ルテニウム（RuO_2）粉末を用いた場合、粒径が小さい方が抵抗値は低くなる傾向があるが、粒径を小さくしていくと３ｎｍ以下で抵抗値は逆に高くなる。そのためか３ｎｍ～１５ｎｍの粒径の酸化ルテニウム（RuO_2）粉末を原料とした厚膜抵抗体の例はほとんど見当たらない。

粒径の小さい酸化ルテニウム（RuO_2）粉末では、抵抗ペーストを焼成し形成された厚膜抵抗膜中の酸化ルテニウム（RuO_2）粒子間の距離が小さくなり、面積抵抗値が低くなると考えられる。しかし、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末の粒径を小さくし過ぎた場合、抵抗ペーストを焼成している間に酸化ルテニウム（RuO_2）粒子の成長が起こり、酸化ルテニウム（RuO_2）間の距離が大きくなって面積抵抗値が高くなると考えられる。

[0025] このようなことから、本発明では、粒径が小さく且つ抵抗ペースト焼成時に粒成長が抑制された酸化ルテニウム（RuO_2）粉末を原料として用いる事によって、抵抗値が低くルテニウム含有率を削減した安価な厚膜抵抗体組成物を得ようとするものである。酸化ルテニウム（RuO_2）粉末の結晶子径が３ｎｍ未満であると、上記のように焼成している間に粒子の成長が起こり、面積抵抗値が高くなる問題があり、また、結晶子径が１０ｎｍを超えると面積抵抗値が高くなる問題がある。酸化ルテニウム（RuO_2）粉末の結晶子径は３．２～９．８ｎｍがより好ましい。

また、本発明では、酸化ルテニウム（RuO_2）のＲｕ含有量が７３質量％以上でなければならない。Ｒｕ含有量が７３質量％未満であると、結晶性が低いので、抵抗ペーストの焼成中に酸化ルテニウム粒子の成長がおこり面積抵抗値が高くなる問題がある。Ｒｕ含有量は７４質量％以上であることが好ましい。

[0026] 本発明では、厚膜抵抗体用の酸化ルテニウム（RuO_2）粉末は、前記（イ）の条件を満たす必要があるが、さらに下記（ロ）の条件を満たすことが好ましく、さらには（ハ）の条件も満たすことがより好ましい。これにより厚膜抵抗体の面積抵抗値が高くならず、さらに安価な厚膜抵抗体を提供することができる。

（ロ）比表面積が７０m^2／ｇ以上、２００m^2／ｇ以下である、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末。

（ハ）Ｘ線回折法によってルチル型結晶構造の（１１０）面で測定した結晶子径をＤ１（ｎｍ）、導電性粒子の比表面積をＳ（m^2／ｇ）、比重をρ（ｇ／cm^3）と表した時、6×10^{-6}／（ρ・Ｓ）として算出される比表面積径Ｄ２（ｎｍ）として、Ｄ１／Ｄ２≧０．７０である酸化ルテニウム（RuO_2）粉末。

[0027] 酸化ルテニウム（RuO_2）粉末の比表面積が７０m^2／ｇ未満の場合、厚膜抵抗体としたときの抵抗値が高くなり、ルテニウム含有率の削減効果が得られない。また、２００m^2／ｇを越えると厚膜抵抗体ペースト中での分散が

低下し、酸化ルテニウム粉末の凝集が生じるため、厚膜抵抗体の抵抗値が高くなり、ルテニウム含有率の削減効果が得られない。好ましい比表面積は７５～１９０m^2／ｇである。

厚膜抵抗体に用いられる酸化ルテニウム（RuO_2）粉末の一次粒子の粒径は小さいので、結晶子径や比表面積径で代表する事ができる。そして一次粒子をほぼ単結晶と見なす事が出来る場合、粒径をＸ線回折法によって測定された結晶子径で代用する事ができる。結晶子が小さくなると完全にＢｒａｇｇの条件を満たす結晶格子が減り、Ｘ線を照射した際の回折線プロファイルが広がる。格子歪が無いと仮定した場合、結晶子径をＤ１（ｎｍ）、Ｘ線の波長をλ（ｎｍ）、回折線プロファイルの広がりをβ、回折角をθとすると以下のＳｃｈｅｒｒｅｒの式から結晶子径が測定される。

$$D1(nm) = (K \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos\theta) \quad \cdots (2)$$

（式中、ＫはＳｃｈｅｒｒｅｒ定数であり、０．９を用いる。）

[0028] 前記したとおり、ルチル型の結晶構造を有する酸化ルテニウム（RuO_2）では、回折ピークのうち、結晶構造の（１１０）、（１０１）、（２１１）、（３０１）、（３２１）面の回折ピークが比較的大きく、これらの回折線プロファイルの広がりから結晶子径を算出する事が可能である。

