RuO₂/ガラス系抵抗体を用いた歪みセンサーの感歪み特性に及ぼす珐瑯基板の影響

堀 喜博・長谷川真也・半田晴彦・池田正樹・吉田昭彦

松下電器産業(株)生活環境研究所, 570 大阪府守口市八雲中町 3-1-1

Effect of Porcelain Enamel Substrate on Piezoresistive Property in RuO₂/Glass Thick-Film Resistor for Strain Sensor

Yoshihiro HORI, Shinya HASEGAWA, Haruhiko HANDA, Masaki IKEDA and Akihiko YOSHIDA

Human Environment Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 3-1-1, Yagumo-nakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 570

The piezoresistive property (gauge factor) of the strain sensor, which mainly consists of RuO₂/glass thick-film piezoresistor and a porcelain enamel substrate covered with partially crystallized glass, was investigated. The piezoresistive property of the piezoresistor on the enameled substrate was less than that on alumina. It was considered that the difference of the properties was caused by the interfacial reaction between the piezoresistor and substrate materials (crystallized glass and alumina). The interfacial reaction was recognized between piezoresistor and porcelain enamel substrate by scanning electron microscopy and thermal analysis (DTA). The piezoresistive property was improved with increasing of the thickness of the piezoresistor and Pb content (PbO/SiO₂ molar ratio) of glass composition. It is concluded that the degradation of the piezoresistive property was due to the interfacial reaction between the glass of piezoresistor and the partially crystallized glass covering substrate.

[Received September 30, 1996; Accepted January 22, 1997]

Key-words: RuO₂/glass thick-film resistor, Porcelain enamel substrate, Alumina substrate, Piezoresistive property, Gauge factor (GF), Interfacial reaction

1. 緒言

基板上に感歪み素子を形成した歪みセンサーは、荷重、圧力、加速度、変位などのさまざまな物理量を計測するセンサーとして、多くの分野で実用化されている。センサーの感歪み素子として、Cu-Ni 合金箔、シリコン半導体、RuO₂/ガラス系厚膜抵抗体（以下、RuO₂ 系抵抗体と称す）などが挙げられる。RuO₂ 系抵抗体は信頼性、抵抗値の温度依存性、コストなどに優れ、感歪み特性も半導体式よりは劣るものの、合金箔式よりも十数倍優れている。

一方、センサーの基板材料としては、セラミックス基板、金属基材表面に絶縁層を被覆した珐瑯基板などが挙げられる。著者らは、金属基材表面に MgO-CaO-B₂O₃-SiO₂ 系結晶化ガラス層を被覆した珐瑯基板¹⁾²⁾を提案した。この珐瑯基板は、ガラス中にアルカリ金属の酸化成分を含まないため、高い絶縁性を有し、基材には金属を用いていることから形状の自由度や機械強度に優れ、多岐にわたる歪みセンサー用基板材料として期待される。

ところで、RuO₂ 系抵抗体はハイブリッド IC 回路などを構成する材料として多くの研究が行われ、その感歪み特性についても一部報告されている^{3)~6)}。しかし、その微細構造、導電機構、感歪み特性のメカニズムについては完全には解明されていない。更に、これらの研究に用いられた基板材料はアルミナ基板がほとんどであり⁷⁾、珐瑯基板を用いて検討を行った報告はほとんどない。

本研究では、RuO₂ 系抵抗体と基板材料との界面反応が感歪み特性の及ぼす影響について検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

表 1 に示す PbO/SiO₂ 比の異なる xPbO·(85-x)SiO₂·12.5BO_{1.5}·2.5AlO_{1.5} (x=40~47.5) 系ガラスと RuO₂ の混合粉

末 (RuO₂ とガラスの重量比は1:3) を、有機ビヒクルに分散し、スクリーン印刷可能な試料ペーストに調製した。なお、ガラスの軟化温度は示差熱分析法 (リガク製, TG8110D) で測定した。

