カーボンブラック・ポリエチレン複合体の パーコレーション閾値前後の抵抗率の温度依存性

学生員 富村 哲也 正員 中村 修平 (三重大学)

Temperature Dependence of Resistivity of Carbon Black-Polyethylene Composites Below and Above Percolation Threshold

Tetsuya Tomimura (Student Member), Shuhei Nakamura (Member) (Mie University)

Temperature dependence of resistivity ρ of carbon black(CB)-polyethylene composites below and above percolation threshold p_c is studied based on the electrical conduction mechanism. The temperature dependence of ρ of the composites below p_c can be explained with a tunneling conduction model by incorporating the effect of thermal expansion of the composite into a tunneling gap. By assuming that the electrical conduction through percolating paths is a thermally activated process and incorporating the effect of thermal expansion into volume fraction p of CB, the temperature dependence of ρ above p_c has been well explained without violating the universal law of conductivity and the apparent activation energy is estimated to be 0.14 eV.

キーワード：パーコレーション現象、複合体、トンネル伝導、導電率の普遍則、ポリエチレン、カーボンブラック

Keywords: percolation phenomena, composite, tunneling conduction, universal law of conductivity, polyethylene, carbon black

1. まえがき

絶縁性樹脂とカーボンブラック (CB) から成る複合体は、幅広い抵抗を発現することから工学的に重要な材料の一つである。例えば、抵抗、スイッチング素子、導電塗料、コピー機の画像情報の電荷の保持部品、固体高分子型燃料電池のセパレータや大容量キャパシタの集電体などに用いられている。CBの充填に伴う導電率 σ と誘電率 ϵ_r の変化は、パーコレーション閾値 p_c からCBの体積分率 p の距離 $|p - p_c|$ を変数として、それぞれの臨界指数 t 及び s を用いてそれぞれ $\sigma \propto (p - p_c)^t$ 、 $\epsilon_r \propto |p - p_c|^{-s}$ と表現される^{(1) - (3)}。パーコレーション閾値 p_c はCBの充填に伴い抵抗率が急激な減少から緩やかな減少に転移する体積分率として決定され、それとともに電流の電界依存性は非オーミックからオーミックな振る舞いに変化する^{(3), (4)}。 p_c 以下ではCBの巨大な凝集体が形成されるものの、電極間を橋絡する導電通路 (以下、パーコレーションパスとする) は形成されていない。 p_c 以下の複合体の電流の電界依存性はトンネル伝導機構で説明される^{(3) - (5)}。 p_c 以下の複合体の抵抗率の臨界指数は1より大きく、誘電率の臨界指数は1であることから、 p_c 以下の複合体の誘電物性に有効媒質近似理論を適用し、

誘電率の温度依存性を説明した⁽⁶⁾。一方、 p_c 以上の複合体の電気伝導はパーコレーションパス上の伝導が支配的となる。 p_c 以上のCBの充填に伴う複合体の導電率の変化の仕方は、 $\sigma \propto (p - p_c)^t$ ($t = 2$) である^{(3), (4)}。導電率の臨界指数 t が $t = 2$ になることは、スケーリング関数を用いて有限の大きさの網状抵抗体の抵抗の変化の仕方を無限系に拡大することによって示され、これを導電率の普遍則^{(1), (2)}という。従って、観測された結果は導電率の普遍則を満たしている。

本論文は、パーコレーション閾値前後の複合体の抵抗率 ρ の温度依存性を検討したものである。 p_c 以下の複合体の ρ の温度依存性は、熱揺らぎ電圧を考慮したトンネル伝導機構モデル⁽⁷⁾に熱膨張の効果を組み込むことにより定性的に説明することができた。一方、 p_c 以上の複合体の ρ の温度依存性は、導電率の普遍則^{(1), (2)}の比例定数にパーコレーションパスの熱活性型伝導過程を仮定し、更に体積分率 p に熱膨張の効果を組み入れることにより説明することができた。

