

# 薄膜型セラミックス／高分子複合体サーミスタ

Thin Film-Type Ceramic/Polymer Composite Thermistors

平野 晋吾\*・岸本 昭\*

Shingo HIRANO and Akira KISHIMOTO

## 1. はじめに

抵抗の正の温度特性 (Positive Temperature Coefficient of Resistivity, PTCR) を示すサーミスタは、温度センサー、回路保護素子、フローメーターをはじめ、多方面への応用が可能である。この PTCR 特性を示す材料として、BaTiO<sub>3</sub> セラミックス<sup>1)</sup>、無機及び有機高分子物質の絶縁性マトリックス中にカーボンブラックなどの導電性粒子を混入した複合材料などが知られている<sup>2-8)</sup>。希土類添加 BaTiO<sub>3</sub> セラミックスは、そのキュリー温度 ( $T_c$ ) で著しい PTCR 特性を示す。一方、それらに比較し、絶縁性高分子と導電性フィラーからなる複合導電性高分子は、室温において低比抵抗のものが容易に得られることや、PTCR 転移温度の制御性、耐熱衝撃性、製造コストなどの点で BaTiO<sub>3</sub> セラミックスを超える PTCR 素子としての多くの魅力を秘めている。

複合導電性高分子において、導電性フィラーの臨界体積分率 ( $V_c$ ) 近傍で、絶縁体から導電体への急激なパーコレーション転移が観測される。この  $V_c$  以上の組成で、BaTiO<sub>3</sub> セラミックスと類似の PTCR 効果が観測されることが知られている。一方、近年薄膜性状の PTCR 素子の開発が強く望まれているが、BaTiO<sub>3</sub> 系を含むセラミックス薄膜では薄膜化に伴う結晶粒の微細化が PTCR 特性の抑制につながるなどの問題が指摘されている上、気相法による作製には高価な真空系を要し、液相法でも雰囲気などプロセスの厳密な制御を必要とし製造上の困難が伴う。この点において、形状付与性に優れる高分子材料は、薄膜 PTCR 素子として数多くの利点を有している。

本研究では、基板上に形成した複合導電性高分子薄膜及びその自立膜における PTCR 特性について報告する。

## 2. 実験及び結果

複合導電性高分子薄膜は、ビスフェノール A タイプエポキシ樹脂 (DGEBA)、ジアミン系硬化剤 (ATU)、針状導電性フィラー (SnO<sub>2</sub> (Sb)-coated TiO<sub>2</sub>, (平均径;  $\phi 0.3 \times 5.2 \mu\text{m}$ )), 1,4-ジオキサンからなるコーティング液を調製した。それらをスピンコーティング法によりガラス基板表面に塗布、熱硬化 (130°C, 2h) させ作製した。表面抵抗率-温度特性は、定電圧印可直流 2 端子法により乾燥空气中で測定した。この際、銀ペーストを電極として用い、昇温速度は 1°C/min であった。

作製した複合膜の表面及び破断面を SEM によって観察したところ、ポイドは認められなかったが、若干のフィラーの凝集体が認められた。加えて、作製した組成領域では、その膜厚は約  $10 \pm 2 \mu\text{m}$  で一定であった。図 1 に、25°C における複合膜の表面抵抗率の組成依存性について示す。フィラー体積率の増大に伴い、約 6 vol % の組成で鋭い抵抗率の減少が観測され、それ以上のフィラー添加によりさらに抵抗率は減少する。これらの結果は、臨界値である 6 vol % 以上のフィラー添加により、その凝集体のパーコレーションによる網状導電パスが絶縁性マトリックス中で形成されていることを示唆している。

ランダム配向繊維-高分子複合材料の場合<sup>9)</sup>、ネットワーク形成は主に、幾何学的因子、特に繊維のアスペクト比に依存する。実際、繊維アスペクト比の増大に伴い、ネットワークを形成に必要な繊維の体積率は減少することが報告されている。本研究で用いたフィラーの平均アスペクト比は約 25 である。一方、カーボン繊維-ポリクロロブレン複合材料において、カーボン繊維の平均アスペクト比が 25 の場合、パーコレーションの臨界体積率は 7~10 vol % の間に位置すると報告されている<sup>9)</sup>。この結果に対し、本研究の結果は、低い臨界体積率を示している。こ