センサー用基板には、純度96%のアルミナ基板 (日本特殊陶業製) と珐瑯基板を用いた。珐瑯基板の作製は、まず、MgO-CaO-B₂O₃-SiO₂ 系の無アルカリガラス粉末を 2-プロパノールと混合、ミル引きして所定の粒径 (約 3 μm) に調製し、電気泳動電着用スラリーとした。次に、調製したスラリー中にフェライト系ステンレス (日本ステンレス製, JIS 合金記号 SUS430, 板厚0.85 mm) 基材を浸漬し、基材の表面に電気泳動電着法で被膜を形成した。電着された基材を昇温スピード 7.1°C/min, 焼成温度850°C, 保持時間10 min で焼成し、珐瑯基板を作製した。なお、焼成後の珐瑯 (被膜) 層の厚さは75 μm, 金属基材も含めた珐瑯基板の総厚は1.0 mm とした。

脱脂・洗浄した2種類の基板に、Ag-Pt 系導体ペーストを、スクリーン印刷法を用いて塗布し、焼成温度800°Cで電極体を形成した。更に、調製した RuO₂ 系抵抗体ペーストを塗布し、約80°Cで30 min 乾燥した後、所定のピーク温度 (600~800°C) で10 min 焼成し RuO₂ 系抵抗体を形成した。図 1 に作製した歪みセンサー試料の構成図を示す。なお、歪みセンサーの感応部寸法は 1 mm×1 mm とした。

Table 1. Glass Composition of RuO₂ Thick-Film Resistor

	Compositions/mol%				Ratio of PbO/SiO ₂	Softening temperature/°C
	SiO ₂	PbO	BO _{1.5}	AlO _{1.5}		
(a)	45.0	40.0	12.5	2.5	0.9	520
(b)	42.5	42.5	12.5	2.5	1.0	500
(c)	40.0	45.0	12.5	2.5	1.1	490
(d)	37.5	47.5	12.5	2.5	1.3	470

Fig. 1. Typical structure of a strain sensor.

2.2 試料の評価

形成した RuO₂ 系抵抗体の初期抵抗値ならびに感歪み特性 (GF 値 : gauge factor) を測定した。感歪み特性の測定方法は、センサー素子 (感歪み抵抗体) 部に、市販の歪みゲージ (共和電業製) を専用接着剤で貼り付け、センサー基板の一端を固定し、他端におもりをつり下げて基板に応力を印加し、基板の歪み量 ($\epsilon = \Delta L/L$) と RuO₂ 系抵抗体の抵抗値を測定した。このとき、機械部品などの歪み量の測定に一般的に用いられる 1 ゲージ法 (ブリッジ回路の 1 辺に歪みゲージ、他の 3 辺に固定抵抗を接続) により、ブリッジ回路の出力電圧を測定して、歪み量を換算した。この結果より、(1) 式を用いて、GF 値を計算した。なお、前述寸法のセンサーが破壊する基板の歪み量は約 900~1000 $\mu\epsilon$ であり、破壊限界以下の歪み量と抵抗値変化率の間には、比例関係があった。

$$GF = \text{抵抗値変化率} / \text{歪み量} \quad (1)$$

2.3 歪みセンサーの構成材料の熱分析

構成材料の熱的特性を調べるために、①珪瑯基板の結晶化ガラス層、②RuO₂ 系抵抗体ペースト、③RuO₂ 系感歪み抵抗体ペーストと Al₂O₃ 粉末の混合試料、④RuO₂ 系抵抗体ペーストと結晶化ガラスの混合試料の 4 種類について、示差熱分析 (リガク製、TG8110D) を行った。このときの昇温スピードは 10°C/min で、室温から 1000°C まで行った。なお、結晶化ガラス層については、焼成後の珪瑯基板から物理的にはく離した結晶化ガラスの薄片を、更に乳鉢で粉砕した粉末を試料に用いた。

2.4 歪みセンサーの界面の断面 SEM 観察と組成分析

RuO₂ 系抵抗体とアルミナ基板及び珪瑯基板の界面を観察するため、それぞれ異なる焼成温度 (600, 800°C) で形成した RuO₂ 系抵抗体の断面 SEM 観察と組成分析を行った。界面部分の断面観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM ; 日立製作所製、S-2500) を用いて行い、組成分析は X 線マイクロアナライザー (Edax 社製、ECON III) を用いて行った。

3. 結果及び考察

3.1 GF 特性に及ぼす基板材料の影響

基板材料が感歪み特性に与える影響を、珪瑯基板とアルミナ基板を用いて調べた。このとき、センサー素子部に、表 1 (a) に示す組成のガラスを用いた RuO₂ 系抵抗体を形成した。

