RuO₂ 厚膜抵抗体の微細構造と伝導機構

正 員 阿 部 治 (日本大)
 非会員 武 田 義 章 (日本大)
 正 員 原 留 美 吉 (日本大)

1. はじめに

厚膜抵抗体は半導体 IC の周辺回路を構成するための実装材料の一つとして広く使用されている。しかしながら、厚膜抵抗体に関する物性的な研究、例えば厚膜抵抗体を構成している導電体成分の粒子とガラス粒子の各々の粒子径、導電体の濃度、抵抗体と基板間の熱膨張係数の相違により発生する応力などが、抵抗体の微細構造と電気的特性にどのような影響を及ぼすか、のようなく基礎的な研究は、厚膜抵抗体の利用に関する研究に比べると非常に少ない⁽¹⁾⁻⁽¹²⁾。

厚膜抵抗体の基礎的な特性の一つである伝導機構については、非晶質半導体⁽¹³⁾、ホッピング⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾、トンネル効果⁽¹⁷⁾⁻⁽²¹⁾、あるいは導電粒子の相互接続により形成される鎖状の導電路（以後、鎖状導電路と呼ぶ）⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾ など種々の伝導機構が提案されている。しかしながら、まだ定説はないのが現状である。また、伝導機構と密接な関係をもつ抵抗体膜の微細構造については、実験に基づいた研究がほとんどなく、ただ漠然とした構造が提案されているに過ぎない。

本研究では、組成が単純で明確な厚膜抵抗体を製作し、抵抗体中に分散するガラス粒子の周囲に存在する導電体成分の濃度と微細構造の関係を調べることににより、抵抗体の伝導機構を解明することを試みた。

その結果、導電成分の濃度が高い場合には、鎖状導電路が抵抗体の電気伝導において主要な働きをする。しかし導電成分が減少してくると、厚膜抵抗体の中で導電粒子は相互に接触した鎖状の導電路を形成することが困難になる。このような状態になると、Ru の拡

散によりガラス粒子の周囲に形成されている低抵抗の部分が、主要な導電路として電気伝導に寄与するようになる。このため、導電成分の濃度が低くて導電粒子が孤立して分散した状態でも電気伝導が可能になることがわかった。

2. 試 料

実験を単純化するために、試料は表 1 (a) に示すような物理的、電気的特性をもつ導電体成分 RuO₂ と、52 PbO・35 SiO₂・10 B₂O₃・3 Al₂O₃ (wt%) の組成のガラスのみからなる単純な成分を使用した。RuO₂ とガラスの粉末を RuO₂/ガラス=0/100 から 100/0 vol% までの種々の比に混合し、これを有機溶剤へ均一に分散して各種の抵抗値をもつ厚膜抵抗体ペーストを製作した。このペーストを PdAg 導体があらかじめ

表 1
Table 1.

(a) 使用した RuO₂ とガラスの物理的・電気的特性

	単 位	RuO ₂	ガ ラ ス
平均粒子径	μm	0.15, 0.35	1.6, 4.5
密 度	g/cm ³	7.05	3.7
軟化温度	°C	—	600
抵 抗 率	Ω·cm	3.5×10 ⁻⁵ (25°C)	1×10 ¹⁶ (150°C)

ガラス組成: 52 PbO・35 SiO₂・10 B₂O₃・3 Al₂O₃ (wt%)

(b) 四種類の試料の物理的・電気的特性

試料	RuO ₂ 粒径 (μm)	ガラス 粒径 (μm)	RuO ₂ / ガラス*	RuO ₂ 濃度 (vol%)			
				7.3		10	
				R	d	R	d
A	0.15	1.6	9×10 ⁻³	820 k	1,400	30 k	950
B	0.15	4.5	3×10 ⁻³	4.0 k	200	960	0
C	0.35	1.6	22×10 ⁻³	18M	6,800	250 k	5,200
D	0.35	4.5	8×10 ⁻³	440 k	2,700	18 k	1,700

R: シート抵抗 (Ω/□) d: RuO₂ 粒子間距離 (Å)

*: RuO₂ 粒子径/ガラス粒子径

Microstructure and Electrical Conduction in RuO₂ Thick Film Resistors. By Osamu Abe, Member, Yoshiaki Taketa, Non-member & Miyoshi Haradome, Member (Physical Science Laboratories, Nihon University).

