(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
2018年10月4日(04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/180959 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 55/00 (2006.01) *H01C 17/065* (2006.01)
C03C 8/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/011624

(22) 国際出願日： 2018年3月23日(23.03.2018)

(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 2017-063653 2017年3月28日(28.03.2017) JP

(71) 出願人: 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５丁目１１番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 川久保 勝弘(KAWAKUBO, Katsuhiro); 〒1980025 東京都青梅市末広町１丁目６番１号 住友金属鉱山株式会社 材料事業本部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠重，外(ITOH, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 丸の内ＭＹ ＰＬＡＺＡ （明治安田生命ビル） １６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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, KM, 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 2018/180959 A1

(54) Title: RUTHENIUM OXIDE POWDER, COMPOSITION FOR THICK FILM RESISTOR, PASTE FOR THICK FILM RESISTOR, AND THICK FILM RESISTOR

(54) 発明の名称： 酸化ルテニウム粉末、厚膜抵抗体用組成物、厚膜抵抗体用ペースト、及び厚膜抵抗体

(57) Abstract: Provided is a ruthenium oxide powder having a rutile crystal structure, wherein: the crystallite diameter D1, as calculated from a (110) face peak measured by the X-Ray diffraction method, is 25-80 nm; the specific surface area diameter D2, as calculated from the specific surface area, is 25-114 nm; and the ratio of the crystallite diameter D1 (nm) and the specific surface area diameter D2 (nm) satisfies formula (1) below. Formula (1): $0.70 \leq D1/D2 \leq 1.00$

(57) 要約： ルチル型結晶構造を有する酸化ルテニウム粉末であって、Ｘ線回折法により測定した（１１０）面のピークから算出した結晶子径Ｄ１が２５ｎｍ以上８０ｎｍ以下、比表面積から算出した比表面積径Ｄ２が２５ｎｍ以上１１４ｎｍ以下であり、かつ前記結晶子径Ｄ１（ｎｍ）と前記比表面積径Ｄ２（ｎｍ）との比が、下記の式（１）を満たす酸化ルテニウム粉末を提供する。０．７０≦Ｄ１／Ｄ２≦１．００・・・（１）

明　細　書

発明の名称 ：

酸化ルテニウム粉末、厚膜抵抗体用組成物、厚膜抵抗体用ペースト、及び厚膜抵抗体

技術分野

[0001] 本発明は、酸化ルテニウム粉末、厚膜抵抗体用組成物、厚膜抵抗体用ペースト、及び厚膜抵抗体に関する。

背景技術

[0002] 一般にチップ抵抗器、ハイブリット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体用ペーストを印刷、焼成することによって形成されている。厚膜抵抗体用ペーストに含まれる厚膜抵抗体用組成物としては、導電性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とを主な成分として含むものが広く用いられている。

[0003] ルテニウム酸化物粉末とガラス粉末とを主な成分として含む厚膜抵抗体用組成物は、該厚膜抵抗体用組成物を含む厚膜抵抗体用ペーストにより、広い領域の抵抗値の抵抗体を形成できること等の理由から、上述のように広く用いられている。

[0004] ルテニウム酸化物粉末とガラス粉末とを主な成分とする厚膜抵抗体用組成物を含む厚膜抵抗体用ペーストを用いて厚膜抵抗体を製造する場合、ルテニウム酸化物粉末と、ガラス粉末との配合比により、得られる厚膜抵抗体の抵抗値を変化させることができる。

[0005] 具体的には、厚膜抵抗体用組成物中の、導電性粒子であるルテニウム酸化物粉末の配合比を多くすることで、得られる厚膜抵抗体の抵抗値を下げることができる。また、厚膜抵抗体用組成物中の、導電性粒子であるルテニウム酸化物粉末の配合比を少なくすることで、得られる厚膜抵抗体の抵抗値を上げることができる。このように、厚膜抵抗体用組成物中の導電性粒子であるルテニウム酸化物粉末とガラス粉末との配合比（含有割合）を調整して、所

望の抵抗値を有する厚膜抵抗体とすることができる。

[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）や、パイロクロア型の結晶構造を有するルテニウム酸鉛（$Pb_2Ru_2O_{6.5}$）等が知られている。

[0007] 酸化ルテニウム（RuO_2）粉末とガラス粉末とを主な成分とする厚膜抵抗体用組成物を用いた場合、例えば抵抗体幅を１．０ｍｍ、抵抗体長さを１．０ｍｍ、膜厚を７μｍ～１０μｍとすると、抵抗値が$10^1\Omega$～$10^6\Omega$の厚膜抵抗体を形成できる。

[0008] また、ルテニウム酸鉛（$Pb_2Ru_2O_{6.5}$）粉末とガラス粉末とを主な成分とする厚膜抵抗体用組成物を用いた場合、例えば抵抗体幅を１．０ｍｍ、抵抗体長さを１．０ｍｍ、膜厚を７μｍ～１０μｍとすると、抵抗値が$10^3\Omega$～$10^8\Omega$の厚膜抵抗体を形成できる。

[0009] ルテニウム酸鉛（$Pb_2Ru_2O_{6.5}$）は、酸化ルテニウム（RuO_2）よりも電気抵抗率が高いことから、高い電気抵抗率の厚膜抵抗体の原料に適している。

[0010] ところで、電気・電子機器における抵抗器の搭載点数は増加しており、抵抗器一つ一つの抵抗温度係数は０に近いことが望まれている。一般に抵抗器の抵抗温度係数は、２５℃～－５５℃の抵抗値変化を、２５℃を基準として１℃当たりの変化率としてあらわすＣＯＬＤ－ＴＣＲと、２５℃～１２５℃の抵抗値変化を、２５℃を基準として１℃当たりの変化率としてあらわすＨＯＴ－ＴＣＲとで表される。

[0011] そして、ルテニウム酸化物粉末とガラス粉末とを主な成分として含む厚膜抵抗体用組成物に、さらに無機化合物の添加剤を添加することで、該厚膜抵抗体用組成物を含む厚膜抵抗体用ペーストにより、得られる厚膜抵抗体の抵抗温度係数やノイズ等の電気的特性を調整できることが知られている。

[0012] 例えば特許文献１には、１０ｋΩ／□以上の高い抵抗値を有し、抵抗温度特性（ＴＣＲ）及び耐電圧特性（ＳＴＯＬ）を両立し得る抵抗体を実現することが可能な導電性材料の提供を課題とした発明が開示されている。そして

、高温での熱処理後、粉砕した平均粒径の大きい酸化ルテニウム（RuO_2）と、ガラス組成物粉末と、添加物と、有機ビヒクルとを混練して得られた抵抗体ペーストを用いて製造した抵抗体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：日本国特開２００５－２３５７５４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] しかしながら、特許文献１に開示された抵抗体ペーストでは、得られる抵抗体の抵抗温度係数を改善するために２０質量％を超えるような多量の添加物を併用する必要がある。このように抵抗温度係数を抑制するために、抵抗体ペーストに２０質量％を超える添加物を併用することが必須であることは、該抵抗体ペーストを用いて製造する厚膜抵抗体の電気的特性の調整の自由度が低いことを意味し、電気的特性が揃った厚膜抵抗体を工業的に供給することが難しいことを意味する。

