高電圧パルスによる炭素繊維の電気抵抗制御

大久保 淳・宮山 勝・柳田博明*

東京大学先端科学技術研究センター, 153 東京都目黒区駒場 4-6-1

*東京大学工学部工業化学科, 113 東京都文京区本郷 7-3-1

Electrical Resistivity Control in Carbon Fibers by High-Voltage Pulse Application

Atsushi OKUBO, Masaru MIYAYAMA and Hiroaki YANAGIDA*

Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, 4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

[Received July 11, 1994; Accepted October 19, 1994]

Semiconductive carbon fibers, materials for infrared sensors, were prepared with final heat treatments at 470 to 800°C in pure N₂ (O₂ concentration < 10⁻¹⁰%), and in O₂-mixed N₂ (O₂ concentration = 0.2%). Changes in electrical resistivity and thermistor constant by applying high-voltage pulses (about 10²-10⁴ V during 20-100 μs) were measured on those carbon fibers. Decreases in resistivity and thermistor constant by the pulses were observed only in carbon fibers heat-treated in O₂-mixed N₂. Plots of resistivity versus thermistor constant for fibers treated in pure N₂ at various temperatures gave a straight line, and data for pulse-applied fibers treated in O₂-mixed N₂ were confirmed to lie on the same line. It is assumed that the effect of resistivity decreases by high-voltage pulse application has a close relation to the erosion on surface of carbon fibers caused by O₂ attack when heat-treated.

Key-words: Semiconductive carbon fiber, High-voltage pulse, Electrical resistivity, Thermistor constant, IR sensor, Microstructure of surface, Pure N₂ atmosphere, Slightly O₂-mixed N₂ atmosphere

1. 緒 言

炭素繊維材料は従来スポーツ用品、航空宇宙産業など構造材料として主に用いられてきた。しかし近年、機能材料、特に熱型赤外線センサー材料として半導性炭素繊維が注目されている¹⁾。炭素繊維は繊維形状による小さな熱容量のため、応答性がよい優れた素子である²⁾が、実際の赤外線センサー材料としての炭素繊維には次のような特性が求められる。すなわち、(1) 出力電圧を高めるために、サーミスター定数 (B) が大きいこと、(2) ノイズをできるだけ低減するために、繊維の電気比抵抗 (ρ) が小さいこと、が必要である。

これら B , ρ 二つの値に影響を与える最も大きな要因は繊維の最終焼成温度であるが、 ρ を減少させるために焼成温度を高くすると B も減少する^{3)~5)} というように、両特性は実用的な観点からは相反する変化を示す。そこで B を高く保ったまま電気抵抗のみを下げる方法として高電圧パルス印加法が提案されている^{6), 7)}。これは、針状電極を繊維上で走査して高電圧パルスを印加し、繊維を部分的

に低抵抗化する手法である。円筒形の炭素繊維の両端側面に、それぞれ繊維軸に沿って電極針を走査することにより部分的に低抵抗化した疑似電極を作り、中央部では高いサーミスター定数を保つことにより、素子全体の見掛けの電気抵抗を下げるができる。

しかしながら、この手法はどのような炭素繊維にも同様に有効であるわけではなく、焼成条件などの異なる繊維ではその効果も異なることが明らかになった⁸⁾。本研究では、各種条件で焼成した炭素繊維に高電圧パルス印加処理を施し、その電気特性への効果を比較した。高電圧パルスは、再現性を重視し、繊維両端の電極の間に印加する方法とした。また、繊維表面の高電圧パルス印加処理による変化を観察し、電気特性変化との関連を検討した。

2. 実 験

2.1 半導性炭素繊維の作製

赤外線センサー材料として用いた半導性炭素繊維は、原料繊維である直径約60 μm のPAN系プレカーサー（日本カーボン製）を熱処理して得た。熱処理は一般の炭素繊維同様⁹⁾に2段階に分けて行った。はじめにPAN系プレカーサーを乾燥空气中で240°C、3時間（昇降温速度3°C/min）不融化処理した。次に不活性雰囲気中で400°C以上900°C以下の比較的低い温度で焼成することにより、半導性炭素繊維を得た。