阿部 治: 正員, 日本大学生産工学部一般教育物理

武田義章: 非会員, 日本大学生産工学部一般教育物理

原留美吉: 正員, 日本大学生産工学部一般教育物理

め焼き付けてある純度 96%, 大きさ 2.54 cm 角のアルミナ基板へ印刷, 乾燥した後, 850°C で 10 分間焼成した。

また, 厚膜抵抗体の微細構造と, 使用した RuO_2 およびガラス粒子の粒子径との関係を調べるため, 粒径の異なる RuO_2 とガラス粉末を用いて, 表 1 (b) のような A, B, C, D 四種類の抵抗体を製作した。1 枚の基板の上に $2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 12\text{ }\mu\text{m}$ の抵抗体を 24 個形成したものを 10 枚作り, 合計 240 個の抵抗体について抵抗値の測定を行った。

3. 実験結果

〈3・1〉 抵抗値の RuO_2 濃度依存性 図 1 の実線は試料の抵抗率と RuO_2 濃度の関係である。(a) 図は粒径 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ の RuO_2 , (b) 図は $0.35\text{ }\mu\text{m}$ の RuO_2 を使用した場合であり, ガラス粒子の粒子径は (a), (b) 図とも $1.6\text{ }\mu\text{m}$ と $4.5\text{ }\mu\text{m}$ である。 RuO_2 濃度が 0 vol% のときの抵抗率は (a), (b) 図各場合とも約 $8 \times 10^{18} \Omega/\square$, RuO_2 100 vol% の抵抗率は (a) 図の場合に $2 \sim 3 \Omega/\square$, (b) 図は $0.8 \sim 1.0 \Omega/\square$ である。

(a) RuO_2 粒子径 $0.15\text{ }\mu\text{m}$

(b) RuO_2 粒子径 $0.35\text{ }\mu\text{m}$

一点鎖線は Au 抵抗体の抵抗率と濃度の関係

図 1 抵抗率と RuO_2 粒子間距離の RuO_2 濃度依存性

Fig. 1. RuO_2 concentration dependence of resistivity and distance between RuO_2 particles.

図中, 一点鎖線は酸素と化合しない粒径約 $2\text{ }\mu\text{m}$ の Au 粒子と, 粒径 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ のガラスからなる Au 厚膜抵抗体の, Au 濃度と抵抗率の関係を示したものである。この場合には, Au の濃度が 40 vol% 付近で抵抗率が突然急増する。これに対して, RuO_2 抵抗体は Au に比べると非常に低い濃度まで抵抗値の増加は起こらず, 10~20 vol% 以下で始まる抵抗値の増加も比較的緩やかである。そして, RuO_2 粒子が相互に接続して連続した鎖状の導電路を形成することが完全に不可能と考えられるような 2~3 vol% の RuO_2 濃度でもまだ抵抗体は伝導性を保持している。

図 1 の破線は RuO_2 とガラスの粒子形が球状で, この両者が抵抗体中に均一に分散していると仮定し, RuO_2 の濃度と RuO_2 粒子間の距離の関係を調べてみた結果である (計算は付録参照)。例えば, RuO_2 濃度が 7.5 あるいは 10 vol% における抵抗率と RuO_2 粒子間の距離との関係は, 表 1 (b) のようになる。 RuO_2

(a) RuO_2 濃度 3%

(b) 68%

図 2 抵抗温度特性

Fig. 2. Temperature dependence of resistivity.

図 3 Au あるいは RuO_2 とガラスの反応を調べるための試料
Fig. 3. Shape of the specimen used for investigation the interactions between glass and Au or RuO_2 .