一方、比表面積径は、粉末の粒径が細かくなるとその比表面積が大きくなる。これにより粉末の粒径をＤ２（ｎｍ）、密度をρ（ｇ／cm^3）、比表面積をＳ（m^2／ｇ）とすると、粉末が真球や立方体の形状の場合は、以下の関係式が成り立つ。このＤ２によって算出される粒径は比表面積径と呼ばれている。

$$D2(nm) = 6 \times 10^3 / (\rho \cdot S) \quad \cdots (3)$$

[0029] 酸化ルテニウム（RuO_2）の粉末が多結晶である場合、あるいは水和などによって結晶の完全性が乏しい場合などは、結晶子径Ｄ１よりも比表面積径Ｄ２の方が大きくなり、Ｄ２に対するＤ１の割合すなわちＤ１／Ｄ２は１より小さくなる。したがって、Ｄ１／Ｄ２の値は粒子の結晶完全性の目安となり、Ｄ１／Ｄ２が小さいほど粒子を形成している結晶の完全性は低く、Ｄ１

／Ｄ２が大きいほど結晶の完全性は高いと判断できる。一般に、粉末が微細になるにつれて粒子を形成している結晶の完全性は低下し、Ｄ１／Ｄ２の値は小さくなる傾向がみられる。本発明では、結晶性が高く、単結晶に近いので、Ｄ１／Ｄ２≧０．７０となるものが好ましい。より好ましいのは、Ｄ１／Ｄ２≧０．７３となるものである。

[0030] ２．ルテニウム酸化物粉末の製造方法

厚膜抵抗体用の酸化ルテニウム（RuO_2）粉末は、その製造方法によって制限されるものではないが、湿式で合成された水和した酸化ルテニウム粉末を熱処理することによって製造することが望ましい。この製造方法では、その合成方法や熱処理の条件によって粒径や結晶性が異なる。

[0031] Ｒｕ酸化物の水和物を合成する際のＲｕ溶液や合成法には、代表的な方法として$K_2Ru_2O_4$水溶液にエタノールを加える方法や、$RuCl_3$水溶液をＫＯＨ等で中和する方法が挙げられる。

水和した酸化ルテニウム粉末は、酸化雰囲気下で４００℃を超える温度で熱処理することで結晶水がとれ、粉末の結晶性が高くなる。ここで酸化雰囲気とは、酸素を１０容積％以上含む気体であり、例えば空気を使用することができる。

熱処理の温度は４００℃より低いとルテニウム酸化物が完全に生成されず、一方、８００℃を超えると、ルテニウム酸化物の粒径が大きくなり過ぎたり、ルテニウムが６価や８価の酸化物（RuO_3やRuO_4）となって揮発する割合が高くなり好ましくない。したがって、熱処理温度は、５００～８００℃とすることが一般的である。また、適正な熱処理の時間は、熱処理温度、熱処理の雰囲気、熱処理方法等により適宜設定する。熱処理時間が１時間以上だと、特に高温ではルテニウム酸化物の粒径が大きくなり、ルテニウムが６価や８価の酸化物（RuO_3やRuO_4）となって揮発する傾向がある。好ましいのは４０分以下、より好ましいのは３０分以下である。

[0032] ３．厚膜抵抗体組成物

本発明は、特定の結晶子径を有し、かつ特定のルテニウム含有量であるル

テニウム酸化物粉末を合成し、それを厚膜抵抗体用組成物の導電成分とすることで、ルテニウム酸化物の配合量を少なくし、安価な厚膜抵抗体を得ようとするものである。

すなわち、本発明は、酸化ルテニウム粉末からなる導電性粒子とガラス粉末を主要構成成分として配合してなる厚膜抵抗体用組成物である。

[0033] （１）導電性粒子

本発明は、導電性粒子として前記のルテニウム酸化物粉末を使用するが、本発明の厚膜抵抗体用組成物には、必要に応じて、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末以外の導電性粒子を含んでも良い。これらの導電性粒子としては、銀（Ａｇ）粉、パラジウム（Ｐｄ）粉もしくはパラジウムによりコートされた銀粉の酸化物粉末及び貴金属粉末を挙げることができる。形状は球状、フレーク状など特に限定されず、平均粒径は０．１～１０μｍのものが好ましい。

また、これらの他にも、パイロクロア型の結晶構造を有するルテニウム酸鉛、ルテニウム酸ビスマス、ペロブスカイト型結晶構造を有するルテニウム酸カルシウム、ルテニウム酸ストロンチウム、ルテニウム酸バリウム、ルテニウム酸ランタン等のルテニウム酸化物等が挙げられる。