[0015] 従って、特許文献１に開示された抵抗体ペーストに用いた酸化ルテニウムは、高い電気抵抗率の領域の厚膜抵抗体の製造に適した酸化ルテニウムとはいえず、十分に良好な電気的特性を実現できる酸化ルテニウムとはいえない。このため、例えば特許文献１に開示された酸化ルテニウムを用いた場合、該酸化ルテニウムの配合比が小さく抵抗値が高い厚膜抵抗体では、抵抗温度係数を０に近づけることは困難であった。

[0016] 上記従来技術の問題に鑑み、本発明の一側面では、抵抗温度係数が０に近く、電気的な特性が優れた厚膜抵抗体を製造することができる酸化ルテニウム粉末を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 上記課題を解決するため本発明は、

ルチル型結晶構造を有する酸化ルテニウム粉末であって、

Ｘ線回折法により測定した（１１０）面のピークから算出した結晶子径Ｄ１が２５ｎｍ以上８０ｎｍ以下、

比表面積から算出した比表面積径Ｄ２が２５ｎｍ以上１１４ｎｍ以下であり、

かつ前記結晶子径Ｄ１（ｎｍ）と前記比表面積径Ｄ２（ｎｍ）との比が、下記の式（１）を満たす酸化ルテニウム粉末を提供する。

[0018] ０．７０≦Ｄ１／Ｄ２≦１．００ ・・・（１）

発明の効果

[0019] 本発明の一側面によれば、抵抗温度係数が０に近く、電気的な特性が優れた厚膜抵抗体を製造することができる酸化ルテニウム粉末を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の酸化ルテニウム粉末、厚膜抵抗体用組成物、厚膜抵抗体用ペースト、及び厚膜抵抗体の一実施形態について説明する。

１．酸化ルテニウム粉末

本実施形態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、以下の特性を有することができる。

[0021] Ｘ線回折法により測定した（１１０）面のピークから算出した結晶子径Ｄ１が２５ｎｍ以上８０ｎｍ以下。

比表面積から算出した比表面積径Ｄ２が２５ｎｍ以上１１４ｎｍ以下。

さらに、結晶子径Ｄ１（ｎｍ）と比表面積径Ｄ２（ｎｍ）との比が、下記の式（１）を満たすことができる。

[0022] ０．７０≦Ｄ１／Ｄ２≦１．００ ・・・（１）

なお、結晶子径Ｄ１（ｎｍ）は、Ｘ線回折法によるルチル型結晶構造の（１１０）面での測定値を用いて算出できる。また、比表面積径Ｄ２（ｎｍ）は、粉末の比表面積をＳ（m^2／ｇ）、密度をρ（ｇ／cm^3）と表したときの$6\times10^3/(\rho\cdot S)$の計算値とすることができる。

[0023] 本発明の発明者は、既述の従来技術の課題を解決するため鋭意研究を重ね

た。その結果、結晶子径、及び比表面積径をコントロールした酸化ルテニウム粉末とすることで、該酸化ルテニウム粉末と、ガラス粉末とを含む厚膜抵抗体用組成物を用いて、抵抗温度係数が０に近く、電気的な特性が優れた厚膜抵抗体を製造できることを見出した。

[0024] 酸化ルテニウム粉末等のルテニウム酸化物粉末とガラス粉末とを主成分として含有する厚膜抵抗体では、両者の配合比を調整することで厚膜抵抗体を所望の抵抗値とすることができる。

[0025] 具体的には、導電性粒子であるルテニウム酸化物粉末の含有割合を多くすると抵抗値が下がり、導電性粒子であるルテニウム酸化物粉末の含有割合を少なくすると抵抗値が上がる。

[0026] そして、ルテニウム酸化物粉末とガラス粉末とを主成分として含有する厚膜抵抗体の導電機構は、抵抗温度係数がプラスであるルテニウム酸化物粉末の金属的な導電と、抵抗温度係数がマイナスである、ルテニウム酸化物粉末とガラス粉末との反応相による半導体的な導電の組み合わせによると考えられている。このため、ルテニウム酸化物粉末の割合が多い低抵抗値領域では抵抗温度係数がプラスになり易く、ルテニウム酸化物粉末の割合が少ない高抵抗値領域では抵抗温度係数がマイナスになり易い。

[0027] ところで、ルテニウム酸化物粉末とガラス粉末とを含む厚膜抵抗体用組成物は、無機化合物の添加剤を添加することで、得られる厚膜抵抗体の抵抗温度係数やノイズ等の抵抗電気的特性を調整することが知られている。しかしながら、プラスの抵抗温度係数をマイナスに調整する添加剤はあるものの、抵抗温度係数を効果的にプラスに調整する添加剤はない。そのため、マイナスの抵抗温度係数を添加剤等でプラス方向に調整することはできず、抵抗温度係数がマイナスになりやすい高抵抗値領域では、抵抗温度係数を０に近づけることは困難であった。

[0028] そこで、本発明の発明者は酸化ルテニウム粉末と、ガラス粉末とを含む厚膜抵抗体用組成物を用いて作製した厚膜抵抗体についてさらに検討を行った。そして、酸化ルテニウム粉末とガラス粉末とを含む厚膜抵抗体用組成物を

用いて厚膜抵抗体を作製した場合、用いる酸化ルテニウム粉末の結晶子径や比表面積径が異なれば、厚膜抵抗体用組成物の組成が同一であっても、得られる厚膜抵抗体の面積抵抗値や抵抗温度係数が異なることを見出した。

[0029] 上記知見に基づき、本実施形態の酸化ルテニウム粉末は、上述の結晶子径Ｄ１、比表面積径Ｄ２、及び結晶子径と比表面積との比Ｄ１／Ｄ２を所定の範囲とすることができる。これにより、本実施形態の酸化ルテニウム粉末を、所望の抵抗温度係数と電気的特性を有する厚膜抵抗体を製造する際に好適に用いることができる。

[0030] 通常、厚膜抵抗体に用いられる酸化ルテニウム粉末の一次粒子の粒径は小さいので、結晶子も小さくなり、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。格子歪が無いとみなした場合、結晶子径をＤ１（ｎｍ）、Ｘ線の波長をλ（ｎｍ）、（１１０）面での回折線プロファイルの広がりをβ、回折角をθとすると以下の式（２）として示したＳｃｈｅｒｒｅｒの式から結晶子径を測定、算出できる。なお、（１１０）面での回折線プロファイルの広がりβを算出するに当っては、例えば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、Ｋα１による回折ピークの半価幅を用いることができる。