濃度が低い場合、ごくわずかな RuO_2 濃度の相違で粒子の間隔が急変し、これに伴って抵抗率は Au 厚膜抵抗体と類似の急増傾向を示すようになる。

図 2 は RuO_2 厚膜抵抗体の抵抗温度特性である。(a) 図の RuO_2 濃度が低い場合、抵抗体は温度の上昇により抵抗値が減少する半導体的な性質を示す。しかし、 RuO_2 濃度が増すと温度の上昇と共に抵抗値もまた増加する金属的な性質を示すようになる。厚膜抵抗体では、抵抗体を構成しているガラス粒子の大きさは、焼成によってその粒径はほとんど変わらないことが報告されている。そこで、本実験に用いたガラス粒子は焼成後も一辺 $1.6\ \mu\text{m}$ および $4.5\ \mu\text{m}$ の立方体であると仮定し、同一の RuO_2 濃度の抵抗体に含まれるガラス立方体の一つの表面に分配されている RuO_2 濃度を求めてみると表 1 (b) のようになる。試料 A, B, C, D におけるガラス表面上の RuO_2 濃度は、ガラス径により $C > A = D > B$ のようになり、この順序は図 2 (a) に見る各抵抗体の温度依存性とも同じになっている。

〈3・2〉 RuO_2 -ガラスの境界 図 1 (a), (b) に見るように、 RuO_2 濃度が数 vol% 以下と低く、抵抗体の電極間に RuO_2 粒子が相互に接触した状態の導電路を形成することができないと考えられる場合にも、 RuO_2 厚膜抵抗体は伝導性をもっている。これは RuO_2 厚膜抵抗体と Au 厚膜抵抗体との間に見られる大きな相違点である。そこでこの違いを調べるため、抵抗体中における RuO_2 粒子と Au 粒子の分散状態を、X 線マイクロアナライザとエネルギー分散形 X 線分析により解析した。

この解析に使用した試料を図 3 に示す。試料は次の手順で製作した。まず、表 1 (a) の組成のガラス粉末を溶融して作った板状のガラスを研磨し、厚さ約 2 mm の平たんな板にした。この板にガラスを含まない RuO_2 膜と Au 膜を印刷し、 850°C で 10 分間焼成した。焼成後の RuO_2 と Au の膜厚は約 $50\ \mu\text{m}$ である。ガラ

図 4 Au, RuO_2 とガラスの反応領域の線分析
Fig. 4. XMA line analyses of interaction region between glass and Au or RuO_2 .

ス上に成膜した RuO_2 膜は、(c) 図のように焼成後に厚さ $50\ \mu\text{m}$ の膜全体がガラス板中へ埋没するが、Au 膜の場合には埋没現象は見られない。焼成した試料を AB で切断し、 RuO_2 -ガラスおよび Au-ガラス接合面での Ru と Au の分散状態、およびガラス中で最も多い成分である Pb の分散状態を調べた。

図 4 は両方の試料の接合面を X 線マイクロアナライザで線分析した結果である。(a), (b) 図は RuO_2 試料、(c), (d) 図は Au 試料の結果である。 RuO_2 試料では Ru がガラス層中へ拡散してゆく傾向がある。しかし、Au 試料ではガラスが Au 層へ拡散するが、Au の拡散は起こらない。

図 5 は RuO_2 または、Au とガラスの界面から $2\ \mu\text{m}$ 離れた $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ の面積の部分、エネルギー

(a) 分析した範囲

条 件	RuO ₂	ガラス	単位
計数率	823	894	回/秒
フルスケール	808.6	406.9	回
電 圧	15	15	kV
時 間	200	200	秒

(b) 分析条件

(c) エネルギー分布

酸化物	RuO ₂ 領域	ガラス領域
RuO ₂	40.33	2.96
PbO	34.59	55.72
SiO ₂	22.55	37.31
Al ₂ O ₃	2.53	4.01

(重量%)

(d) 定量分析結果

図 5 Au, RuO₂ 反応領域の面分析

Fig. 5. Energy dispersive X-ray Analysis of interaction region between glass and Au or RuO₂.