表 2 に RuO₂ 系抵抗体の焼成温度と抵抗値と GF 特性の結果を示す。図 2 に RuO₂ 系抵抗体の焼成温度と抵抗値、図 3 に同じ試料の焼成温度と GF 特性の関係を示す。珪瑯基板、アルミナ基板の両者とも、焼成温度が高くなるにつれて抵抗値は減少し、GF 値も低下した。

アルミナ基板を用いた場合は、焼成温度の上昇とともに、抵抗値は大きく減少するが、700°C 以上では約 6 k Ω とほぼ一定の値を示した。一方、珪瑯基板を用いた場合、焼成温度の上昇とともに、抵抗値は減少した。基板材料による RuO₂ 系抵抗体の焼成温度と感歪み特性については、同じ焼成温度で比較した

Table 2. RuO₂/Glass Thick-Film Resistor's Properties

(Glass composition (a))

Substrate	Properties	Firing Temperature/°C				
		600	650	700	750	800
Enamel	Resistance/k Ω	194.8	34.5	9.0	2.2	0.2
	Gauge factor	19.0	18.7	15.4	9.9	5.6
Alumina	Resistance/k Ω	219.5	45.9	12.5	6.2	6.3
	Gauge factor	22.4	22.3	19.2	17.3	15.1

Fig. 2. Relationship between a resistance of RuO₂/glass thick-film resistor and firing temperature. Fig. 3. Relationship between gauge factor of RuO₂/glass thick-film resistor and firing temperature.

場合、アルミナ基板の方が珪瑯基板よりも、GF 値は大きく、この差は焼成温度が高温になるにつれて、大きくなった。このような抵抗値及び GF 値の焼成温度依存性は、RuO₂ 系抵抗体中のガラスの粘性と温度の関係に起因するものと考えられる。ところで、阿部らは、RuO₂ 系抵抗体の導電経路について、RuO₂ 粒子の直接接触導電路 (低抵抗) 型と RuO₂ 粒子間の半導体的電気特性を有するガラス層を介する導電路 (中抵抗) 型の 2 種類から構成されるモデルを報告している⁸⁾。この導電経路のモデルとガラスの粘性と温度の関係より、図 2、図 3 の結果を考察すると、焼成温度の低い場合は、RuO₂ 粒子間には半導体的ガラス層が多く存在した。しかし、焼成温度が高い場合は、ガラスの粘性の低下により、本来は RuO₂ 粒子間に存在した半導体的ガラス層が流失し¹⁰⁾、RuO₂ 粒子が直接接触することになる。つまり、焼成温度を高温で行うことは、構成していた主な導電経路を、半導体的ガラス層を介する導電路型から、RuO₂ 粒子の直接接触型の導電路型へと推移させられると思われる。この導電路型の構成の変化によって、抵抗値の減少を引き起こし、感歪み特性は RuO₂ の固有値である GF 値²⁹⁾ に近づけると考えた。

3.2 構成材料の熱分析

図4に、測定範囲700~900°C、主な構成材料（試料①~④）のDTA曲線を示す。珪瑯基板表面の結晶化ガラスは、900°C付近に部分熔融温度の吸熱ピークが観測されたが、他のピークは観測されなかった。RuO₂系抵抗体ペースト、RuO₂系抵抗体ペーストとAl₂O₃粉末を混合した試料にも、ピークは観測されなかった。しかし、RuO₂系抵抗体ペーストと結晶化ガラスを混合した試料には、820°C付近に発熱ピークが観測された。この発熱ピークは、RuO₂系抵抗体中の成分と珪瑯基板表面の結晶化ガラスとの反応を示唆している。

Fig. 4. DTA curves at a heating rate of 10°C/min for materials of strain sensor.

Fig. 5. Cross-sectional SEM of strain sensor.