ここで不活性雰囲気としては一般に窒素雰囲気が用いられるが、実際の工業的生産過程においては微量の酸素が混入している。そこで本研究においては、(1) 酸素濃度10⁻¹⁰%未満の純粋な窒素雰囲気（以下、純窒素雰囲気）、(2) 約0.2%酸素を混入させた窒素雰囲気（以下、混窒素雰囲気）、の2種の雰囲気ガス流通中（100 cm³/min）にて焼成を行うことにより異なる2系列の半導性炭素繊維を作製した。焼成時間は3時間（ただし混窒素中700°C焼成繊維については、侵食により消失してしまうのを防ぐため0.5時間）とした。

2.2 電気的特性評価

試料ホルダーである外形6 mm × 11 mm の棒状のアルミ基板の左右の表面に金電極を蒸着した。図1に示すように、この電極間に1本の炭素繊維をAgペースト

Fig. 1. Schematic diagram of a sample holder for electrical measurements and high-voltage pulse application.

(DuPont 製) により取り付け、乾燥空气中、170°Cで固定化した。同時にリード線として Ag 線を取り付けた。

炭素繊維を固定した試料ホルダーを雰囲気制御のできる電気炉中にセットし、直流定電圧発生器（日置電気製、7005）及びエレクトロメーター（アドバンテスト社製、TR8652）を用いた直流 2 端子法により、電気的特性の評価を行った。測定に先立ち、炭素繊維の表面の水分を除去するために、乾燥窒素中で 170°C、2 時間の前処理を行った。

炭素繊維の電気比抵抗 (ρ) は、0.001~0.1 V の電圧範囲で電流 (I) - 電圧 (V) 特性を測定し、その傾きから算出した。炭素繊維の直径 (ϕ)、及び繊維長さ (L) (電極間距離) は、光学顕微鏡により求めた。

比抵抗-温度特性の測定は炭素繊維に 10 mV の電圧を印加しながら、乾燥窒素中で室温から 150°C の範囲で 1°C/min で昇温、降温を行い、この間の電流値を測定することにより行った。サーミスター定数 (B 定数) は、 $\log \rho - 1/T$ 特性 (T : 絶対温度) を直線近似し、この温度範囲での傾き ($=B/2.303$) から算出した。

2.3 高電圧パルス印加処理

高電圧パルス発生装置は、0.8 V 定電圧電源、パルス発生回路、昇圧トランスからなる試作品である。本研究では、乾燥空气中で、図 1 のホルダーに取り付けた炭素繊維の両端 (両電極) に高電圧パルスを印加した。パルスを 2 分ごとに 2 回印加し、その度の炭素繊維の比抵抗を、電圧 10 mV 時の電流値より求め、高電圧パルスによる比抵抗変化の挙動を調べた。パルス印加終了後、2.2 節と同様に電流-電圧特性、比抵抗-温度特性の測定を行った。また一部の繊維には、電極針の一端を繊維表面で走査しながら高電圧パルスを加え、比抵抗変化挙動を見た。

2.4 構造観察

おのおの炭素繊維の表面及び断面を、超高分解能電解放射型 SEM (日立製作所製、S-900H) を用いて観察した¹⁰⁾。前処理として、日立製作所製イオンスパッター

(E-1030) を用いて 10 秒間白金スパッタリングを施した。なお断面の観察は、切断面 (熱処理時に直に雰囲気ガスに触れていない内部) で行った。

3. 結果と考察

3.1 焼成温度・焼成雰囲気の影響

I - V 特性は、焼成温度、焼成雰囲気によらず、両対数で表すと $V=0.001\sim0.1$ V の範囲ではほぼ傾き 1 の直線となった。すなわちオーミックな特性を示すことが確認された。純粋な窒素雰囲気において焼成した炭素繊維の比抵抗-温度特性を図 2 に示す。 $\log \rho - 1/T$ 特性は、ほぼ直線の関係を示し、負の比抵抗-温度係数をもつことが分かった。 B 定数は図 2 の各線の傾き ($=B/2.303$) に対応するため、焼成温度が高いほど炭素繊維の比抵抗 ρ 、サーミスター定数 B ともに小さくなることが分かる。混窒素雰囲気で焼成した繊維の比抵抗、サーミスター定数も焼成温度に対してほぼ同様な依存性を示した。