\*東京大学生産技術研究所 第 4 部

研 究 速 報

の相違は、構成素材間の親和性の違いのみならず、本研究の場合、複合体を薄膜化した際、基板に平行方向に針状フィラーの配向が生じることに由来していると推測される。

図2に、基板に接着した複合膜の昇温過程における表面抵抗率と温度の関係について示す。室温～70°C近傍にかけて、半導性フィラーによる連続導電相の電気的性質による僅かな負の温度特性 (Negative Temperature Coefficient of Resistivity, NTCR) が観測される。これらの温度以上

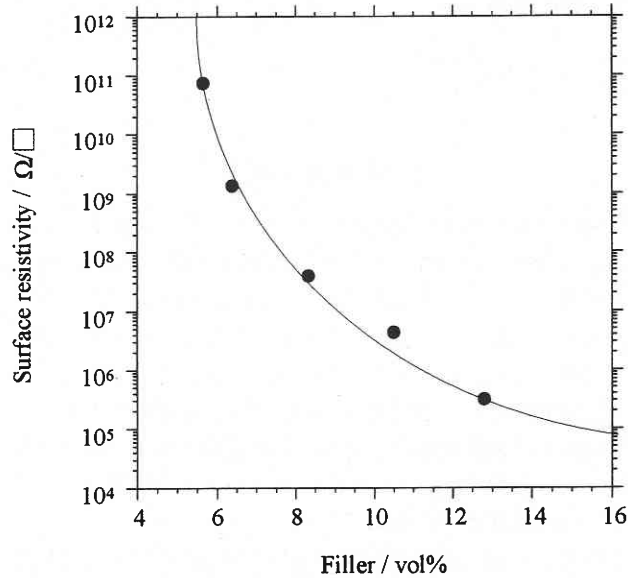


図1 複合導電性高分子薄膜の表面抵抗率の組成依存性 (25°C)

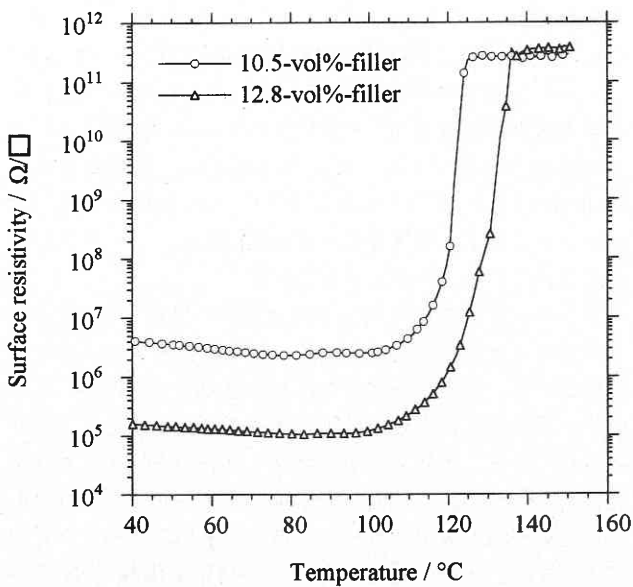


図2 基盤に接着した各組成の複合膜における表面抵抗率と温度の関係

において、 $V_c$ 以上のフィラーを含有する複合膜でPTCR効果が観測される。しかしながら、この図に認められるように、PTCR転移温度は、その組成に依存し、フィラー濃度の増大に伴い転移温度は増大する。この結果は、他の金属酸化物-非晶質高分子複合材料のPTCR特性に関する報告に類似している<sup>6-8)</sup>。加えて、結晶性高分子をマトリックスとして用いた場合に観測されるPTC転移後の著しいNTC効果は認められない。これは、結晶性高分子に比べ、架橋構造を有するエポキシ樹脂の剛性が高いため、高温でのフィラーの再配列が生じにくいと考えられる<sup>10)</sup>。

図3に、基板に接着及びそれから剥離された複合膜の昇温過程における表面抵抗率と温度の関係について示す。基板から剥離された複合膜においてもPTCR効果が同様に観測される。加えて、両者の間で、室温付近における表面抵抗率の相違は認められない。しかしながら、基板に接着している同組成の複合膜に対し、そのPTC転移温度は高温側にシフトしている。加えて、この転移温度のシフトは、図2に示した基板に接着した複合膜における2.3 vol%のフィラー添加量の変化によって生じる転移温度の増大に比べて同等または、やや大きなものとなっている。