[0031] Ｄ１（ｎｍ）＝（Ｋ・λ）／（β・ｃｏｓθ） ・・・（２）

式（２）中、ＫはＳｃｈｅｒｒｅｒ定数であり、０．９を用いることができる。

[0032] 酸化ルテニウム（RuO_2）粉末は、一次粒子をほぼ単結晶とみなすことができる場合、Ｘ線回折法によって測定された結晶子径が一次粒子の粒径とほぼ等しくなる。このため、結晶子径Ｄ１は、一次粒子の粒径ということもできる。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、本実施形態の酸化ルテニウム粉末については、相対強度が最も高く、測定に適した（１１０）面のピークから算出した結晶子径を、既述の様に２５ｎｍ以上８０ｎｍ以下とするこ

とができる。

[0033] 本実施形態の酸化ルテニウム粉末の結晶子径が２５ｎｍ以上の場合、十分に結晶が成長しており、厚膜抵抗体の原料とする場合に、結晶性に優れた酸化ルテニウム粉末といえる。そして、係る結晶性に優れた酸化ルテニウム粉末を、厚膜抵抗体の原料として用いることで、例えば厚膜抵抗体用ペーストを焼成する際に、酸化ルテニウム粉末とガラスとの反応を抑制できる。このため、酸化ルテニウム粒子とガラスとの反応によって生じる半導体的な導電を示す導電経路を抑制でき、抵抗温度係数がマイナスになりにくい。

[0034] ただし、本実施形態の酸化ルテニウム粉末の結晶子径は、上述のように８０ｎｍ以下であることが好ましい。これは、本実施形態の酸化ルテニウム粉末の結晶子径を８０ｎｍ以下とすることで、導電経路の数を多くして、ノイズ等の電気的特性を良好にできるからである。

[0035] 一方、酸化ルテニウム粉末の粒径が細かくなると、比表面積は大きくなる。そして、酸化ルテニウム粉末の粒径をＤ２（ｎｍ）、密度をρ（ｇ／ｃｍ^3）、比表面積をＳ（ｍ^2／ｇ）とし、粉末を真球とみなすと、以下の式（３）に示す関係式が成り立つ。このＤ２によって算出される粒径を比表面積径とする。

[0036] $$D2(nm) = 6 \times 10^3 / (\rho \cdot S) \quad \cdots (3)$$

本実施形態では、酸化ルテニウムの密度を７．０５ｇ／ｃｍ^{3}として、式（３）によって算出した比表面積径を２５ｎｍ以上１１４ｎｍ以下とすることができる。

[0037] これは、比表面積径Ｄ２を２５ｎｍ以上とすることによって、酸化ルテニウム粉末を用いて厚膜抵抗体を製造するために酸化ルテニウム粉末とガラス粉末とを含有する厚膜抵抗体用ペースト焼成する際、酸化ルテニウム粉末とガラス粉末との反応が過度に進行することを抑制できるからである。既述のように、酸化ルテニウム粉末とガラス粉末との反応相は、抵抗温度係数がマイナスとなる。そして、酸化ルテニウム粉末とガラス粉末との反応が過度に進行し、係る反応相の割合が増えると、得られる厚膜抵抗体の抵抗温度係数

が大幅にマイナスになる恐れがあるからである。

[0038] ただし、酸化ルテニウム粉末の比表面積径が過度に大きくなりすぎると、導電性粒子である酸化ルテニウムの粒子同士の接触点が少なくなることから、導電経路が少なくなってノイズ等の電気的特性について十分な特性を得られない恐れがある。このため、比表面積径Ｄ２は１１４ｎｍ以下であることが好ましい。

[0039] そして、既述のように本実施形態の酸化ルテニウム粉末は、結晶子径Ｄ１と比表面積径Ｄ２との比が、０．７０≦Ｄ１／Ｄ２≦１．００の関係を満たすことが好ましい。

[0040] 酸化ルテニウム粉末が多結晶である場合、あるいは結晶子径の小さい粒子が連結している場合などは、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１．００より小さくなる。

[0041] さらに、Ｄ１／Ｄ２が０．７０より小さい場合には、厚膜抵抗体用ペーストを焼成して得られる厚膜抵抗体で、粗大化した酸化ルテニウムや連結した酸化ルテニウムによって導電経路の数がへり不均一になり易くなり、ノイズ等の電気的特性が優れない。

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。

[0042] 本実施形態の酸化ルテニウム粉末は結晶性が高く、単結晶に近いのでＤ１／Ｄ２の好適な範囲の下限値は上述のように０．７０であることが好ましい。

[0043] 上述のように、Ｄ１／Ｄ２の値は粒子の結晶完全性の目安であり、酸化ルテニウム粉末が単結晶である場合には１．００に近づき、逆に一つ一つの酸化ルテニウム粉末の結晶性が低くなるにつれて、Ｄ１／Ｄ２の値は1．００よ

り小さくなる。また、酸化ルテニウム粉末に含まれる各粒子の粒径の分布が比較的揃っている場合にはＤ１／Ｄ２の値は１．００を超えないが、大きく異なる粒径の粒子が混合された場合には、Ｄ１／Ｄ２の値は１．００よりも大きくなる。この理由は、比表面積は粉末１ｇあたりの表面積であり粒径の分布に応じて穏やかに変わるのに対して、Ｘ線回折のピークのシャープさは粒径の大きい粒子の影響を強く受けるためと考えられる。このようなＤ１／Ｄ２が１．００を超える場合は結晶子径は大きく測定されていても、実際には結晶子径の小さい粒子が多く含まれていると考えられる。

[0044] 本実施形態の酸化ルテニウム粉末は、結晶性が高く、連結した粒子がないことが好ましいことから、上述のようにＤ１／Ｄ２の好適な範囲の上限値は１．００であることが好ましい。

[0045] 厚膜抵抗体用の酸化ルテニウム粉末は、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。このため、製造の際の条件を調整することで、本実施形態の酸化ルテニウム粉末を製造することができる。

[0046] 以上に説明した本実施形態の酸化ルテニウム粉末を用いた厚膜抵抗体は、面積抵抗値が高く、抵抗温度係数を０に近い値とすることができる。

[0047] なお、本実施形態の酸化ルテニウム粉末を用いた厚膜抵抗体は、抵抗温度係数が上述のように０に近く、かつプラスになり易い。これは、厚膜抵抗体を製造するために、厚膜抵抗体用ペーストを焼成する際においても導電性粒子である酸化ルテニウム粉末の粒子と、ガラス粉末との反応が過度に進まず半導体的な導電の割合が少なくなるためと考えられる。

[0048] 後述するように、本実施形態の酸化ルテニウム粉末と、ガラス粉末とを含む厚膜抵抗体用組成物とし、該厚膜抵抗体用組成物を用いて厚膜抵抗体を製造することができる。この際、抵抗体用組成物は、酸化ルテニウム粉末と、ガラス粉末以外に任意の成分を含むこともできるが、酸化ルテニウム粉末と、ガラス粉末とのみから構成することもできる。