図 3 に純窒素及び混窒素雰囲気で焼成した繊維の ρ の焼成温度依存性を示す。焼成時間 3h の繊維について、純・混両窒素中焼成繊維の ρ を比較すると、侵食の著しい 650°C、混窒素中焼成の繊維以外は同じ焼成温度のものでは大差がない。また B 定数については 560°C 以下では、混窒素中焼成繊維の方が大きい、650°C では混窒素中焼

Fig. 2. Temperature dependences of resistivity for carbon fibers heat-treated in pure N_2 at various temperatures.

Fig. 3. Dependence of electrical resistivity on heat-treated temperature for carbon fibers in pure N_2 and O_2 -mixed N_2 .

Fig. 4. SEM micrographs of fiber surfaces heat-treated at 700°C (a) in pure N₂, (b) in O₂-mixed N₂, before high-voltage pulse application.

成繊維の方がやや小さな値を示した。

700°Cで焼成した繊維表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図4に示す。純窒素中焼成繊維 (a) がプレカーサー同様の筋状組織であるのに対し、混窒素中焼成繊維 (b) は網目状表面組織を示していた。繊維の直径は、純窒素中焼成繊維ではほとんど変化しないが、混窒素中焼成繊維では焼成温度が高くなるほど純窒素中焼成繊維よりも細くなっていた。

炭素繊維は不活性雰囲気において高温で処理するほど炭素化が進み、 ρ , B ともに低下する。これは高温処理にともない、炭素以外の成分元素 (N, H, O) が炭素繊維から抜けて行くと同時に黒鉛の炭素六員環構造が発達してゆくためであることが知られている¹¹⁾。

酸素が微量混入している窒素雰囲気では、混入酸素が主構成元素である炭素までも酸化し脱離させると考えられる。このことは、混窒素中焼成繊維では高温で焼成した繊維ほど細くなることから裏付けられる。また、混窒素中で焼成した繊維の表面で見られる網目状の部分は侵食の過程で残った残さの組織と思われる。

通常、焼成中に、組織中の N, H, O は内部から表面へ拡散し、表面から脱離する。そのため本研究のように比較的低い温度で焼成した繊維では、表面付近では内部より C の比率が高く、低抵抗であると考えられる。純窒素中焼成繊維ではそのような抵抗変化が連続的に生ずるのに対し、混窒素中焼成繊維では、表面での N, H, O の脱離と同時に C の酸化脱離も生ずるため、最表面では必ずしも C の比率が高くない。すなわち、低抵抗化していないことが予想される。

一方、表面での侵食が著しく生じ繊維径が細くなると中心部からの N, H, O の拡散と表面脱離はより進行しやすくなる。このように、混窒素中焼成では、比抵抗の低下を阻害する要因と促進させる要因があり、抵抗分布も不均質であると予想される。これにより、純窒素中焼成繊維の比抵抗との大小関係が明確でないものと考えられる。

3.2 高電圧パルス印加の影響

被電圧印加物として市販の抵抗体を使い、本研究で用い

た高電圧パルス発生装置の出力電圧波形をストレーシスコープ (岩通, DS-6411) で調べた。その結果、出力パルスは20~100 μ s で減衰する交流パルスであり、次の特性をもつことが分かった。

(1) $10^3 \Omega$ から $10^7 \Omega$ の範囲で、被印加物の抵抗が大きくなるほどパルスの最大出力電圧はほぼ比例して大きくなる。パルスの最大出力電圧は抵抗が $10^3 \Omega$ のとき約 1×10^2 V, $10^5 \Omega$ のとき約 7×10^3 V であった。