[0034] （２）ガラス粉末

ガラス粉末は、その組成や製造方法によって限定されない。厚膜抵抗体には、一般的に鉛を含有するアルミノホウケイ酸鉛が多く用いられており、その他ホウケイ酸亜鉛系、ホウケイ酸カルシウム系、ホウケイ酸バリウムなどの鉛を含有しない組成系のガラス粉末も用いられている。ガラスは、一般的に、所定の成分またはそれらの前駆体を目的とする抵抗値が得られるような配合で混合し、これらを溶融し急冷する事によって製造される。溶融温度は１４００℃前後、急冷は溶融物を冷水中に入れるか冷ベルト上に流す事によって行われる事が多い。ガラスの粉砕はボールミル、振動ミル、遊星ミル、あるいはビーズミルなどで目的とする粒度まで行われる。

[0035] ガラス粉末の粒径も限定されないが、レーザー回折を利用した粒度分布計

の５０％累計粒度は５μｍ以下が好ましく、更に好ましくは３μｍ以下である。ガラス粉末の粒度が大き過ぎると、焼成された厚膜抵抗体の面積抵抗値は低くなるが、面積抵抗値のバラツキが大きくなり歩留まりが低下する、負荷特性が低下するなどの不具合が生じる可能性が高くなる。

[0036] 酸化ルテニウム（RuO_2）粉末などの導電性粒子とガラス粉末の割合は、目的とする面積抵抗値によって任意に変える事ができる。すなわち、目的とする抵抗値が高い場合には導電性粒子を少なく配合し、目的とする抵抗値が低い場合には導電性粒子を多く配合する。好ましい重量比は導電性粒子：ガラス粉末＝５：９５～７０：３０の範囲である。これよりも導電性粒子が少ないと抵抗値が高くなり過ぎて不安定となる。また、これよりも導電性粒子が多いと形成される抵抗体膜が脆くなる。

[0037] 本発明の厚膜抵抗体用組成物には、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末、ガラス粉末の他に面積抵抗値や抵抗温度係数の調整、膨張係数の調整、耐電圧性の向上やその他の改質を目的とした添加剤を含んでもなんら差し支えない。厚膜抵抗体用組成物の添加剤としては、MnO_2、CuO、TiO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、SiO_2、Al_2O_3、ZrO_2、$ZrSiO_4$などが一般に用いられている。また、添加剤の割合は、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末とガラス粉末の重量の合計に対して０．０５～２０％が一般的である。

[0038] （３）樹脂成分

本発明の厚膜抵抗体用組成物は、ビヒクルと呼ばれる樹脂成分を溶解した溶剤中に分散すれば厚膜抵抗体ペーストになる。本発明では、ビヒクルの樹脂や溶剤の種類や配合によって限定されない。樹脂成分としては、エチルセルロース、マレイン酸樹脂、ロジンなどが一般的であり、溶剤はターピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート等が一般に用いられている。これらの配合比は所望とする粘度によって調整される。また、ペーストの乾燥を遅らせる目的で沸点が高い溶剤を加える事もできる。抵抗体用組成物に対するビヒクルの割合は、特に限定されないが重量で３０％～１００％が一般的である。

[0039] 本発明の厚膜抵抗体用組成物をビヒクル中に分散させて厚膜抵抗体ペーストを製造するには、スリーロールミルのほか遊星ミル、ビーズミルなどを用いる事ができるが、ペーストの製造方法に限定はされない。予め本発明の厚膜抵抗体用組成物をボールミルやらいかい機で混合してから、ビヒクル中に分散させる事もできる。

[0040] 厚膜抵抗体ペーストでは、無機原料粉末の凝集を解し、樹脂成分を溶解した溶剤中に分散する事が望ましい。一般に、粉末の粒径が小さくなると凝集が強くなり、二次粒子を形成し易くなる。本発明の酸化ルテニウム（RuO_2）粉末では、二次粒子をほぐし一次粒子に分散させることを容易にするために、脂肪酸を分散剤として用いる事が有効である。脂肪酸は酸化ルテニウム（RuO_2）粉末の表面に付着して分散を容易にする働きがあると考えられる。

本発明で用いられる脂肪酸は、飽和、不飽和を問わないが、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末を分散させ、再び凝集するのを防ぐ観点から、炭素数が１２以上の高級脂肪酸がより望ましい。脂肪酸は無機原料粉末をビヒクル中に分散させる際に加えても、あるいは予め酸化ルテニウム（RuO_2）粉末に付着させた後に、ビヒクル中に分散させても良い。

[0041] ４．厚膜抵抗体

本発明の厚膜抵抗体は、前記厚膜抵抗体用組成物を、セラミック基板上で焼成してなる厚膜抵抗体であり、また、前記厚膜抵抗体ペーストを、セラミック基板に塗布した後、焼成して形成された厚膜抵抗体である。