[0049] 本実施形態の酸化ルテニウム粉末、及びガラス粉末のみを配合し、厚膜抵抗体の抵抗値が８０ｋΩ（８×１０^{4}Ω）より高い値となるように、酸化ルテニウム粉末の配合比（含有割合）を小さくした、添加剤等を含まない厚膜抵抗体用組成物を用い、抵抗体幅、及び抵抗体長さが１．０ｍｍ、膜厚が７μｍの厚膜抵抗体とした場合でも、抵抗温度係数（ＣＯＬＤ－ＴＣＲ、及びＨＯＴ－ＴＣＲ）が０に近い－１００ｐｐｍ／℃以上＋１００ｐｐｍ／℃以下の範囲とすることができる。また、この場合、ノイズや、耐電圧特性等の電気的特性がすぐれた厚膜抵抗体とすることが可能である。なお、厚膜抵抗体の抵抗値は、上述のように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のが通常である。

[0050] 上述のように本実施形態の結晶子径、比表面積径、及び結晶子径と比表面積径との比が所定の範囲にある酸化ルテニウム粉末を用いることで、抵抗温度係数が０に近く、ノイズなどの電気的特性について良好な特性を備えた厚膜抵抗体を製造、実現できる。さらには、本実施形態の酸化ルテニウム粉末は、上述のように酸化ルテニウム粉末の配合比（含有割合）が小さく、高抵抗値領域（電気抵抗率の高い領域）でも抵抗温度係数が０に近く、ノイズなどの電気的特性がすぐれた厚膜抵抗体を形成できるので、ルテニウム酸鉛（$Pb_2Ru_2O_{6.5}$）粉末に代わる材料にもなる。

[0051] 本実施形態の酸化ルテニウム粉末を用いた厚膜抵抗体用組成物は、添加剤等を含まなくても、抵抗温度係数が０に近く、ノイズなどの電気的特性が優れた厚膜抵抗体を形成できる。このため、本実施形態の酸化ルテニウム粉末を用いた厚膜抵抗体用組成物に後述の添加剤を加えれば、電気的特性が優れることは当然である。さらに、本実施形態の酸化ルテニウム粉末を用いた厚膜抵抗体用組成物は、添加剤等を含まなくても、抵抗温度係数が０に近く、ノイズなどの電気的特性がすぐれた厚膜抵抗体を形成できるので、添加剤を加えることによる厚膜抵抗体の電気的特性の調整の自由度が高い材料であるともいえる。

[0052] なお、本実施形態の酸化ルテニウム粉末を用いることで、高抵抗値領域だ

けではなく、低抵抗値領域においても抵抗温度係数が０に近く、ノイズなどの電気的特性が優れた厚膜抵抗体を製造することができる。

２．酸化ルテニウム粉末の製造方法

次に、本実施形態の酸化ルテニウム粉末の製造方法の一構成例について説明する。

[0053] なお、本実施形態の酸化ルテニウム粉末の製造方法により、既述の酸化ルテニウム粉末を製造することができるため、既に説明した事項の一部は説明を省略する。

[0054] 本実施形態の酸化ルテニウム粉末の製造方法は特に限定されるものではなく、既述の酸化ルテニウム粉末を製造できる方法であれば良い。

[0055] 本実施形態の酸化ルテニウム粉末の製造方法としては、例えば湿式で合成された酸化ルテニウム水和物を熱処理することによって製造する方法が望ましい。係る製造方法では、その合成方法や熱処理の条件等によって比表面積径や結晶子径を変化させることができる。

[0056] すなわち、本実施形態の酸化ルテニウム粉末の製造方法は、例えば以下の工程を有することができる。

湿式法により酸化ルテニウム水和物を合成する酸化ルテニウム水和物生成工程。

溶液中の、酸化ルテニウム水和物を分離回収する酸化ルテニウム水和物回収工程。

酸化ルテニウム水和物を乾燥する乾燥工程。

酸化ルテニウム水和物を熱処理する熱処理工程。

[0057] なお、従来一般的に用いられていた粒径の大きい酸化ルテニウムを製造した後、該酸化ルテニウムを粉砕する酸化ルテニウム粉末の製造方法は、粒径が小さくなりにくく、粒径のばらつきも大きいため本実施形態の酸化ルテニウム粉末の製造方法には適していない。

[0058] 酸化ルテニウム水和物生成工程において、酸化ルテニウム水和物を合成する方法は特に限定されないが、例えばルテニウム含有水溶液において、酸化

ルテニウム水和物を析出、沈殿させる方法が挙げられる。具体的には、例えばK_2RuO_4水溶液にエタノールを加えて酸化ルテニウム水和物の澱物を得る方法や、$RuCl_3$水溶液をＫＯＨ等で中和して酸化ルテニウム水和物の澱物を得る方法等が挙げられる。

[0059] そして、上述のように、酸化ルテニウム水和物回収工程と、乾燥工程とで、酸化ルテニウム水和物の沈殿物を固液分離し、必要に応じて洗浄した後、乾燥することで酸化ルテニウム水和物の粉末を得ることができる。

[0060] 熱処理工程の条件は特に限定されないが、例えば酸化ルテニウム水和物粉末は、酸化雰囲気下で４００℃以上の温度で熱処理することで結晶水がとれ、結晶性の高い酸化ルテニウム粉末とすることができる。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。

[0061] 酸化ルテニウム水和物粉末を熱処理する際の温度は、上述のように４００℃以上とすることで、特に結晶性に優れた酸化ルテニウム（RuO_2）粉末を得ることができ好ましい。熱処理温度の上限値は特に限定されないが、過度に高温にすると得られる酸化ルテニウム粉末の結晶子径や比表面積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る場合がある。このため、例えば１０００℃以下の温度で熱処理を行うことが好ましい。

[0062] 特に、酸化ルテニウム水和物粉末を熱処理する温度は、５００℃以上１０００℃以下であることがより好ましい。

[0063] 既述のように、酸化ルテニウム水和物を製造する際の合成条件や、熱処理の条件等により、得られる酸化ルテニウム粉末の比表面積径や、結晶性を変化させることができる。このため、例えば予備試験等を行っておき、所望の結晶子径、比表面積径を備えた酸化ルテニウム粉末が得られるように条件を選択することが好ましい。

[0064] 本実施形態の酸化ルテニウム粉末の製造方法は、上述の工程以外にも任意の工程を有することもできる。

[0065] 上述のように、酸化ルテニウム水和物回収工程で酸化ルテニウム水和物の澱物を固液分離し、乾燥工程で乾燥した後、熱処理工程の前に、得られた酸化ルテニウム水和物を機械的に解砕して、解砕された酸化ルテニウム水和物粉末を得ることもできる（解砕工程）。

[0066] そして、解砕された酸化ルテニウム水和物粉末を、熱処理工程に供し、酸化雰囲気下、４００℃以上の温度で熱処理されることで、上述の通り結晶水がとれ、酸化ルテニウム粉末の結晶性を高めることができる。上述のように解砕工程を実施することで、熱処理工程に供する酸化ルテニウム水和物粉末について、凝集の程度を抑制、低減することができる。そして、解砕した酸化ルテニウム水和物粉末を熱処理することで熱処理による粗大粒子や連結粒子の生成を抑制することができる。このため、解砕工程での条件を選択することでも、所望の結晶子径や、比表面積径を備えた酸化ルテニウム粉末を得ることができる。