(2) 抵抗が大きくなるにつれてパルスの減衰時間は短くなるが、周期は変わらない。その結果、被印加物の抵抗値によらず消費電力は一定 (17.6 mW) になる。

この装置を用いて高電圧パルス電極の一端を繊維の片端に、他端を繊維表面に走査しながらパルスを印加した結果を図5に示す。混窒素中で高温焼成した繊維では、比抵抗が1/100程度まで大きく変化するが、ばらつきが大きく、比抵抗変化率の傾向をつかみにくい。

そこで次に繊維両端に乾燥空气中で高電圧パルスを印加したときの純・混両窒素中焼成繊維の比抵抗の推移を図6に示す。ここでは700°Cで焼成した繊維の例を記している。焼成時間が異なるため、焼成後の ρ の絶対値を比較することはできないが、純窒素中焼成繊維の ρ は変化しないのに対し、混窒素中焼成繊維の ρ は高電圧パルス印加にともなって低下していることが分かる。

各焼成温度で得られた繊維について、乾燥空气中での高電圧パルス印加による ρ の変化を、焼成雰囲気別に、図7に示す。前述したように ρ は混窒素中焼成繊維のみ高電圧パルス印加により低下しており、その比抵抗低下は、高温処理の繊維で大きく見られた。図8は、純窒素中及び混窒素中、各種の温度で焼成した繊維から得られる比抵抗とサーミスター定数の関係を示したものである。純窒素中焼成繊維では、 B 定数は、高電圧パルス印加前後で全く変化が見られなかった。異なる焼成温度の繊維から得られる各点は、直線上に存在し、高電圧パルス印加後の各点

Fig. 5. Resistivity changes of carbon fibers by high-voltage pulses applied with probes scanning along carbon-fibers.

Fig. 6. Resistivity changes by high-voltage pulses for carbon fibers heat-treated in pure N_2 and O_2 -mixed N_2 . Pulses were applied between ends of fibers in dry air.

Fig. 7. Dependence of electrical resistivity on heat-treated temperature for carbon fibers before and after high-voltage pulse application.

Fig. 8. Relation between thermistor constant B and electrical resistivity ρ for carbon fibers heat-treated in various conditions.

も同じ位置に乗る。混室素中焼成繊維の B 定数は、パルス印加により変化したが、その増減の方向は焼成温度により異なった。しかし、多少のばらつきがあるものの、パルス印加後の比抵抗-サーミスター定数の関係は、純室素中

Fig. 9. SEM micrographs of fiber surfaces heat-treated at $700^\circ C$ (a) in pure N_2 , (b) in O_2 -mixed N_2 , after high-voltage pulse application.

焼成繊維での直線に近づく傾向が見られる。

高電圧パルス印加後のおおのの繊維の表面を図9に示す。純室素中焼成繊維 (a) の表面は、高電圧パルス印加前とはほぼ同様であった。これに対し、混室素中焼成繊維 (b) の表面では、印加前に存在した表面の疎な網目状の組織は減少し、緻密で平滑な部分が多くなっていた。

高電圧パルスの印加により比抵抗が減少するのは、流れる電流により発生するジュール熱により、局所的に加熱され、炭素化が進むためと考えられている⁶⁾。図8で混室素中焼成繊維のパルス印加後の点と、純室素中焼成繊維の各点とがほぼ同じ線上にあることから、繊維全体の物性に関して言えば、混室素中焼成繊維へのパルス印加は、純室素中で実際の焼成温度より少し高い温度で焼成することと同等の効果をもつといえる。

SEM 観察から混室素中焼成の繊維表面に見られた網目状の組織は高電圧パルス処理によりかなり減少しているが、繊維内部には構造変化が見られないことが分かった。これは、高電圧パルスによる電流は主に表面を流れ、表面のみが加熱されることを示している。

針状電極を繊維上で走査させ高電圧パルスを印加する場合では、電極間距離が小さいため局所的に大電流が流れ、大幅に ρ を低下させることができるとともに、繊維表面が凹凸の大きな荒れた状態になることが報告されている⁶⁾。本研究で行った実験では、再現性、安定性を重視し、針の走査など不確定な因子を除く目的で繊維を固定している両端の電極の間で高電圧パルスを印加している。このため、流れる電流とそれによる発熱が小さく、比抵抗の減少幅もそれほど小さくなく、構造変化は表面の網目上組織の飛散のみにとどまっている。