2. 試料および実験方法

バインダー樹脂として高密度ポリエチレン (HDPE : 三菱化学 (株) 製) を用いた。用いたCBはAsahi-Thermal

(株)旭カーボン製)である。このCBはHDPEと混練する前に、CBに吸着した水分を除去する目的で100°Cで1時間空気中にて加熱処理を行った。

試料の作成方法及び測定方法は前報⁽⁶⁾で詳細に述べてあるので、ここでは簡単に記述する。バインダー樹脂とCBの混練は、ミキシングロール法(ラボラストミル: MU 25型、(株)東洋精機製)で140°C・15分間行った。混練物の塊を80°Cまで徐冷し、カッターにて数mm程度の大きさに裁断した。抵抗率の測定試料は、上記の手順で得られた裁断された複合体を150°Cで10分間加熱しながらプレス機によって成形した。 p が小さく ρ が大きい場合は薄いシート状にし、一方、 p が大きく ρ が小さい場合は厚いシート状にし、結果として0.05 mmから2 mmの厚さのシート状試料を作成した。その後、直径3 cmに銅を真空蒸着することにより電極をもうけた。CBの体積分率 p はHDPEの比重を0.954 g/cm³、CBの比重を1.8 g/cm³として求めた⁽⁵⁾。

抵抗率の測定は空気中で行った。抵抗が20 MΩ以上の場合は、振動容量型電位計(TR-84 M: タケダ理研(株))を用いて、直流電圧印加後30分値を電流として採用した。一方、抵抗が20 MΩ以下の場合はデジタルエレクトロメータ(195 A: ケースレー社)を用いた。

複合体の熱膨張係数 β は熱応力歪測定装置(SS-TM A: 理学電機(株))を用いて測定した。直径5 mm、長さ10 mmの測定試料を準備し、標準試料は測定試料と同じ大きさの石英を用いた。測定試料に加える荷重は10 gとした。室温から2°C/minで昇温して、100°Cに到達後、10分間保持した後自然冷却した。40°Cまで冷却後、その温度に10分間保持し、再度昇温した。 β または試料長の変化の割合の算出には、2回目の昇温時の60°Cから100°Cの温度範囲の測定結果を用いる。

3. 実験結果および検討

図1は印加電界 $E=10\text{ kV/cm}$ における抵抗率 ρ の変化を示す。この場合のパーコレーション閾値 p_c は0.244である。 p_c はオーミックな電流の振る舞いから非オーミックな電流の振る舞いに転移するCBの体積分率として決定した^{(3), (4)}。この p_c は臨界指数 $t=2$ を与えることから導電率の普遍則を満たす。この非オーミックな振る舞いは p_c 以下の複合体にはパーコレーションパスが存在しないためにトンネル伝導機構を用いて説明される^{(3), (4)}。

<3.1> p_c 以下の ρ の温度依存性 図2は p_c 以下である $p=0.195$ 、0.210、0.217の3つの試料に対する ρ の温度依存性を示す。ここで用いた印加電界 E は1 kV/cmと10 kV/cmである。図2より、 $E=1\text{ kV/cm}$ における ρ の温度依存性は p の値が大きくなるに伴い負の抵抗温度係数(TCR)から正のTCRへと変化する。図2より、1 kV/cmと10 kV/cmの印加電界の違いによる ρ の温度依存

図1 CBの充填量 p (CBの体積分率)に対する抵抗率 ρ の変化

Fig. 1. Change of ρ for volume fraction p of CB, including ρ of high density polyethylene.

図2 p_c 以下の複合体の抵抗率 ρ の温度依存性
Fig. 2. Temperature dependence of ρ of the samples with $p < p_c$.

(a) 複合体中のトンネルギャップ

(b) トンネルギャップ (a) の矩形バリア近似
図3 p_c 以下の複合体のCBクラスター間のトンネルギャップとその近似モデル

Fig.3. A tunneling gap between CB clusters in composite below p_c and rectangular potential barrier approximation.

- (a) A tunneling gap between CB clusters below p_c .
(b) Rectangular potential barrier approximation for tunneling gap.

性の差異は、 p が大きくなるに伴い小さくなっている。

図2において注目すべき点は、 $p = 0.195$ の試料に対する ρ の温度依存性が $E = 1 \text{ kV/cm}$ では負のTCRであるのに対して、 10 kV/cm では正のTCRを示すことである。印加電界の違いにより低温側で ρ は3桁程度も異なっているのに対して、高温側で ρ は同程度の値を示している。また、 10 kV/cm における正のTCRは p が大きくなるに伴い小さくなる傾向にある。 $p = 0.217$ の試料は、 1 kV/cm でも正のTCRを示している。

P. Sheng は複合体を対象として熱揺らぎ電圧を考慮したトンネル伝導機構(FIT)モデルを提案している⁽⁷⁾。このモデルは図3(a)に示すCBクラスター(斜線部)間に樹脂層が介在している。その樹脂層が距離 w のトン

図4 FITモデルを用いて得られた抵抗率 ρ の温度依存性

Fig.4. Temperature dependence of ρ obtained by calculation with the FIT model.