[0067] なお、解砕工程での解砕条件は特に限定されるものではなく、目的とする酸化ルテニウム粉末が得られるように、予備試験等を行い任意に選択できる。

[0068] また、本実施形態の酸化ルテニウム粉末の製造方法は、熱処理工程後に、得られた酸化ルテニウム粉末を、分級することもできる（分級工程）。このように分級工程を実施することで、所望の比表面積径の酸化ルテニウム粉末を選択的に回収することができる。

３．厚膜抵抗体用組成物

次に、本実施形態の厚膜抵抗体用組成物の一構成例について説明する。

[0069] 本実施形態の厚膜抵抗体用組成物は、導電性粒子である既述の酸化ルテニウム粉末と、ガラス粉末とを含むことができる。

[0070] 本実施形態の厚膜抵抗体用組成物は、導電性成分である既述の酸化ルテニウム粉末を含有することで、該厚膜抵抗体用組成物を用いて抵抗温度係数が０に近く、すぐれた電気的特性を有する厚膜抵抗体を得ることができる。

[0071] 本実施形態の厚膜抵抗体用組成物が含有する成分について説明する。

[0072] 酸化ルテニウム粉末については既に説明したため、ここでは説明を省略する。

[0073] ガラス粉末は、その組成や製造方法について特に限定されるものではない。

[0074] 厚膜抵抗体用組成物に用いるガラス粉末は、鉛を含有するアルミノホウケイ酸鉛が多く用いられているが、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系などの鉛を含有しない組成系も用いられている。近年では環境保護の観点から鉛を含有しないガラスを用いることが望まれている。

[0075] 以上のように、例えばガラス粉末のガラスとしては例えば、アルミノホウケイ酸鉛ガラス、ホウケイ酸亜鉛系ガラス、ホウケイ酸カルシウム系ガラス、ホウケイ酸バリウム系ガラスから選択された１種以上を用いることができる。また、鉛を含まないガラス、例えばホウケイ酸亜鉛系ガラス、ホウケイ酸カルシウム系ガラス、ホウケイ酸バリウム系ガラスから選択された１種以上を用いることもできる。

[0076] 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配合にあわせて混合し、得られた混合物を溶融し急冷することによって製造できる。溶融温度は特に限定されるものではないが例えば１４００℃前後で行われている。また、急冷は溶融物を冷水中に入れるか冷ベルト上に流すことにより行われることが多い。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。

[0077] 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により測定した５０％体積累計粒度は５μｍ以下が好ましく、３μｍ以下であることがさらに好ましい。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。このため、歩留まりを十分に高め、負荷特性を向上させる観点から、用いるガラス粒子の５０％体積累計粒度は５μｍ以下であることが好まし

い。

[0078] なお、ガラス粉末の粒度を過度に小さくすると、生産性が低くなり、不純物等の混入も増える恐れがあることから、ガラス粉末の５０％体積累計粒度は０．５μｍ以上が好ましい。

[0079] 本実施形態の厚膜抵抗体用組成物中の、酸化ルテニウム粉末と、ガラス粉末との混合割合は、目的とする面積抵抗値によって任意に変えることができ、特に限定されない。すなわち、目的とする抵抗値が高い場合には酸化ルテニウム粉末を少なく配合し、目的とする抵抗値が低い場合には酸化ルテニウム粉末を多く配合することができる。

[0080] 例えば、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末：ガラス粉末＝５：９５～５０：５０の範囲であることが好ましい。すなわち、酸化ルテニウム粉末とガラス粉末とのうち、酸化ルテニウム粉末の割合を、５質量％以上５０質量％以下とすることが好ましい。

[0081] これは、本実施形態の厚膜抵抗体用組成物の、酸化ルテニウム粉末とガラス粉末とのうち、すなわち酸化ルテニウム粉末とガラス粉末との合計を１００質量％とした場合に、酸化ルテニウム粉末の割合を５質量％未満にすると、得られる厚膜抵抗体の抵抗値が高くなり過ぎて不安定となるおそれがあるからである。

[0082] また、本実施形態の厚膜抵抗体用組成物の酸化ルテニウム粉末とガラス粉末とのうち、酸化ルテニウム粉末の割合を５０質量％以下とすることで、得られる厚膜抵抗体の強度を十分に高くすることができ、脆くなることを特に確実に防ぐことができる。

[0083] 本実施形態の厚膜抵抗体用組成物中の酸化ルテニウム粉末と、ガラス粉末との混合割合は、酸化ルテニウム粉末：ガラス粉末＝５：９５～４０：６０の範囲であることがより好ましい。すなわち、酸化ルテニウム粉末とガラス粉末とのうち、酸化ルテニウム粉末の割合を、５質量％以上４０質量％以下とすることがより好ましい。

[0084] なお、本実施形態の厚膜抵抗体用組成物は、既述の酸化ルテニウム粉末と

、ガラス粉末とを主成分として含むことが好ましく、酸化ルテニウム粉末と、ガラス粉末とのみから構成することもできる。本実施形態の厚膜抵抗体用組成物は、既述の酸化ルテニウム粉末とガラス粉末との混合粉末を、例えば８０量％以上１００質量％以下の割合で含有することが好ましく、８５質量％以上１００質量％以下の割合で含有することがより好ましい。

[0085] 本実施形態の厚膜抵抗体用組成物は、必要に応じて任意の成分をさらに含有することもできる。

[0086] 本実施形態の厚膜抵抗体用組成物は、例えば酸化ルテニウム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、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や、銀（Ａｇ）、パラジウム（Ｐｄ）等から選択された１種以上が挙げられる。

[0087] 本実施形態の厚膜抵抗体用組成物は、酸化ルテニウム粉末、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、耐電圧特性の向上やその他の改質を目的とした添加剤を含むこともできる。厚膜抵抗体用組成物の添加剤としては、例えばMnO_2、ＣｕＯ、TiO_2、Nb_2O_5、Ta_2O_5、SiO_2、Al_2O_3、ZrO_2、$ZrSiO_4$等から選択された１種以上が挙げられる。また、本実施形態の厚膜抵抗体用組成物が、上述の添加剤を含有する場合、該添加剤の割合についても特に限定されないが、例えば酸化ルテニウム粉末とガラス粉末の重量の合計に対して０．０５質量％以上２０質量％以下となるように添加することができる。

４．厚膜抵抗体用ペースト

次に、本実施形態の厚膜抵抗体用ペーストの一構成例について説明する。

[0088] 本実施形態の厚膜抵抗体用ペーストは、既述の厚膜抵抗体用組成物を有機ビヒクル中に分散した構成を有することができる。

[0089] 上述のように、本実施形態の厚膜抵抗体用ペーストは、有機ビヒクルと呼ばれる樹脂成分を溶解した溶剤中に、既述の厚膜抵抗体用組成物を分散する

ことで厚膜抵抗体用ペーストとすることができる。

[0090] 有機ビヒクルの樹脂や溶剤の種類、配合については特に限定されるものではない。有機ビヒクルの樹脂成分としては、例えばエチルセルロース、マレイン酸樹脂、ロジン等から選択された１種以上を用いることができる。