厚膜抵抗体中の無機成分中のＲｕ含有量は、目的とする抵抗値の大きさによって調整する。例えば、抵抗値が１ＫΩ前後の厚膜抵抗体を得るには、Ｒｕの含有量が１８％以下、特に１５％以下とするのが経済的であり、抵抗値がより小さく１００Ωの厚膜抵抗体が必要であれば、更にＲｕ含有率は高くする必要がある。本発明では、厚膜抵抗体の無機成分中のＲｕ含有量を２３質量％以下にすることで広範な抵抗値への要求に対応できるようになる。

実施例

[0042] 以下に実施例を用いて、本発明によるルテニウム酸化物粉末の製造とそれを用いた厚膜抵抗体用組成物、厚膜抵抗体を説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0043] ルテニウム酸化物粉末の形状・物性を評価するために、Ｘ線回折に物質同定と結晶子径を測定した。結晶子径はＸ線回折のピークの広がりより算出できる。ここではＸ線回折によって得られたルチル構造のピークをＫα１、Ｋα２に波形分離した後、測定機器の光学系による広がりを補正したＫα１のピークの広がりとして半価幅を測定し、Ｓｃｈｅｒｒｅｒの式より算出した。

形成された厚膜抵抗体は、膜厚、抵抗値、２５℃から－５５℃までの抵抗温度係数（ＣＯＬＤ－ＴＣＲ）、２５℃から１２５℃までの抵抗温度係数（ＨＯＴ－ＴＣＲ）、電流ノイズ、静電気を放電した際の抵抗値変化率（ＥＳＤ特性）を評価した。

[0044] 膜厚は触針の厚さ粗さ計で５個の厚膜抵抗体の膜厚を測定した値を平均した。

また、抵抗値は２５個の厚膜抵抗体の抵抗値をデジタルマルチメーターで測定した値を平均した。

[0045] 抵抗温度係数は、厚膜抵抗体を－５５℃、２５℃、１２５℃にそれぞれ１５分保持してから、それぞれの抵抗値（R_{-55}、R_{25}、R_{125}）を測定し、以下の式（４）（５）によって計算し、５個の厚膜抵抗体の平均をとった。

ＣＯＬＤ－ＴＣＲ（ｐｐｍ／℃）＝（$R_{-55}-R_{25}$）／R_{25}／（－８０）×10^6 ・・・（４）

ＨＯＴ－ＴＣＲ（ｐｐｍ／℃）＝（$R_{125}-R_{25}$）／R_{25}／（１００）×10^6 ・・・（５）

[0046] 電流ノイズは、Ｑｕａｎ－Ｔｅｃｈ社ＭＯＤＥＬ３１５Ｃで、１／１０Ｗの電圧を印加して測定された電流ノイズをノイズインデックスで表し、５個の厚膜抵抗体での平均をとった。

ＥＳＤ特性は、２００ｐＦ－０Ωのユニットに１ＫＶの電圧で電荷を充電

した後、厚膜抵抗体に放電して、放電前の抵抗値をR_0、放電後の抵抗値をR_1として、放電後の抵抗値変化を以下の式（６）によって計算した。５個の厚膜抵抗体で変化率を測定し、平均をとった。

ＥＳＤ特性（％）＝（R_1-R_0）／R_0×１００　　・・・（６）

[0047]（実施例１～１２）

実施例１では、ルテニウム酸カリウムを溶解した水溶液を原料にして、水溶液中で酸化ルテニウムの沈殿を合成し、これを固液分離し、洗浄後８０℃で乾燥して酸化ルテニウム粉末を得た。乾燥後の酸化ルテニウムはルテニウム含有率が６１．５質量％であり、酸化水和物であった。この乾燥後の酸化ルテニウム粉末を６５０℃で１０分熱処理し、Ｒｕ含有量７３．８質量％の酸化ルテニウム（RuO_2）粉末を得た。一方、実施例２～１２では、実施例１とは異なり、この乾燥後の酸化ルテニウム粉末を表１のように、６８０～８００℃、１０～３０分の範囲で熱処理条件を変化させた。

得られた酸化ルテニウム（RuO_2）粉末を平均粒径１．５μｍのガラス粉末と共に、エチルセルロース５質量％～１５質量％とターピネオール７５質量％～９５質量％からなるビヒクルにスリーロールミルで分散させて厚膜抵抗ペーストを作成した。ガラス粉末としては、ガラス粉末Ａ（PbO：５０質量％－SiO_2：３５質量％－B_2O_3：１０質量％－Al_2O_3：５質量％）を用いた。なお、実施例４，７ではガラス粉末Ｂ（SiO_2：３５質量％－B_2O_3：２０質量％－Al_2O_3：５質量％－ＣａＯ：５質量％－ＢａＯ：２０質量％－ＺｎＯ：１５質量％）を使用した。酸化ルテニウム（RuO_2）粉末とガラス粉末の配合は、実施例１～１０では、形成された厚膜抵抗体の面積抵抗値がおよそ１ＫΩになるように調整した。