ネルギャップを形成し、CBクラスターの先端の塗りつぶした部分(面積 S)でトンネル伝導が生じる。このトンネルギャップを図3(b)に示すような矩形バリアで近似する。このモデルは本論文で対象としている複合体の抵抗の温度依存性をうまく説明している⁽⁷⁾。このモデルを用いて p_c 以下の ρ の温度依存性を検討する。電流密度 j は次の式によって与えられる。

$$j = \left(\frac{T_1}{\pi T} \right)^{\frac{1}{2}} \left\{ \int_0^{1-\epsilon_A} d\epsilon_T j_0(\epsilon) \exp[-2\chi w \xi(\epsilon)] \exp\left[-\frac{T_1}{T} \epsilon_T^2\right] + \int_{1-\epsilon_A}^{\infty} d\epsilon_T j_1(\epsilon) \exp\left[-\frac{T_1}{T} \epsilon_T^2\right] + \int_0^{\epsilon_A} d\epsilon_T j(\epsilon_A - \epsilon_T) \exp\left[-\frac{T_1}{T} \epsilon_T^2\right] \right\} \quad (1)$$

但し、 T は温度、 $\epsilon = \epsilon_A + \epsilon_T$ である。ポテンシャルバリアの最大値をフェルミレベルにするのに必要な電界で規格されたトンネルギャップ間の印加電界とCBクラスター間で形成されたキャパシタンスが熱平衡状態で等価的に現れる熱揺らぎ電界がそれぞれ ϵ_A と ϵ_T である。 $\xi(\epsilon)$ はポテンシャルバリアとフェルミレベルに囲まれた面積に関するトンネル障壁を決定するパラメータである。 T_1 はトンネル面積に関係したパラメータである。 j_0 と j_1 はトンネル電流であり、それぞれ $\epsilon < 1$ と $\epsilon >$

1の条件に対して用いられる。 χ は $\chi = 8\pi^2 m V_0 / h^2$ で定義されるトンネル定数である。ここで、 m は電子の質量、 V_0 は鏡像力の影響のないときの矩形バリアの高さ、 h はプランク定数である。このモデルの計算において、複合体の熱膨張の効果を以下のように組み入れる。 $p=0$ (HDPE) から $p=p_c$ までの試料の β の値は $1.850 \sim 1.400 \times 10^{-7} \text{ 1/K}$ であり、CBの充填により線形的に減少する⁽⁸⁾。 p_c 以下の試料に対する β の値として $1.500 \times 10^{-7} \text{ 1/K}$ を用いた。電位障壁 $V_0 = 2 \text{ eV}$ ^{(3), (4)}、トンネル面積 $s = 500 \text{ nm}^2$ を用いて計算した ρ の温度依存性を図4に示す。図中の ρ は $w = 9 \text{ nm}$ 、 $T = 20^\circ\text{C}$ の ρ の値で規格化されている。 ρ の温度依存性は正のTCRを示し、その傾きはトンネルギャップが広くなるに従い大きくなっている。図中に示す傾きは $T = 20^\circ\text{C}$ の ρ の値($\rho(20)$)を基準として $1/\rho(20) \times (\rho(T) - \rho(20)) / \Delta T$ として求めた。その傾きは $0.011 \text{ [1/}^\circ\text{C]}$ から $0.013 \text{ [1/}^\circ\text{C]}$ である。この傾向は図2に示す 10 kV/cm の電界を印加した場合に得られたCBの充填に対する ρ の温度依存性の変化を定性的に説明していると考えられる。図2において $p = 0.195$ の試料で観測された正のTCRから負のTCRへの変化は次のように考えられる。 $p = 0.195$ の試料の電流がバインダー樹脂を流れる熱活性型電流とCB凝集体間のトンネル伝導電流で構成されていると仮定すると、前者の伝導過程は低電界の 1 kV/cm で支配的である。一方、後者のトンネル伝導電流はより高い電界 10 kV/cm で支配的になると考えられる。より高い電界で支配的となるトンネル伝導電流はトンネルギャップの熱膨張により正のTCRを示すようになる。これより図2の□印で示す ρ の温度依存性は、 10 kV/cm の電界でトンネル伝導電流が支配的であるために正のTCRを示すが、 80°C 前後からの高温では負のTCR特性を示す熱活性型電流が支配的になる過程より説明ができる。従って、 p_c 以下の ρ の温度依存性はトンネルギャップの熱膨張の効果を組み込むことによりFITモデル⁽⁷⁾で定性的に説明することが可能である。