分散形 X 線分析した結果である。(c)図に見るように RuO₂ 試料ではガラス領域内に Ru の存在が認められる。この原子濃度分布を酸化物量に換算してみると (d)図のようになり、約 3wt% の RuO₂ がガラス領域へ移行している。一方、RuO₂ 領域内ではガラス成分の Si と Pb が増加しており、RuO₂ 領域へガラスの浸透が起きていることがわかる。しかしながら、Au 試料ではガラスの浸透が起これるのみで、Au の移動は起これいない。

図 6 は RuO₂ 試料の接合面付近における抵抗値分布の状態を、マイクロマニピュレータのプローブを走査させて調べた結果である。RuO₂ とガラスの接合面よりガラス内部へ向かって低抵抗の領域が形成されており、逆に接合面から RuO₂ 層方向へ高抵抗の領域が形成されている。この接合面付近の抵抗値は図に見るように温度 25°C から 125°C への上昇で減少し、半導体的な性質を示す。この抵抗値変化より求めた接合部の活性化エネルギーは約 44 meV であった。

しかし、Au 試料の場合には接合界面付近で抵抗値は急変し、RuO₂ 試料のような抵抗値の徐々に変化するような領域は存在しない。これらの実験結果より RuO₂ とガラスが接触した場合には、ガラスの表面付近に Ru が拡散することによって半導体的な性質をもつ低抵抗の領域が生成されていると思われる。以後、この領域を便宜上、反応層と呼ぶ。

図 6 RuO₂-ガラスの境界の抵抗値分布と測定法

Fig. 6. Change in the resistance value at the boundary between RuO₂ and glass, and its experimental method.

4. 考 察

〈4・1〉 厚膜抵抗体の微細構造 RuO₂ 厚膜抵抗体では RuO₂ 濃度が十数 % 以下になると、前述のように導電成分である RuO₂ 粒子が連続して相互に接触する鎖状の導電路を形成することはできなくなる。

導電成分の濃度が低い場合には、導電粒子がガラス中へ拡散することを考慮しなければ、各導電粒子の間は絶縁性のガラスによりおよそ数千 Å から 1, 2 μm 程度は隔離されることになり、トンネル効果による伝導を考えることは困難である。このように大きな間隔が導電粒子間に存在する場合には、抵抗体は Au 厚膜抵抗体のように伝導性をもつことが不可能になる。

厚膜抵抗体に使用されているガラス粒子は、焼成前とほぼ同じ粒子径を保ち、RuO₂ 粒子はこのガラス粒子の表面に分布して相互に接続し、導電路を形成している¹¹⁾。しかしながら、図 1 のように RuO₂ 濃度が低くて RuO₂ 粒子の連結で作られる導電路の形成が不可能なような状態でも、抵抗体は伝導性を保持している。これは、さきの図 4～図 6 の結果から考えると、Ru がガラス内へ拡散し、この拡散現象によってガラスの表面に低抵抗の非晶質の半導体層が形成されているためであろうと思われる。Ru のガラスへの拡散は以下のようにして起こるのではないかと考えられる。

試料の焼成において、焼成温度が 850°C 付近になるとガラスは流動点に近づき、活性な状態になっている。一方、RuO₂ は温度により

のような変化を示し、雰囲気温度によって 2 価から 4 価までの原子価をもつことが知られている⁽²⁵⁾。このように Ru は 600°C から 1,000°C 付近でいろいろな原子価をもち、反応性が高いことを考慮すると、RuO₂ 厚膜抵抗体の焼成中には、(i) RuO_{2-x} のような Ru 酸化物がガラス中の酸素と置換反応する、(ii) RuO₂ → RuO₃ の酸化反応、(iii) RuO₂ とガラス中の酸化物が化学反応し M₂RuO₄ (M = Al, Pb など) のような物質が生成されるなどの反応が起こる可能性がある。このような反応により、Ru は焼成のために活性な状態にあるガラスの内部へ移行し、ガラスは非晶質半導体になるとと思われる。