厚膜抵抗ペーストの作成では、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末とガラス粉末の合計１００重量部に対してビヒクル４３重量部の配合にした。このとき、実施例１０以外でステアリン酸をスリーロールミルでビヒクル中に分散させて、厚膜抵抗ペーストを作成した。これらの厚膜抵抗ペーストを純度９６質量％のアルミナ基板上に印刷、乾燥、焼成して厚膜抵抗体を形成して評価

した。

予めアルミナ基板に焼成して形成された１質量％Ｐｄ、９９質量％Ａｇの電極上に、作成した厚膜抵抗ペーストを印刷し、１５０℃×５分で乾燥した後、ピーク温度８５０℃×９分、トータル３０分で焼成し厚膜抵抗体を形成した。厚膜抵抗体のサイズは抵抗体幅を０．３ｍｍ、抵抗体長さを０．３ｍｍ、厚さ１０μｍとなるようにした。評価結果を表１に示した。

[0048]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
RuO_2熱処理	温度	(℃)	650	680	700	700	700	700	700	700	800	800	700	700
	時間	(min)	10	15	10	10	15	20	20	30	10	10	10	10
RuO_2特性	(110)面の結晶子径D1	(nm)	3	3.2	3.4	3.4	4.6	5.4	5.4	9.8	10	10	3.4	3.4
	比表面積	(m^2/g)	199	196	188	188	151	130	130	85	75	75	188	188
	比表面積径D2	(nm)	4.3	4.3	4.5	4.5	5.6	6.5	6.5	10	11.3	11.3	4.5	4.5
	D1／D2		0.7	0.74	0.76	0.76	0.82	0.83	0.83	0.98	0.88	0.88	0.76	0.76
	Ru含有量	(質量%)	73.8	74	74.8	74.8	74.9	75.5	75.5	75.5	75.6	75.6	74.8	74.8
ペースト配合	RuO_2粉末	(重量部)	14.5	15	15.5	15.5	16.5	16.5	16.5	17.5	17.5	17.5	20	30
	ガラス種		A	A	A	B	A	A	B	A	A	A	A	A
	ガラス粉末	(重量部)	85.5	85	84.5	84.5	83.5	83.5	83.5	82.5	68	68	80	70
	ステアリン酸	(重量部)	2	2	2	2	1.5	1.5	1.5	1	0.5	0	2	2
	無機成分中Ru含有率	(質量%)	10.7	11.1	11.6	11.6	12.4	12.5	12.5	13.2	13.2	13.2	14.9	22.1
抵抗体特性	膜厚	(μm)	10.1	9.5	9.8	10	9.6	8.7	9	8.5	10.1	11.8	10.8	12
	面積抵抗値	(Ω)	0.96K	1.03K	0.89K	0.91K	0.85K	1.06K	1.13K	1.12K	1.10K	1.15K	108	8.7
	COLD－TCR	(ppm/℃)	-95	-98	-90	-43	-83	-66	-27	-45	-45	-39	329	570
	HOT－TCR	(ppm/℃)	-11	-12	-16	12	-14	5	30	8	10	17	356	582
	電流ノイズ	(Db)	-16	-14	-17	-16	-15	-15	-14	-12	-14	-12	-30	-34
	ESD	(%)	-5	-4.9	-3.29	-3.92	-3.54	-3.64	-4.04	-4.26	-4.66	-4.97	-0.01	0.01

[0049] （比較例１～７）

実施例１と同様に、ルテニウム酸カリウムを溶解した水溶液を原料にして、水溶液中で酸化ルテニウムの沈殿を合成し、これを固液分離し、洗浄後８０℃で乾燥して酸化ルテニウム粉末を得た。次に、実施例１とは異なり、この乾燥後の酸化ルテニウム粉末を表２のように、２００～８５０℃、１０～６０分の範囲で熱処理条件を変化させた。

その後、実施例１と同様に、厚膜抵抗ペーストを作成し、厚膜抵抗体を形成して評価した。なお、全ての比較例でガラス粉末Ａを使用した。酸化ルテニウム（RuO_2）粉末とガラス粉末の配合は、比較例１～５では、形成された厚膜抵抗体の面積抵抗値がおよそ１ＫΩになるように調整した。また、比較例２，５以外でステアリン酸を用い、スリーロールミルでビヒクル中に分散させて、厚膜抵抗ペーストを作成した。

[0050]

[表2]