<3.2> p_c 以上の ρ の温度依存性 p_c 以上の p に対する ρ の変化を図5に示す。図中の直線は傾きが2であり、 p_c 以上の試料は導電率の普遍則を満たしている^{(1), (2)}。図中の●印で示す3つの試料の温度依存性を図6に示す。但し、 ρ の変化率はそれぞれの試料の 30°C における ρ の値でそれぞれ規格化されている。 ρ の変化率は 30°C から 50°C の温度領域でいずれの試料も負の値を示し、その傾きの絶対値は p が大きくなるに従い見かけ上大きくなり、 p により ρ の温度依存性が異なるように見える。一方、 ρ の変化率は高温側で大きくなり、その傾向は p が大きくなるほど緩やかになる。高温側におけるTCRは大きな正のTCRを導くHDPEの結晶融解の影響によると考えられる。

p に対する導電率 $\sigma (= 1/\rho)$ の変化の仕方を支配しているパーコレーションパスは p_c 以上で存在するこ

図5 $\log (p - p_c)$ に対する ρ の変化 ($p > p_c$)
Fig.5. Change of ρ for the samples with $p > p_c$ for $\log (p - p_c)$. Slope in the line is 2.

図6 p_c 以上の複合体の抵抗率 ρ の変化割合の温度依存性

Fig.6. % change of ρ of the samples with $p > p_c$ for temperature which is normalized by the value at 30°C .

とはよく知られている。その変化の仕方は、次のように表現されている^{(1), (2)}。

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad (t = 2) \quad (2)$$

式(2)に p_c 以上の σ の温度依存性を組み込むため、パーコレーションパスを形成するCBクラスター間に極

めて薄い樹脂層が介在し、この薄い層が伝導を律速していると考え、伝導は熱活性化型伝導過程であると仮定すると、式(2)の比例定数 σ_{pre} は次のようになる。

$$\sigma_{pre} = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (3)$$

但し、 σ_0 は比例定数、 H は見かけ上の活性化エネルギー、 k はボルツマン定数である。複合体の熱膨張による p への影響は、式(4)を用いて組み入れた。

$$p(T) = \frac{p_0}{1 + 3 \cdot \frac{\delta l(T)}{l_0}} \quad (4)$$

但し、 p_0 は30℃における体積分率、 $\delta l(T)$ は T における長さ $l(T)$ と30℃における長さ l_0 との差である。温度に対する $\delta l(T)/l_0$ の変化は図7に示す。上記のように仮定すると、 $\sigma(T, p)$ は次のようになる。

$$\sigma(T, p) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \cdot (p(T) - p_c)^2 \quad (5)$$

温度 T の変化に対して、 $p(T)$ は樹脂の熱膨張により式(4)のように変化するが、室温で定義された p_c は T に対して変化しない。 H は見かけの活性化エネルギーであり、 σ_0 は係数である。式(5)は室温において p_c 以上では p の変化に対して導電率の普遍則を満たす。式

図7 試料長の変化割合の温度に対する変化
Fig.7. Change of the ratio of the differential length of $\delta l(T)$ between the length at T and the original length l_0 at 30 °C to l_0 for temperature.

図8 $\ln [\sigma(T, p)/(p(T) - p_c)^2]$ の温度に対する変化
Fig.8. Change of $\ln [\sigma(T, p)/(p(T) - p_c)^2]$ for temperature.