この模式図を図 7 に示す。(a) 図のように RuO₂ 濃度が約 30～40% 以上の場合には、電極間に鎖状導電路と、この導電路の周辺に生成された反応層の結合による導電路がある。このような抵抗体では、電流の大部分は反応層よりも低い抵抗値をもつ鎖状導電路を流れるため、抵抗値の RuO₂ 濃度依存性はほとんど見られなくなる。このとき RuO₂ 粒径が小さな場合には、鎖を構成する RuO₂ 粒子数、すなわち接触している部分の数が増すために、特に温度が低い状態では導電粒子間の接触抵抗が主な抵抗因子となる。しかし、(b) 図のように RuO₂ 濃度が減少すると、反応層による導電

(a) RuO₂ < 3 vol% (b) 3 < RuO₂ < 30 vol% (c) RuO₂ > 30 vol%

図 7 抵抗体の微細構造の模式図

Fig. 7. Schematically illustration of microstructure.

路が主に伝導に寄与するようになり、抵抗体は半導体的な性質を示すようになる。

〈4・2〉 伝導機構 図 7 のような厚膜抵抗体の微細構造と電気的特性の関係について次に考察する。

(1) RuO₂ 濃度が約 30% 以上の場合 この濃度領域では RuO₂ が相互に接触し、ガラス粒子を取囲む網状に連結した鎖状の導電路が形成されているものと考えられる。このような構造をもつ抵抗体の電気的特性は、粒子相互の接触状態と RuO₂ 自身の電気的特性に依存すると考えられる。この場合、厚膜抵抗体は金属的な導電性を示す。

(2) RuO₂ 濃度 3～30 数% の領域 RuO₂ 濃度が 20～30 vol% 付近で抵抗体の電気的特性は、電極間を結ぶ連続した鎖状の導電路と半導体的な特性をもつ反応層で作られた導電路の割合に依存する。しかし、まだ伝導は鎖状導電路が支配的である。更に RuO₂ 濃度が低くなるにつれて鎖状導電路は切断されて数が減り、図 1 あるいは表 1 に見るように、濃度数 vol% 付近では RuO₂ 粒子は孤立した分散状態になる。このため、伝導は反応層により半導体的になる。

(3) RuO₂ 濃度 3% 以下 RuO₂ 粒子は孤立分散しており、ガラスに形成されている反応層が相互に接触することができれば、この RuO₂ 濃度域では導電性をもつ。しかし、反応層をもつガラス粒子が孤立する低濃度では抵抗体は絶縁状態になる。

このように厚膜抵抗体の導電機構は鎖状導電路による金属的な伝導性と、主に反応層による半導体的な伝導性から成り立っている。このような伝導機構をもつ厚膜抵抗体の抵抗値 R と温度 T との間の関係は金属の性質と半導体的性質の和、

$$R = R_m(1 + bT) + R_0 \exp(A/T) \dots \dots \dots (1)$$

のような形に表すことが可能ではないかと考えられる。ここで、 R_m , b は鎖状導電路の $T=0$ における

抵抗値とその温度係数, R_0 は反応層の $T=\infty$ における抵抗値, A は定数である。

次に, 現在までに厚膜抵抗体の抵抗と温度の関係を表すために提案されている主な理論式を概見し, 各伝導モデルと実測値との適合性を検討する。

(i) 不純物伝導モデル⁽¹¹⁾ 抵抗体の導電成分の濃度がさほど高くない場合, 焼成中に導電成分とガラスの反応や相互拡散により, ガラスの拡散層が非晶質半導体的な性質を示す。この場合の抵抗は(2)式で表されている。

$$R = R_0 \exp(E/kT) \dots\dots\dots (2)$$

ここで, T : 絶対温度, k : ボルツマン定数,

E : 活性化エネルギー

(ii) トンネル伝導モデル⁽¹⁵⁾ 抵抗体中の導電粒子間に薄いガラス膜が存在し, 電流は導電粒子間をトンネル効果により流れる。この電流を支配する抵抗体の抵抗率は, 導電部分の抵抗率と薄いガラス膜のトンネル抵抗の和となり, (3)式で表されている。

$$R = R_{m0}(1+bT) + (1/2)R_{b0}(\sin aT/bT) \times \{1 + \exp(E/kT)\} \dots\dots\dots (3)$$