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
RuO_2熱処理	温度	(℃)	200	400	700	800	850	700	700
	時間	(min)	60	10	60	60	60	60	60
RuO_2特性	(110)面の結晶子径D1	(nm)	2.5	2.9	10.3	13.9	23	10.3	10.3
	比表面積	(m^2/g)	211	191	60	45	33	60	60
	比表面積径D2	(nm)	4	4.5	14.2	18.9	25.8	14.2	14.2
	D1／D2		0.63	0.64	0.73	0.74	0.89	0.73	0.73
	Ru含有量	(質量%)	62.8	63.2	75.4	75.6	75.5	75.4	75.4
ペースト配合	RuO_2粉末	(重量部)	32	32	20	24	30	30	50
	ガラス種		A	A	A	A	A	A	A
	ガラス粉末	(重量部)	68	68	80	76	70	70	50
	ステアリン酸	(重量部)	1.5	0	1.5	1.5	0	1.5	2
	無機成分中Ru含有率	(質量%)	20.1	20.1	15.1	18.1	22.7	22.5	15.1
抵抗体特性	膜厚	(μm)	10.1	11.8	8.8	8.5	9.5	10	11.8
	面積抵抗値	(Ω)	1.10K	1.15K	0.94K	0.97K	0.89K	102	15.6
	COLD－TCR	(ppm/℃)	−101	−97	−32	−29	−20	462	686
	HOT－TCR	(ppm/℃)	−8	−5	33	36	41	473	684
	電流ノイズ	(Db)	2	4	−6	−5	−3	−24	−27
	ESD	(%)	−27.8	−26.75	−18.32	−20.53	−23.72	−0.55	0.07

[0051] （実施例１３～１８）

実施例１～１２で使用した原材料に加え、平均粒径１．０μｍの銀（Ａｇ）粉、平均粒径０．３μｍのパラジウム（Ｐｄ）粉と添加剤を使用し、実施例１３～１８では、形成された厚膜抵抗体の面積抵抗値がおよそ５Ωになるように調整した。

厚膜抵抗ペーストの作成では、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末、Ａｇ粉、Ｐｄ粉の導電粉とガラス粉末、添加剤粉の合計１００重量部に対してビヒクル４３重量部の配合にした。このとき、ステアリン酸をスリーロールミルでビヒクル中に分散させて、厚膜抵抗ペーストを作成した。これらの厚膜抵抗ペーストを、実施例１～１２と同様に、印刷、乾燥、焼成して評価した。評価結果を表３に示した。

実施例１３～１８では厚膜抵抗体のＥＳＤ特性の印加電圧を３ＫＶに変更した以外は、実施例１～１２と同じ手法で評価した。

[0052]

[表3]

			実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
RuO_2熱処理	温度	(℃)	680	700	700	700	700	700
	時間	(min)	15	10	15	30	10	15
RuO_2特性	(110)面の結晶子径D1	(nm)	3.2	3.4	4.6	9.8	3.4	4.6
	比表面積	(m^2/g)	196	188	151	85	188	151
	比表面積径D2	(nm)	4.3	4.5	5.6	10	4.5	5.6
	D1／D2		0.74	0.76	0.82	0.98	0.76	0.82
	Ru含有量	(質量%)	74	74.8	74.9	75.5	74.8	74.9
ペースト配合	RuO_2粉末	(重量部)	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9
	Ag粉末	(重量部)	39	39	39	39	41.4	41.4
	Pd粉末	(重量部)	9.4	9.4	9.4	9.4	7.3	7.3
	Pd／Ag		80/20	80/20	80/20	80/20	85/15	85/15
	ガラス種		A	A	A	B	A	A
	ガラス粉末	(重量部)	34.2	34.2	34.2	34.2	33.9	33.9
	ステアリン酸	(重量部)	1	1	1	1	1	1
	添加剤	(重量部)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	無機成分中Ru含有率	(質量%)	10.6	10.6	10.6	10.9	10.9	10.9
抵抗体特性	膜厚	(μm)	9.5	9.8	10.1	9.8	10.5	9.5
	面積抵抗値	(Ω)	4.5	4.9	5.3	5	4.3	5.1
	COLD－TCR	(ppm/℃)	−81	−60	−48	4	150	180
	HOT－TCR	(ppm/℃)	−14	−10	18	72	200	220
	電流ノイズ	(Db)	−35	−36	−34	−30	−31	−31
	ESD	(%)	−1.4	−1.04	−1.65	−1	−0.94	−1.14

[0053] （比較例８～１２）

比較例１～７と同様の方法で得た乾燥後の酸化ルテニウム粉末を、表４のように、２００～８５０℃、１０～６０分の範囲で熱処理条件を変化させた

。

その後、実施例１３～１８と同様に、実施例１～１２で使用した原材料に加え、平均粒径１．０μｍの銀（Ａｇ）粉、平均粒径０．３μｍのパラジウム（Ｐｄ）粉と添加剤を使用し、比較例８～１２では、形成された厚膜抵抗体の面積抵抗値がおよそ５Ωになるように調整した。また、比較例２，５以外でステアリン酸を用い、スリーロールミルでビヒクル中に分散させて、厚膜抵抗ペーストを作成した。これらの厚膜抵抗ペーストを、比較例１３～１８と同じ手法で評価した。