3.3 界面の断面観察・組成分析

図5の(a), (b)に珪瑯基板, (c), (d)にアルミナ基板を用いて、焼成温度600°C, 800°CでRuO₂系抵抗体を形成した図2, 図3の試料界面の断面SEM観察の結果を示す。

図5より、両基板とも焼成温度が600°Cの場合はRuO₂系抵抗体中の導電材料(RuO₂)が抵抗体中に均一に分散しているが、焼成温度が800°Cの場合は、Nakanoら¹⁰⁾の報告と同様に、RuO₂系抵抗体中の導電材料は表面部側に偏在し、ガラス成分は基板側に流動している。更に導電材料の偏在性は珪瑯基板を用いた試料の方が顕著であった。

また、アルミナ基板の場合は、両焼成温度ともRuO₂系抵抗体と基板の界面部は明瞭であった。一方、珪瑯基板の場合、600°C焼成の試料は、RuO₂系抵抗体成分の基板側への流失が、一部に見られる程度であり、界面部は鮮明であった。しかし、800°C焼成の試料は、ほとんどの界面部分でRuO₂系抵抗体成分の基板側への流失が確認でき、界面は不鮮明であった。

図6に両基板上に焼成温度600°C及び800°Cで形成したRuO₂系抵抗体の断面の組成分析(EDAX)の結果を示す。珪瑯基板の場合、600°C焼成で形成した試料の基板部は、結晶化ガラスの組成成分(Mg, Si, Zr, Ca, La)が、RuO₂系抵抗体部には、抵抗体の組成成分(Pb, Al, Si, Ru)が観測された。しかし、800°C焼成で形成した試料の基板部には、RuO₂系抵抗体の組成成分であるPbのピークなどが、抵抗体部には結晶化ガラスの組成成分である各ピークが観測された。一方、アルミナ基板を用いた場合の分析の結果では、両焼成温度とも組成ずれはほとんど観測されなかった。

以上、図4の構成材料の熱分析と図5, 図6の断面の観察・分析の結果より、アルミナ基板の場合は、RuO₂系抵抗体及び基板成分の相互作用はほとんど見られなかった。しかし、珪瑯基板の場合は、RuO₂系抵抗体のガラス成分と基板表面の結晶化ガラス成分が界面で相互反応していることを確認した。図2, 図3の基板材料によりRuO₂系抵抗体の抵抗値ならびに感歪み特性が異なる理由は、上記界面反応に利用されるRuO₂系抵抗体のガラス量に起因する。つまり、界面反応には、RuO₂

Fig. 6. Energy dispersion analyzed by X-ray patterns of a cross sectional strain sensor.

粒子の間の半導体的ガラスを含む抵抗体中のガラス成分が利用される。このため、抵抗体中のガラス成分の減少に伴い、構成していた導電経路は半導体的ガラス層を介する導電路型から、RuO₂ 粒子の直接接触型の導電路型へと変化する。したがって、基板材料により RuO₂ 系抵抗体の抵抗値ならびに感歪み特性が異なる理由は、焼成温度による特性の差と同様に、界面反応に利用されるガラス量によって、導電路型の構成に変化が生じるためと結論づけた。

3.4 GF 特性に及ぼす RuO₂ 系抵抗体の膜厚の影響

珪瑯基板に対する RuO₂ 系抵抗体の膜厚が感歪み特性に与える影響を調べた。RuO₂ 系抵抗体の膜厚は、乳剤厚の異なるスクリーン版を用いて調製した。なお、RuO₂ 系抵抗体には表 1 (a)に示す組成のガラスを用いて、焼成温度 700°C で形成した。

図 7 に RuO₂ 系抵抗体の膜厚と抵抗値、GF 特性の関係を示す。膜厚が厚くなるにつれて、抵抗値は減少し、GF 値は大きくなり、20 μm 以上では両特性とも、ほぼ一定の値を示した。膜厚と抵抗値の関係については、膜厚の増加に伴う断面積の増加が、抵抗値の減少を引き起こしたと考えられる。更に、膜厚と GF 特性の関係はつぎのように考察できる。RuO₂ 系抵抗体の膜厚の増加により、RuO₂ 系抵抗体中に含まれるガラスの絶対量は増加する。一方、RuO₂ 系抵抗体と基板の界面反応に利用されるガラスの量は、界面反応に必要とするガラス量よりも十分に多い場合、RuO₂ 系抵抗体の膜厚には依存せず一定である。したがって、図 7 に示す RuO₂ 系抵抗体の膜厚と感歪み特性の関係は、RuO₂ 系抵抗体中のガラスの絶対量に対する界面反応に利用されるガラスの割合が、膜厚の増加とともに小さくなり、感歪み特性は向上した。更に、抵抗体の膜厚が 20 μm 以上では、この割合はほとんど無視できる程度になるため感歪み特性はほぼ一定の値になったと推測した。