ここで, R_{m0} : 導電成分の低温での抵抗率, a : トンネル障壁の高さ, b : 導電成分の抵抗温度係数, E : 導電粒子間の活性化エネルギー, R_{b0} : 抵抗率全体に対するトンネル抵抗の割合, T : 絶対温度

(3)式で第1項の導電成分の抵抗温度係数 (Temperature Coefficient of Resistance; TCR) は正であり, およそ室温より高い温度領域で支配的になり, 第2項のトンネル電流の TCR は負であって, 低温領域で支配的になる。

(iii) ホッピング伝導モデル⁽¹⁴⁾ 高抵抗体に適用でき, 電流は導電粒子間に存在するガラス層に生成された局在エネルギー単位間をホッピングにより流れる。このとき抵抗率 R は,

$$R = R_0 T^{1/2} \exp(a/kT)^{1/4} \dots\dots\dots (4)$$

ここで, R_0, a : 定数, T : 絶対温度

(iv) コンビネーションモデル⁽⁶⁾ 電流は導電粒子の結合により形成された鎖状の導電路を流れ, 鎖の切れた部分では空間電荷制限電流, あるいは Pool-Frenkel 伝導などのようなトンネル効果以外の伝導により流れる。抵抗体の抵抗率 R は,

$$\left. \begin{aligned} R &= r_c/G \cdot t V_c V_c^n \\ n &= V_c^{(-2/3)} \cdot 3b^{2/3}/(2+b^2) \\ V_c &= 3G - 2G^{2/3} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

ここで, r_c : 導電成分の抵抗率, G : 幾何学

表 2 (1)~(4)式に使用した定数の値

Table 2. Constants used in Eqs(1)~(4).

RuO ₂ 濃度	非晶質モデル (2)式	トンネルリングモデル (3)式	ホッピングモデル (4)式	本モデル (1)式
3%	$E=2.2 \times 10^{-3}$	$A=1,010, C=450$ $a=3.1 \times 10^{-3}$ $b=6.1 \times 10^{-2}$	$A=2.1$	$A=108$ $B=330$ $b=6.1 \times 10^{-2}$
6%	$E=1.6 \times 10^{-2}$	$A=104, C=750$ $a=1.0 \times 10^{-4}$ $b=6.1 \times 10^{-2}$	$A=2.0$	$A=53$ $B=210$ $b=6.1 \times 10^{-2}$
15%	$E=4.9 \times 10^{-3}$	$A=10, C=750$ $a=1.0 \times 10^{-3}$ $b=6.1 \times 10^{-2}$	$A=1.8$	$A=47$ $B=130$ $b=6.1 \times 10^{-2}$
34%	—	$A=10, C=150$ $a=1.1 \times 10^{-3}$ $b=6.1 \times 10^{-2}$	$A=1.6$	$A=18$ $B=50$ $b=6.1 \times 10^{-2}$
68%	—	$A=9.0, C=120$ $a=1.0 \times 10^{-3}$ $b=6.1 \times 10^{-2}$	$A=1.3$	$A=19$ $B=47$ $b=6.1 \times 10^{-2}$

(3)式で $A=R_{b0}/2R_{m0}$, $C=E/k$, (4)式で $A=E/k$,

(1)式で $A=R_0/R_m$, $B=E/k$

的因子, t : 抵抗体膜厚, b : 定数, V_c : 導電成分の体積分率

(v) 鎖状導電路伝導モデル⁽²⁰⁾ 電流は導電粒子の接合により形成された鎖状導電路を流れる。このため, 抵抗は粒子間の接触抵抗と導電路の長さに依存する。抵抗体の抵抗率 R は,

$$\left. \begin{aligned} R &= r_m/V_c \cdot V_c^n \\ n &= (-2/3)C^2 \\ V_c &= 3C^2 - 2C^3 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