[0054]

[表4]

			比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
RuO_2熱処理	温度	(℃)	200	400	700	800	850
	時間	(min)	60	10	60	60	60
RuO_2特性	(110)面の結晶子径D1	(nm)	2.5	2.9	10.3	13.9	23
	比表面積	(m^2/g)	211	191	60	45	33
	比表面積径D2	(nm)	4	4.5	14.2	18.9	25.8
	D1／D2		0.63	0.64	0.73	0.74	0.89
	Ru含有量	(質量%)	62.8	63.2	75.4	75.6	75.5
ペースト配合	RuO_2粉末	(重量部)	22.5	22.5	21.5	22.5	22.5
	Ag粉末	(重量部)	30	39	30	39	39
	Pd粉末	(重量部)	13	9.4	13	9.4	9.4
	Pd／Ag		70/30	80/20	70/30	80/20	80/20
	ガラス種		A	A	A	A	A
	ガラス粉末	(重量部)	32	26.6	33	26.6	26.6
	ステアリン酸	(重量部)	1	1	1	1	1
	添加剤	(重量部)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	無機成分中Ru含有率	(質量%)	16.3	17.1	16.3	17.1	17.1
抵抗体特性	膜厚	(μm)	9.8	9.5	9.3	9.7	10.2
	面積抵抗値	(Ω)	5.3	5.2	5.4	5.6	4.6
	COLD－TCR	(ppm/℃)	−62	−5	−14	12	22
	HOT－TCR	(ppm/℃)	22	77	76	95	102
	電流ノイズ	(Db)	−21	−29	−30	−31	−32
	ESD	(%)	−30.3	−26.5	−25.4	−20.2	−23.3

[0055] 「評価」

表１の実施例、表２の比較例に示したように、実施例では、本発明の特定の結晶子径、高結晶性を有する酸化ルテニウム（RuO_2）粉末を用いたため、無機成分中のＲｕ含有率が実施例１２以外は比較例よりも少なくなっている。また、実施例では、電流ノイズの値が低く、静電気を放電させた際の抵抗値変化（ＥＳＤ特性）も優れている。

また、酸化ルテニウムに加え、パラジウムと銀を添加した低い抵抗値領域においては、表３の実施例、表４の比較例に示したように、実施例では、本発明の特定の結晶子径、高結晶性を有する酸化ルテニウム（ＲｕＯ２）粉末を用いたため、無機成分中のＲｕ含有率を低下させることができている。また、静電気を放電させた際の抵抗値変化（ＥＳＤ特性）も優れている。したがって、本発明によれば、高価なルテニウムの使用量を削減した、経済的に有利なしかも電気特性にすぐれた厚膜抵抗体組成物が得られることが分かる。

これに対し比較例では、結晶子径が本発明の範囲から外れるルテニウム酸化物を用いたので、無機成分中の酸化ルテニウム（RuO_2）の含有率が全般に実施例よりも大きくなり、所望の結果が得られなかった。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明によって、高価なルテニウムの使用量を削減した、経済的に有利なしかも電気特性にすぐれた厚膜抵抗体組成物が提供される。この厚膜抵抗体組成物を用いることで、チップ抵抗器、ハイブリッドＩＣ、または、抵抗ネットワーク等の電子部品として充分な性能を有する厚膜抵抗体を得ることができる。

請求の範囲

[請求項1] ルチル型結晶構造を有する酸化ルテニウム（RuO_2）粉末であって、Ｘ線回折法でその（１１０）面を測定した結晶子径が３～１０ｎｍであり、かつＲｕ含有量が７３質量％以上であることを特徴とする酸化ルテニウム粉末。

[請求項2] 酸化ルテニウム（RuO_2）粉末の比表面積が７０m^2／ｇ以上、２００m^2／ｇ以下であることを特徴とする請求項１に記載の酸化ルテニウム粉末。

[請求項3] 酸化ルテニウム（RuO_2）粉末は、結晶子径Ｄ１と比表面積径Ｄ２の比が、下記の式（１）を満たすことを特徴とする請求項１または２に記載の酸化ルテニウム粉末。

$$D1/D2 \geqq 0.70 \quad \cdots (1)$$

（ただし、結晶子径Ｄ１は、Ｘ線回折法によるルチル型結晶構造の（１１０）面での測定値（ｎｍ）であり、比表面積径Ｄ２は、粉末の比表面積をＳ（m^2／ｇ）、比重をρ（ｇ／cm^3）と表したときの6×10^{-6}／（ρ・Ｓ）の計算値（ｎｍ）である）

[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載の酸化ルテニウム粉末からなる導電性粒子とガラス粉末を主要構成成分として配合してなる厚膜抵抗体用組成物。