3.5 感歪み特性に及ぼす RuO₂ 系抵抗体中のガラス材料の影響

珪瑯基板に対する RuO₂ 系抵抗体中のガラス組成が、感歪み特性に与える影響を調べた。表 1 に示す PbO/SiO₂ モル比の異なる 4 種類の $x\text{PbO} \cdot (85-x)\text{SiO}_2 \cdot 12.5\text{BO}_{1.5} \cdot 2.5\text{AlO}_{1.5}$ ($x=40\sim 47.5$) 系ガラスを用いて、RuO₂ 系抵抗体ペーストを調製し、抵抗値が 10 k Ω となる温度で焼成した試料を作製した。なお、抵抗値を一定にした理由は、焼成後の RuO₂ とガラスの分散性を一定にして、考察するためである。

図 8 にガラスの PbO/SiO₂ モル比と RuO₂ 系抵抗体の感歪み特性及び軟化温度の関係を示す。PbO/SiO₂ モル比に対して、GF 値は増加し、軟化温度は減少した。すなわち、GF 値とガラスの軟化温度の変化は逆相関となっている。これより、RuO₂ 系抵抗体に用いられたガラスの軟化温度の低下が、

Fig. 7. Relationship between resistance and gauge factor versus thickness of RuO₂/glass thick-film resistor.

Fig. 8. Relationship between gauge factor and softening temperature versus molar ratio PbO/SiO₂.

RuO₂ 系抵抗体の形成温度を低下させた。したがって形成温度の低下が、RuO₂ 系抵抗体のガラスと珪瑯基板表面の結晶化ガラスの界面反応を低減させ、導電経路に占める RuO₂ 粒子の接触導電路の割合を抑制したものと考えられる。このため、PbO/SiO₂ モル比の大きな組成のガラスを用いた RuO₂ 系抵抗体の方が、感歪み特性に優れていると推定される。

4. 結 言

歪みセンサーの開発を目的として、基板材料と RuO₂ 系抵抗体の相互作用に着目し、ガラス組成の異なる RuO₂ 系抵抗体を用いて感歪み特性に及ぼす、MgO-CaO-B₂O₃-SiO₂ 系結晶化ガラスを被覆した珪瑯基板、アルミナ基板の影響について検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 焼成温度が高温になるに従って、抵抗体の抵抗値は減少し、感歪み特性も小さくなった。
- (2) 珪瑯基板の感歪み特性は、アルミナ基板と比較して小さく、その差は焼成温度が高温になるほど大きくなった。
- (3) 構成材料の熱的特性、歪みセンサー試料断面の SEM 観察と組成分析より、RuO₂ 系抵抗体と珪瑯基板の界面反応を確認した。
- (4) RuO₂ 系抵抗体の膜厚が十分に厚い場合、感歪み特性に優れ一定であるが、膜厚が薄くなるに従って、感歪み特性は低下した。
- (5) RuO₂ 系抵抗体中のガラスは、軟化温度 (RuO₂ 系抵抗体の形成温度) が低いほど、感歪み特性に優れている。

(1995年日本セラミックス協会秋季シンポジウムにて発表)

文 献

- 1) 池田正樹, 水野康男, 平賀将浩, 西野 敦, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1302-07 (1993).
- 2) 平賀将浩, 渡辺善博, 池田正樹, 西野 敦, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1074-77 (1992).
- 3) O. Abe, Y. Taketa, M. Haradome and T. Inokuma, *Rev. Sci. Instrum.*, **59**, 1394-98 (1988).
- 4) 武田義章, *Hybrids*, **5**, 2-7 (1989).
- 5) N. H. White, *Hybrid Circuits*, No. 20, 23-27 (1989).
- 6) M. Hrovat, J. Holc, D. Belavic and S. Sova, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 992-95 (1994).
- 7) 加藤修治, 山口 喬, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1020-24 (1992).
- 8) 阿部 治, 武田義章, 原留美吉, 電気学会論文誌, **109-A**, 111-18 (1988).
- 9) 阿部 治, 武田義章, 日本大学生産工学部報告, **17**, No. 1, 87 (1987).
- 10) T. Nakano, T. Iizuka, T. Takada and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1705-07 (1995).