(2)と式(5)を比較すると、式(5)中の σ_0 と H は p に依らず一定の値を有しなければ、導電率の普遍則を満たすことにならない。従って p_c 以上の試料において、 $1/T$ に対する $\ln [\sigma(T, p)/(p(T) - p_c)^2]$ のプロットが一つの直線で表現されるのかが問題となる。

図8は $1/T$ に対する $\ln [\sigma(T, p)/(p(T) - p_c)^2]$ のプロットを示す。高温側では結晶融解に影響に伴う別の機構により、昇温とともに縦軸の $\ln [\sigma(T, p)/(p(T) - p_c)^2]$ の値は小さくなる。また○印で示す $p = 0.297$ の試料の縦軸の値は他の2つの試料のそれらより小さな値を示している。これは、図5に示すように $p = 0.297$ の試料の室温における ρ が傾き2の直線より上に位置することから、 $\ln [\sigma(T, p)/(p(T) - p_c)^2]$ の値が僅かに小さくなり、図8に示すように他の試料に比べて縦軸の値は小さくなったと考えられる。図8における直線は見かけの活性化エネルギー H が0.14 eVを示す傾きである。従って、図6に示すように結晶融点の影響を受ける温度以下での、 ρ の温度依存性が p により変化するように見えるが、 p に依らず H が一定であることが示唆される。このように p_c 以上の複合体の ρ の温度依存性は、複合体の熱膨張を組み入れ、導電率の普遍則に則りながら説明することが可能であると考えられる。

4. まとめ

カーボンブラック(CB)としてAsahi-Thermal、バインダー樹脂として高密度ポリエチレンを用いて作成した複合体を対象として、パーコレーション閾値(p_c)前後の抵抗率 ρ の温度依存性を調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) p_c 以下の複合体の抵抗率 ρ の温度依存性はCB

の充填に伴い負の抵抗温度係数(TCR)から正のTCRへと変化し、その正のTCRの大きさは p の増加により小さく傾向にあった。このような傾向はトンネルギャップの熱膨張の効果を組み込むことによって熱揺らぎ電圧を考慮したトンネル伝導機構で説明することができた。

- (2) p_c 以上の複合体の ρ の温度依存性は結晶融解の影響を受ける温度以下では負のTCRを示す。この負のTCRの絶対値はCBの充填に伴い見かけ上大きくなる。
- (3) p_c 以上の ρ の温度依存性は熱膨張の効果を組み入れることにより、導電率の普遍則に則り説明することができた。 p に依らず ρ の温度依存性はほぼ同一の直線上を示し、同じ見かけの活性化エネルギーを示した。

最後に、試料のご協力を頂いた三菱化学(株)、(株)旭カーボンの皆様に心から感謝いたします。貴重なご教示を頂いた三重大学工学部教授大下昭憲先生に心から感謝いたします。

(平成12年05月22日受付,平成12年08月24日再受付)

文 献

- (1) A. L. Efros and B. I. Shklovskii: "Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold", *phys. stat. sol. (b)*, **76**, 475-485 (1976)
- (2) D. Stauffer and A. Aharony: "Introduction to Percolation Theory" (Taylor & Francis, London, 1992)
- (3) 中村修平、斎藤一彦、澤 五郎、北川恵一、A. Snarskii: 「カーボンブラック・ポリエチレン複合体の導電率の臨界指数とパーコレーション閾値」、*電学論A*, **117**, 371-380 (平9-4)
- (4) S. Nakamura, K. Saito, G. Sawa and K. Kitagawa: "Percolation Threshold of Carbon Black-Polyethylene Composites", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5163-5168 (1997)
- (5) 中村修平、斎藤一彦、澤 五郎、北川恵一: 「カーボンブラック・ポリエチレン複合体のパーコレーション閾値前後の電気伝導機構」、*電学論A*, **118**, 280-286(平10-3)
- (6) 中村修平、富村哲也、澤 五郎: 「パーコレーション閾値以下のカーボンブラック・ポリエチレン複合体の誘電特性の解釈」、*電学論A*, **119**, 1355-1361(平11-11)
- (7) P. Sheng: "Fluctuation-induced tunneling conduction on disordered materials", *Phys. Rev. B*, **21**, 2180-2468 (1980)
- (8) S. Nakamura, T. Tomimura and G. Sawa: "Dielectric Properties of Carbon Black-Polyethylene Composites below the Percolation Threshold", 1999 Ann. Report Conf. on Elect. Insul. and Dielec. Phenom., II, pp. 293-296(1999)

富村 哲也

(学生員) 2000年三重大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修了。現在、同大学院工学研究科博士後期課程材料科学専攻在学中。

中村 修平

(正員) 1973年3月信州大学・院・電気工学専攻修了。工学博士。77年三重大学助教授。電子材料に関する研究に従事。