[0091] また、溶剤としては、例えばターピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート等から選択された１種以上を用いることができる。なお、厚膜抵抗体用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こともできる。

[0092] 樹脂成分や、溶剤の配合比は、得られる厚膜抵抗体用ペーストに要求される粘度等に応じて調整することができる。厚膜抵抗体用組成物に対する有機ビヒクルの割合は、特に限定されないが、厚膜抵抗体用組成物を１００質量部（１００質量％）とした場合、有機ビヒクルの割合を例えば３０質量％以上１００質量％以下とすることができる。すなわち、厚膜抵抗体用組成物１００質量部に対して、有機ビヒクルを３０質量部以上１００質量部以下の割合で配合することができる。

[0093] 本実施形態の厚膜抵抗体用ペーストを製造する方法は特に限定されないが、例えばスリーロールミル、遊星ミル、ビーズミル等から選択される１種以上を用いて、既述の厚膜抵抗体用組成物を有機ビヒクル中に分散させることもできる。また、例えば既述の厚膜抵抗体用組成物をボールミルや擂潰（らいかい）機で混合してから、有機ビヒクル中に分散させることもできる。

[0094] 厚膜抵抗体用ペーストでは、無機原料粉末の凝集を解し、樹脂成分を溶解した溶剤、すなわち有機ビヒクル中に分散することが望ましい。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。このため、本実施形態の厚膜抵抗体用ペーストでは、二次粒子を解し、一次粒子に分散させることを容易にするために、脂肪酸等を分散剤として添加することもできる。

５．厚膜抵抗体

次に、本実施形態の厚膜抵抗体の一構成例について説明する。

[0095] 本実施形態の厚膜抵抗体は、既述の厚膜抵抗体用組成物、厚膜抵抗体用ペーストを用いて製造することができる。このため、本実施形態の厚膜抵抗体は、既述の酸化ルテニウム粉末と、ガラス成分とを含有することができる。

[0096] なお、既述のように、厚膜抵抗体用組成物では、酸化ルテニウム粉末とガラス粉末とのうち、酸化ルテニウム粉末の割合を、５質量％以上５０質量％以下とすることが好ましい。そして、本実施形態の厚膜抵抗体は、該厚膜抵抗体用組成物を用いて製造でき、得られる厚膜抵抗体内のガラス成分は、厚膜抵抗体用組成物のガラス粉末に由来する。このため、本実施形態の厚膜抵抗体は厚膜抵抗体用組成物と同様に、酸化ルテニウム粉末と、ガラス成分とのうち、酸化ルテニウム粉末の割合が、５質量％以上５０質量％以下であることが好ましく、５質量％以上４０質量％以下であることがより好ましい。

[0097] 本実施形態の厚膜抵抗体の製造方法は特に限定されないが、例えば既述の厚膜抵抗体用組成物を、セラミック基板上で焼成して形成することができる。また、既述の厚膜抵抗体用ペーストを、セラミック基板に塗布した後、焼成して形成することもできる。

実施例

[0098] 以下に具体的な実施例、比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（評価方法）

まず、以下の実施例、比較例において、得られた酸化ルテニウム粉末の評価方法について説明する。

１．酸化ルテニウム粉末の評価

得られた酸化ルテニウム粉末の形状・物性を評価するために、Ｘ線回折法による物質同定と結晶子径の算出、およびＢＥＴ法による比表面積径の算出を行った。

[0099] 結晶子径はＸ線回折パターン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型構造のピークを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。

[0100] 具体的には、結晶子径をＤ１（ｎｍ）、Ｘ線の波長をλ（ｎｍ）、（１１０）面での回折線プロファイルの広がりをβ、回折角をθとした場合に、以下の式（２）として示したＳｃｈｅｒｒｅｒの式から結晶子径を算出した。

[0101] Ｄ１（ｎｍ）＝（Ｋ・λ）／（β・ｃｏｓθ） ・・・（２）

なお、式（２）中、ＫはＳｃｈｅｒｒｅｒ定数であり、０．９を用いることができる。

[0102] 比表面積径は比表面積と密度より算出できる。比表面積は測定が簡単にできるＢＥＴ１点法を用いた。比表面積径をＤ２（ｎｍ）、密度をρ（ｇ／ｃｍ^3）、比表面積をＳ（ｍ^2／ｇ）とし、粉末を真球とみなすと、以下の式（３）に示す関係式が成り立つ。このＤ２によって算出される粒径を比表面積径とする。

[0103] Ｄ２（ｎｍ）＝６×１０^3／（ρ・Ｓ） ・・・（３）

本実施形態では、酸化ルテニウムの密度を７．０５ｇ／ｃｍ^{3}とした。

２．厚膜抵抗体の評価

得られた厚膜抵抗体について、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）、及び電気的特性の代表として電流ノイズを評価した。

[0104] 膜厚は、各実施例、比較例において同様にして作製した５個の厚膜抵抗体について、触針の厚さ粗さ計（東京精密社製　型番：サーフコム４８０Ｂ）により膜厚を測定し、測定した値を平均することで算出した。

[0105] また、抵抗値は、各実施例、比較例において同様にして作製した２５個の厚膜抵抗体の抵抗値をデジタルマルチメーター（ＫＥＩＴＨＬＥＹ社製、２００１番）で測定した値を平均することで、算出した。

[0106] 抵抗温度係数の測定に当たっては、各実施例、比較例において同様にして作製した５個の厚膜抵抗体について、－５５℃、２５℃、１２５℃にそれぞれ１５分保持してからそれぞれ抵抗値を測定し、－５５℃での抵抗値をR_{-55}

、２５℃での抵抗値をR_{25}、１２５℃での抵抗値をR_{125}とした。そして、以下の式（４）、式（５）によって、各厚膜抵抗体について、各温度域での抵抗温度係数を計算した。次いで、算出した各温度域での抵抗温度係数の５個の厚膜抵抗体の平均を計算し、各実施例、比較例で得られた厚膜抵抗体の各温度域での抵抗温度係数（ＣＯＬＤ－ＴＣＲ、ＨＯＴ－ＴＣＲ）とした。いずれも単位はｐｐｍ／℃になる。

[0107] $COLD-TCR=(R_{-55}-R_{25})/R_{25}/(-80)\times10^{6}$ ・・・（４）

$HOT-TCR=(R_{125}-R_{25})/R_{25}/(100)\times10^{6}$ ・・・（５）

電流ノイズは、ノイズ研究所製ＲＣＮ－２０１１により、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、各実施例、比較例で同様にして作製した５個の厚膜抵抗体について平均することで算出した。電流ノイズは、低いほど優れたノイズ特性を有するとすることができる。優れたノイズ特性は耐電圧特性等の電気的特性とも相関を有しており、ノイズ特性が優れている場合、電気的特性についても優れた厚膜抵抗体とすることができる。