パルス印加による昇温は瞬間的であるため、大きな組織の変化がなければ、繊維内部から N , H , O が表面に拡散して脱離することは考えにくい。混室素焼成繊維でパルス印加により生じる抵抗減少は、表面近くの不均質部分での局部加熱により、網目状組織が飛散すると同時に最表面で N , H , O が脱離するためと考えられる。これは、3.1節で述べた、混室素中焼成での低抵抗化を阻害する因子の影響

を少なくしたことに対応している。そのため、パルス印加後は、図7に示したような純窒素中焼成繊維の比抵抗とサーミスター定数の直線関係に近づくものと思われる。

一方、純窒素中焼成繊維でパルス印加の影響が見られないのは、焼成中の表面の侵食が極めて少ないため、抵抗分布が比較的均質で局部加熱が生じにくいことが理由と考えられる。

4. 結 論

PAN系プレカーサーを純粋な窒素雰囲気及び微量の酸素が混入した窒素雰囲気中で焼成して得た半導性炭素繊維の電気的特性に関し、次のことが明らかになった。

(1) 純窒素中焼成繊維、混窒素中焼成繊維とも、焼成温度の上昇に伴い、比抵抗、サーミスター定数が減少した。純窒素中焼成では、種々の温度で焼成した繊維の比抵抗(対数)とサーミスター定数の間に直線関係が得られた。

(2) 混窒素中焼成繊維のみ、高電圧パルスの印加によって電気比抵抗の値が減少し、その変化は高温焼成のもので著しかった。変化後の電気比抵抗とサーミスター定数の値は、純窒素中焼成繊維の比抵抗(対数)-サーミスター定数の直線関係に近づいた。

(3) 混窒素中焼成繊維の表面では、侵食の過程で残ったと思われる網目状の組織が観察された。その表面組織は、高電圧パルス印加後では減少し、面は平滑な部分が多くなった。

謝 辞 本研究を行うに当たり、ご協力を頂いた日本カーボン(株)の市川 宏所長、今井義一室長、藩 光研究員、及び総合警備保障(株)の武藤範雄研究員、森 憲寿研究員に感謝を申し上げます。

文 献

- 1) N. Muto, M. Miyayama, H. Yanagida, T. Kajiwara, N. Mori, H. Ichikawa and H. Harada, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1269-71 (1990).
- 2) 武藤範雄, 宮山 勝, 柳田博明, 梶原貞次郎, 今井義一, 浦野 章, 市川 宏, セラミックス論文誌, **99**, 608-12 (1991).
- 3) 武藤範雄, 宮山 勝, 柳田博明, 梶原貞次郎, 森 憲寿, 今井義一, 原田博文, 市川 宏, 電子情報通信学会論文誌, **J74-CII**, **5**, 458-66 (1991).
- 4) G. Pan, N. Muto, M. Miyayama and H. Yanagida, *J. Mater. Sci.*, **27**, 3497-501 (1992).
- 5) W. D. Brennan, J. J. Brophy and H. Schonhorn, "Organic Semiconductors, Proceedings", Macmillan, New York (1962) pp. 159-68.
- 6) 森 憲寿, 武藤範雄, 柳田博明, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 913-17 (1993).
- 7) 森 憲寿, 武藤範雄, 梶原貞次郎, 柳田博明, 応用物理, **62**, 1028-31 (1993).
- 8) 大久保 淳, 宮山 勝, 柳田博明, 第32回セラミックス基礎科学討論会予稿集 (1993) pp. 154-55.
- 9) 横山 昭, エレクトロニクス・セラミクス, **23**, 47-55 (1992).
- 10) D. L. Vezie and W. W. Adams, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 883-87 (1990).
- 11) 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田 滋, "炭素繊維", 近代編集社 (1986) pp. 101-16.