[請求項5] 導電性粒子として、さらに銀（Ａｇ）粉、パラジウム（Ｐｄ）粉もしくはパラジウムによりコートされた銀粉の酸化物粉末及び貴金属粉末のいずれか1種以上を配合したことを特徴とする請求項４に記載の厚膜抵抗体用組成物。

[請求項6] 導電性粒子とガラス粉末は、質量比として５：９５～７０：３０の範囲で配合されることを特徴とする請求項４又は５に記載の厚膜抵抗体用組成物。

[請求項7] ガラス粉末は、５０％累計粒度が５μｍ以下であることを特徴とする請求項４～６のいずれかに記載の厚膜抵抗体用組成物。

[請求項8] 請求項４～７のいずれかに記載の厚膜抵抗体組成物が、脂肪酸を含む有機ビヒクル中に分散した厚膜抵抗体ペーストであって、脂肪酸の含有量が酸化ルテニウム１００重量部に対して０．１～１０重量部であることを特徴とする厚膜抵抗体ペースト。

[請求項9] 脂肪酸は、炭素数が１２以上の高級脂肪酸であることを特徴とする請求項８に記載の厚膜抵抗体ペースト。

[請求項10] 導電性粒子とガラス粉末は、質量比として５：９５～７０：３０の範囲で配合されることを特徴とする請求項８に記載の厚膜抵抗体ペースト。

[請求項11] 請求項４～７のいずれかに記載の厚膜抵抗体用組成物を、セラミック基板上で焼成してなる厚膜抵抗体。

[請求項12] 請求項８～１０のいずれかに記載された厚膜抵抗体ペーストを、セラミック基板に塗布した後、焼成して形成された厚膜抵抗体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/065313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G55/00(2006.01)i, *H01C7/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G55/00, H01C7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), JSTPlus/JST7580(JDreamII), Science Direct, Scopus, WPI, CiNii

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-306677 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), comparative examples 5 to 7 & CN 1691216 A	1-12
A	JP 2005-235754 A (TDK Corp.), 02 September 2005 (02.09.2005), examples (Family: none)	1-12
A	JP 2006-248815 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 21 September 2006 (21.09.2006), comparative examples 2 to 5 (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 July, 2012 (04.07.12)	17 July, 2012 (17.07.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/065313

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-3801 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 January 1999 (06.01.1999), claim 1 (Family: none)	1-12
A	US 2003/0062512 A1 (Joseph V. RYAN), 03 April 2003 (03.04.2003), examples & US 6290880 B1	1-12
A	Yasushi MURAKAMI et al., Preparation of ultrafine ruthenium oxide particles with ammonium hydrogencarbonate, Denki Kagaku, 1997. 12.05, Vol.65, No.12, pp.992-996	1-12
A	Kuo-Hsin CHANG et al., Coalescence inhibition of hydrous RuO_2 crystallites prepared by a hydrothermal method, Applied Physics Letters, 2006, Vol.88, pp.193102-1 - 193102-3	1-12
A	Todd P. LUXTON et al., Characterization and dissolution properties of ruthenium oxides, Journal of Colloid and Interface Science, Available online 27 March 2011, Vol.359, pp.30-39	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６５３１３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G55/00(2006.01)i, H01C7/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G55/00, H01C7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN), JSTPlus/JST7580(JDreamII), Science Direct, Scopus, WPI, CiNii

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-306677 A (住友金属鉱山株式会社) 2005.11.04, 比較例 5-7 & CN 1691216 A	1-12
A	JP 2005-235754 A (ＴＤＫ株式会社) 2005.09.02, 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2006-248815 A (住友金属鉱山株式会社) 2006.09.21, 比較例 2-5 (ファミリーなし)	1-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０４．０７．２０１２	国際調査報告の発送日 １７．０７．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　２９２７ 横山　敏志 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 11-3801 A (住友金属鉱山株式会社) 1999.01.06, 請求項1 (ファミリーなし)	1-12
A	US 2003/0062512 A1 (Joseph V. RYAN) 2003.04.03, EXAMPLE & US 6290880 B1	1-12
A	Yasushi MURAKAMI et al., Preparation of ultrafine ruthenium oxide particles with ammonium hydrogencarbonate, Denki Kagaku, 1997.12.05, Vol.65, No.12, pp.992-996	1-12
A	Kuo-Hsin CHANG et al., Coalescence inhibition of hydrous RuO_2 crystallites prepared by a hydrothermal method, Applied Physics Letters, 2006, Vol.88, pp.193102-1 - 193102-3	1-12
A	Todd P. LUXTON et al., Characterization and dissolution properties of ruthenium oxides, Journal of Colloid and Interface Science, Available online 27 March 2011, Vol.359, pp.30-39	1-12