［実施例１～実施例４］

ルテニウム酸カリウムを溶解した水溶液を原料にして、エタノールを加え、水溶液中で酸化ルテニウムの沈殿を合成した（酸化ルテニウム水和物生成工程）。

[0108] 次いで、固液分離を行い、得られた酸化ルテニウム水和物を分離回収した（酸化ルテニウム水和物回収工程）。

[0109] 分離回収した酸化ルテニウム水和物を洗浄後、大気雰囲気下８０℃で乾燥して酸化ルテニウム粉末を得た（乾燥工程）。なお、乾燥後の酸化ルテニウムは結晶性がほとんど見られない酸化ルテニウム水和物であった。

[0110] この乾燥後の酸化ルテニウム水和物をボールミルにより解砕する解砕処理を行い（解砕工程）、大気雰囲気下、表１に示した温度で、表１に示した時

間保持することで熱処理を行い（熱処理工程）、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末を得た。

[0111] なお、解砕工程では、得られる酸化ルテニウム粉末の結晶子径Ｄ１、及び比表面積径Ｄ２が所望の値となるように、予備試験を行い、解砕条件を予め設定しておいた。

[0112] 得られた酸化ルテニウム粉末を、レーザー回折を利用した粒度分布計により測定した５０％体積累計粒度が１．５μｍのガラス粉末と、表１に示した組成になるように混合し、厚膜抵抗体用組成物を作製した。この際、ガラス粉末としては、表２に示す組成のガラス粉末Ａを用いた。ガラス粉末Ａは、ガラス転移点が６２０℃、軟化点が７６０℃であった。

[0113] なお、ガラス転移点は、ガラス粉末を再溶融などして得られるロッド状の試料を熱機械分析法（ＴＭＡ）にて大気中で毎分１０℃昇温して測定した熱膨張曲線の屈曲点を示す温度とした。また、軟化点は、ガラス粉末を示差熱分析法（ＴＧ－ＤＴＡ）にて大気中で毎分１０℃昇温、加熱し、得られた示差熱曲線の最も低温側の示差熱曲線の減少が発現する温度よりも高温側の次の示差熱曲線が減少するピークの温度とした。酸化ルテニウム粉末と、ガラス粉末の配合は、形成された厚膜抵抗体の面積抵抗値がおよそ１００ｋΩになるように、表１に示す割合で調整した。

[0114] 得られた厚膜抵抗体用組成物を、有機ビヒクルに添加し、スリーロールミルを用いて、有機ビヒクル中に厚膜抵抗体用組成物を分散させた。なお、この際、酸化ルテニウム粉末とガラス粉末との合計を１００質量部とした場合、有機ビヒクルの割合が４３質量％となるように、添加、混合（分散）した。

[0115] なお、有機ビヒクルとしては、エチルセルロースが５質量％～２５質量％と、ターピネオールが７５質量％～９５質量％とを混合した混合物を用いた。実施例１～実施例４に係る厚膜抵抗体用ペーストの粘度が略同じ値となるように有機ビヒクル内の上記各成分の割合を上記範囲内で調整した。

[0116] 次いで得られた厚膜抵抗体用ペーストを、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、評価を行った。

[0117] 厚膜抵抗体は具体的には、予めアルミナ基板に焼成して形成された電極上に、作成した厚膜抵抗体用ペーストを印刷し、１５０℃で５分間加熱して乾燥した。なお、電極は、Ｐｄを１質量％と、Ａｇを９９質量％とから構成されるＰｄ－Ａｇ合金により形成されている。そして、ピーク温度を８５０℃、ピーク温度での保持時間を９分間とし、前後の昇温、降温時間を含めてトータル３０分間焼成して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１．０ｍｍ、抵抗体長さを１．０ｍｍとなるようにした。評価結果を表１に示す。

[0118] なお、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末に起因する効果を明確にするために、厚膜抵抗体用ペーストは、上述のように酸化ルテニウム（RuO_2）粉末とガラス粉末Ａと有機ビヒクルとから構成している。

[0119]

[表1]

					実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
酸化ルテニウム粉末の製造条件	解砕工程の実施				有り	有り	有り	有り	有り	無し	無し	無し
	熱処理工程の条件	温度		(℃)	650	800	850	900	700	750	850	900
		時間		(min)	180	120	120	120	120	120	120	120
酸化ルテニウム粉末の評価結果	(110)面のピークから算出した結晶子径: D1			(nm)	27	46	71	78	20	28	80	99
	比表面積径: D2			(nm)	30	46	73	104	21	44	56	118
	D1/D2				0.90	1.00	0.97	0.75	0.95	0.64	1.42	0.83
厚膜抵抗体用組成物の組成	酸化ルテニウム粉末			(質量部)	11	14	17	18	10	17	13	24
	ガラス粉末			(質量部)	89	86	83	82	90	83	87	76
厚膜抵抗体の評価結果	膜厚			(μm)	7.9	7.8	7.1	7.0	8.3	7.8	7.0	7.0
	面積抵抗値			(Ω)	105k	98k	98k	103k	90k	103k	105k	110k
	COLD-TCR			(ppm/℃)	-70	0	43	66	-256	75	-203	85
	HOT-TCR			(ppm/℃)	-30	23	56	75	-138	78	-109	84
	電流ノイズ			(dB)	-2	0	3	4	-5	20	0	19

[0120]

[表2]

	含有割合（質量%）
SiO_2	40
B_2O_3	15
Al_2O_3	5
CaO	8
BaO	30
MgO	0.5
K_2O	1
Li_2O	0.5

表１に示した結果から明らかなように、実施例１～実施例４では、面積抵抗値が１００ｋΩ付近においても抵抗温度係数が－１００ｐｐｍ／℃以上＋１００ｐｐｍ／℃以下の範囲にあり、電流ノイズも十分に低いことが確認できた。すなわち、抵抗温度係数が０に近く、電気的な特性が優れた厚膜抵抗体を得られていることが確認できた。

[0121] また、実施例１～実施例４を通しての傾向として、結晶子径Ｄ１が大きくなるにつれて、抵抗温度係数がプラス側に傾き、ノイズが若干ではあるが大きくなる傾向が見られた。

［比較例１～比較例５］

実施例１～実施例４の場合と同様に、ルテニウム酸カリウムを溶解した水溶液を原料にして、エタノールを加え、水溶液中で酸化ルテニウムの沈殿を合成した（酸化ルテニウム水和物生成工程）。

[0122] 次いで、固液分離を行い、得られた酸化ルテニウム水和物を分離回収した（酸化ルテニウム水和物回収工程）。

[0123] 分離回収した酸化ルテニウム水和物を洗浄後、大気雰囲気下、８０℃で乾燥して酸化ルテニウム粉末を得た（乾燥工程）。なお、乾燥後の酸化ルテニウムは結晶性がほとんど見られない酸化ルテニウム水和物であった。

[0124] 表１に示したように、比較例１以外は解砕処理を行わずに、大気雰囲気下、表１に示した温度で、表１に示した時間保持することで熱処理を行い（熱処理工程）、酸化ルテニウム（RuO_2）粉末を得た。