ここで, r_m : 導電成分あるいは粒子間の接触抵抗に依存する抵抗率, V_c : 導電成分の体積分率, C : 幾何学的因子

このように, 不純物伝導, トンネル効果, ホッピング伝導, 鎖状導電路などの伝導モデルが提案されている。

以上が厚膜抵抗体の抵抗温度特性を表すための主な提案である。そこで, (1)~(6)の各式が実験結果をどの程度忠実に表すことができるかを調べた結果を図8に示す。このとき, (1)~(6)の各式に含まれる定数は, 実験値をこれらの各式へ代入した多元連立方程式を解くことにより求めた。表2に各定数値を示す。図に見るように, 著者らが提案した(1)式は RuO₂ の低濃度から高濃度までの各種抵抗体の抵抗温度特性の振舞いを最も良く表すことができる。

5. 結 論

RuO₂ 厚膜抵抗体の微細構造と電気的特性との関係を調べた。その結果を以下に記す。

(1) RuO₂ 濃度の高い低抵抗体では, 鎖状導電路伝導モデルが適用でき, ほぼ金属的な電気的特性を示

図 8 理論値と実験値の適合性

Fig. 8. Fitness of the Eqs (2)~(4) and our model [Eq. (1)] to the experimental results using type A specimen.

す。

(2) RuO_2 濃度の低い高抵抗体では、 RuO_2 とガラスの反応によりガラス表面に半導体的性質をもつ反応層が形成される。このため、 RuO_2 粒子の間隔が比較的長い距離離れていても、反応層の相互接続により抵抗体は伝導性をもつことができる。

(3) RuO_2 厚膜抵抗体の抵抗温度特性は、金属的な伝導と反応層のもつ半導体的な伝導とを結合した

$$R = R_m(1 + bT) + R_0 \exp(A/T)$$

により表すことができる。

(昭和 63 年 6 月 20 日受付, 同 63 年 11 月 4 日再受付)

文 献

- (1) T. Inokuma, Y. Taketa & M. Haradome: "The Microstructure of RuO₂ Thick Film Resistors and the Influence of Glass Particle Size on Their Electrical Properties", *IEEE Trans. Components, Hybrids, & Manuf. Technol.*, CHMT-7, 166 (1984)
- (2) B. Ulug, J.M. Robertson & P.J.S. Ewen: "The Influence of Conductor Particle Size Distribution on the Blending Curve of Epoxy-Based Thick Film Resistors", *Electrocompon. Sci. & Tech.*, 10, 277 (1983)
- (3) P.F. Garcia & A. Suna: "A Comparison of the Conduction Properties of RuO₂ and Pyrochlore Thick Film Resistors", Proc. Electronic Components Conference, p. 280 (1983)
- (4) R.P. Kusy: "Influence of Particle Size Ratio on the Continuity of Aggregates", *J. Appl. Phys.*, 48, 5301 (1977)
- (5) P.F. Garcia, A. Ferretti & A. Suna: "Particle Size Effects in Thick Film Resistors", *ibid.*, 53, 5282 (1982)
- (6) R.W. Vest: "Conduction Mechanisms in Thick Film Microcircuits", Final Technical Report, ARPA Order, No. 1642 (1975)
- (7) O. Abe & Y. Taketa: "RuO₂/Glass Based Thick Film Resistors (1)", *J. College of Industrial Technology Nihon Univ.*, 13, 77 (1985)
- (8) J. Lee & R.W. Vest: "Firing Studies With A Model Thick Film Resistor System", Proc. Electronic Components Conference, p. 284 (1983)
- (9) A. Cattaneo, L. Pirozzi, B. Morten & M. Prudenziati: "Influence of the Substrate on the Electrical Properties of Thick-Film Resistors", *IEEE Trans. Components, Hybrids, & Manuf. Technol.*, CHMT-3, 181 (1980)
- (10) A.J.M. Van Gorp & J.H.C. Van Mouric: "The Influence of Contaminants During the Firing of Inks", *Electrocompon. Sci. & Tech.*, 10, 247 (1983)
- (11) C.C. Sartain: "Semiconductors Produced By Doped Oxide-Glass With Ir, Pd, Rh and Ru", *J. Non-Cryst. Solids*, 5, 55 (1970)
- (12) J. Bernasconi: "Electrical Conductivity in Disordered Systems", *Phys. Rev. (B)*, 7, 2252 (1973)
- (13) V. Ambegaokar, B.I. Halperin & J.S. Langer: "Hopping Conductivity in Disordered Systems", *ibid.*, 4, 2612 (1971)
- (14) M. Prudenziati: "Electrical Transport in Thick Film (Cermet) Resistors", *Electrocompon. Sci. & Tech.*, 10, 285 (1983)
- (15) G.E. Pike & C.H. Seager: "Electrical Properties and Conduction Mechanisms of Ru-Based Thick-Film (Cermet) Resistors", *J. Appl. Phys.*, 48, 5152 (1977)
- (16) W.H. de Jew, R.W.J. Geuskens & G.E. Pike: "Conduction Mechanisms and 1/f Noise in Thick-Film Resistors with Pb₃Rh₂O₇ and Pb₂Ru₂O₇", *ibid.*, 52, 4128 (1981)
- (17) N.C. Halder: "Electron Tunneling and Hopping Possibilities In RuO₂ Thick Films", *Electrocompon. Sci. & Tech.*, 11, 21 (1983)
- (18) E.K. Sichel, J.I. Gittleman & P. Sheng: "Transport Properties of the Composite Metal Carbon-poly (Vinyl Chloride)", *Phys. Rev. (B)*, 18, 5712 (1978)
- (19) P. Sheng: "Fluctuation-induced Tunneling Conduction In Disordered Materials", *ibid.*, 21, 2180 (1980)
- (20) R.M. Scarisbrick: "Electrically Conducting Mixtures", *J. Phys. D (Appl. Phys.)*, 6, 2198 (1973)
- (21) A. Kusy: "On the Structure and Conduction Mechanism of Thick Resistive Films", *Thin Solid Films*, 37, 281 (1976)
- (22) D.P.H. Smith & J.C. Anderson: "Electrical Conduction In Thick Film Paste Resistors", *ibid.*, 71, 79 (1980)
- (23) R. Kuzel, J. Broukal & D. Kindl: "X-ray and Microscopic Investigations of Resistors Containing CdO and RuO₂", *IEEE Trans. Components, Hybrids, & Manuf. Tech.*, CHMT-4, 245 (1981)
- (24) T.V. Nordstrom & C.R. Hills: "Microstructural Studies of Thick Film Resistors Using Transmission Electron Microscopy", Proc. International Symposium on Microelectronics, p. 40 (1979)
- (25) T. Chitani: Inorganic Chemistry (Vol. 3), p. 1269 (1980) Sangyo Tosyo

付 録

1 個のガラス粒子に付着している RuO₂ 粒子の数 N は,

$$N = \frac{V_c}{(4/3)\pi(r_R/2)^3} \left/ \frac{(1-V_c)}{(4/3)\pi(r_G/2)^3} \frac{V_c}{1-V_c} \left(\frac{r_G}{r_R} \right)^3 \right.$$

で表される。ここで、 r_G と r_R はガラス粒子と RuO₂ 粒子の粒径、 V_c は抵抗体中の RuO₂ の体積分率である。また、ガラス粒子表面で RuO₂ 粒子 1 個に配分される面積は、

$$S_G = 4\pi(r_G/2)^2/N$$

従って、RuO₂ 粒子間の距離は次式で表すことができる。

$$D = \left(\frac{\pi r_R^3 (1-V_c)}{V_c r_G} \right)^{1/2}$$