[0125] その後、実施例１～実施例４の場合と同様に、厚膜抵抗体用組成物、及び厚膜抵抗体用ペーストを作製し、厚膜抵抗体を形成して評価した。

[0126] なお、比較例１～比較例４では、厚膜抵抗体用組成物を作製する際、ガラス粉末Ａを使用した。酸化ルテニウム粉末とガラス粉末の配合は、形成された厚膜抵抗体の面積抵抗値がおよそ１００ｋΩになるように、表１に示す割合で調整した。

[0127] 表１に評価結果を示す。

[0128] 比較例１は結晶子径Ｄ１、比表面積径Ｄ２がともに２５ｎｍを下回っている酸化ルテニウム粉末を用いた例である。比較例１で作製した厚膜抵抗体の評価結果によると、電流ノイズは小さいが、抵抗温度係数がマイナス側に大きくなっていることが確認できた。

[0129] 比較例２は結晶性が低く結晶子径Ｄ１、比表面積径Ｄ２の比Ｄ１／Ｄ２が０．７０を下回った例である。抵抗温度係数は－１００ｐｐｍ／℃以上＋１００ｐｐｍ／℃以下の範囲にあるが、電流ノイズが高くなることが確認できた。

[0130] 比較例３は粗大粒子と微細な粒子が混在しているため、結晶子径Ｄ１と比表面積径Ｄ２の比がＤ１／Ｄ２が１．００を超えている。電流ノイズは小さ

いものの、抵抗温度係数がマイナス側に大きくなることが確認できた。

[0131] 比較例４は結晶子径Ｄ１が８０ｎｍを上回り、比表面積径Ｄ２が１１４ｎｍを上回っている酸化ルテニウム粉末を用いた例である。抵抗温度係数は－１００ｐｐｍ／℃以上＋１００ｐｐｍ／℃以下の範囲にあるものの、電流ノイズが高くなることが確認できた。

[0132] 以上の表１に示した評価結果から、結晶子径Ｄ１、及び比表面積径Ｄ２を所定の範囲にコントロールした実施例１～実施例４の酸化ルテニウム粉末を含む厚膜抵抗体用組成物、厚膜抵抗体用ペーストにより作製した厚膜抵抗体は、抵抗温度係数が０に近く、電気的な特性が優れることを確認できた。

[0133] このため、係る酸化ルテニウム粉末を含む厚膜抵抗体用組成物、厚膜抵抗体用ペーストを用いた厚膜抵抗体、例えばチップ抵抗器、ハイブリットＩＣ、抵抗ネットワーク等の電子部品は、抵抗温度係数が０に近く、電気的な特性が優れており、高い性能を発揮できることが確認できた。

[0134] 以上に酸化ルテニウム粉末、厚膜抵抗体用組成物、厚膜抵抗体用ペースト、及び厚膜抵抗体を、実施形態および実施例等で説明したが、本発明は上記実施形態および実施例等に限定されない。特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形、変更が可能である。

[0135] 本出願は、２０１７年３月２８日に日本国特許庁に出願された特願２０１７－０６３６５３号に基づく優先権を主張するものであり、特願２０１７－０６３６５３号の全内容を本国際出願に援用する。

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粉末であって、

Ｘ線回折法により測定した（１１０）面のピークから算出した結晶子径Ｄ１が２５ｎｍ以上８０ｎｍ以下、

比表面積から算出した比表面積径Ｄ２が２５ｎｍ以上１１４ｎｍ以下であり、

かつ前記結晶子径Ｄ１（ｎｍ）と前記比表面積径Ｄ２（ｎｍ）との比が、下記の式（１）を満たす酸化ルテニウム粉末。

０．７０≦Ｄ１／Ｄ２≦１．００ ・・・（１）

[請求項2] 請求項１に記載の酸化ルテニウム粉末と、ガラス粉末とを含む厚膜抵抗体用組成物。

[請求項3] 前記酸化ルテニウム粉末と前記ガラス粉末とのうち、前記酸化ルテニウム粉末の割合が５質量％以上５０質量％以下である請求項２に記載の厚膜抵抗体用組成物。

[請求項4] 前記ガラス粉末は、５０％体積累計粒度が５μｍ以下である請求項２または３に記載の厚膜抵抗体用組成物。

[請求項5] 請求項２～４のいずれか一項に記載の厚膜抵抗体用組成物を、有機ビヒクル中に分散した厚膜抵抗体用ペースト。

[請求項6] 請求項１に記載の酸化ルテニウム粉末とガラス成分とを含有する厚膜抵抗体。

[請求項7] 前記酸化ルテニウム粉末とガラス成分とのうち、前記酸化ルテニウム粉末の割合が５質量％以上５０質量％以下である請求項６に記載の厚膜抵抗体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/011624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C01G55/00(2006.01)i, C03C8/16(2006.01)i, H01C17/065(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)
Int.Cl. C01G55/00, C03C8/16, H01C17/065

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-22202 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 24 January 1995, claims, paragraphs [0001], [0004], [0029], [0032], [0038], [0098], table 3, fig. 1 & EP 628974 A2, claims, page 2, lines 8-16, page 3, lines 37-40, 50-51, page 4, lines 3-4, 44-45, page 11, lines 1-3, table 3, fig. 1 & KR 10-1997-0009996 B & CN 1111798 A	1-3, 5-7 3-4, 7
Y	WO 2012/176696 A1 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 27 December 2012, paragraphs [0035]-[0036] & JP 2016-74593 A & JP 2017-122043 A & CN 103429537 A & KR 10-2014-0025338 A & TW 201311569 A	3-4, 7
A	JP 52-52933 A (SHOEI CHEMICAL INC.) 28 April 1977, entire text, all drawings (Family: none)	1-7

☐ 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
08 June 2018 (08.06.2018)	19 June 2018 (19.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０１１６２４

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, C03C8/16(2006.01)i, H01C17/065(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, C03C8/16, H01C17/065

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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/REGISTRY (STN)

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
X Y	JP 7-22202 A（イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー）1995.01.24, [特許請求の範囲], 段落[０００１], [０００４], [００２９], [００３２], [００３８], [００９８], [表３], [図１] & EP 628974 A2, 請求の範囲, 第２頁第８－１６行, 第３頁第３７－４０行, 同頁第５０－５１行, 第４頁第３－４行, 同頁第４４－４５行, 第１１頁第１－３行, 表３, 図１ & KR 10-1997-0009996 B & CN 1111798 A	1-3, 5-7 3-4, 7

☑　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	国際調査報告の発送日
０８．０６．２０１８	１９．０６．２０１８

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　９２７７
宮崎　園子
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
Y	WO 2012/176696 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2012.12.27, 段落[００３５]－[００３６] & JP 2016-74593 A & JP 2017-122043 A & CN 103429537 A & KR 10-2014-0025338 A & TW 201311569 A	3-4,7
A	JP 52-52933 A (昭栄化学工業株式会社) 1977.04.28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7