一方、エポキシ塗膜や接着剤の残留内部応力は、それらの特性を支配する重要な因子であることが知られている。この応力は、硬化反応の際の化学的変化、溶媒蒸発<sup>11)</sup>、ガラス転移温度以下における体積変化<sup>12, 13)</sup>に由来するものであるとされている。他方、硬化のための熱処理時におい

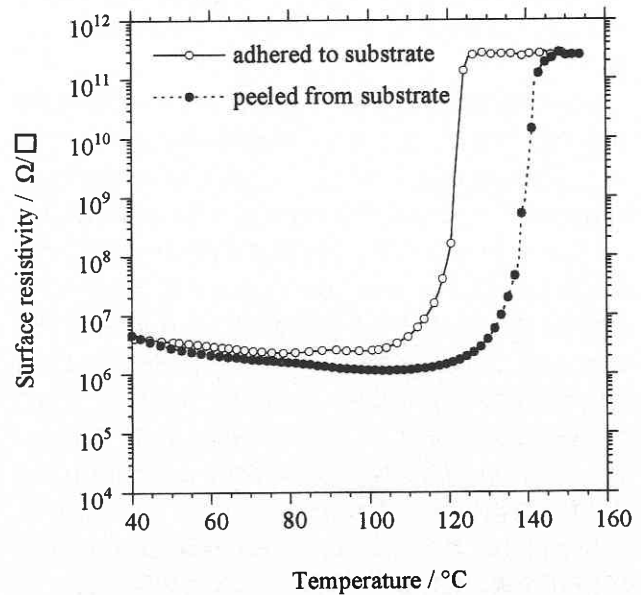


図3 基盤に接着及び剥離された10.5 vol%-フィラー添加複合膜における表面抵抗率と温度の関係

て塗膜は固化するが、それに伴う収縮は、基板への接着によって抑制される。従って、基板から塗膜が剥離されるとき、それに引き続く微視的な収縮が生じると考えられる。フィラーを添加した複合膜においても同様なメカニズムによる内部応力が発生すると考えられるので、基板からの剥離によって生じるマトリックスの微視的な収縮及びそれに伴うフィラー間の接触状態の変化が誘発されると考えられる。上述のように、基板に接着及びそれから剥離された複合膜の間で、室温付近における表面抵抗率の相違は認められないが、マトリックスの収縮は見かけのフィラー体積率の増大をもたらすと考えられる。さらに、基板に接着された複合膜においては、基板への接着に伴い巨視的な引張応力が発生しているので、導電パスの切断は、より低温側で生じやすくなると考えられる。従って、剥離された複合膜の PTCR 転移温度は高温側側にシフトしたものと推測される。

最後に、結晶性高分子をマトリックスとして用いた複合型サーミスタにおける PTC 現象は、マトリックスの融解に伴う急速な体積膨張によって、導電性粒子や凝集粒子間の接触がランダムに破壊されるためと考えられている。しかしながら、非晶質高分子をマトリックスとして用いた場合、ガラス転移温度において結晶性マトリックスのような不連続的な体積膨張挙動を示さないのにも関わらず、ガラス転移温度以上において、なぜ著しい PTC 転移が観測されるのかは未だ明確なものとなっていない<sup>8)</sup>。これらについては、今後の研究で明らかにしたいと考えている。

(1998 年 1 月 6 日受理)

### 参 考 文 献

- 1) W. Heywang, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 484.
- 2) M. Miyayama, J. Teranishi and H. Yanagida, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 6442.
- 3) M. Drogenik, D. Lisjak and I. Zajc, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 1741.
- 4) M. Narkis, A. Ram and F. Flashner, *Polym. Engng. Sci.* 18 (1978) 649.
- 5) A. Voet, *Rubber Chem. Tech.* 54 (1980) 42.
- 6) K. A. Hu, J. Runt, A. Safari and R. E. Newnham, *Ferroelectrics* 68 (1986) 115.
- 7) K. A. Hu, D. Moffatt, J. Runt, A. Safari and R. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 583.
- 8) D. M. Moffatt, J. P. Runt, A. Halliyal and R. E. Newnham, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 609.
- 9) P. B. Jana, *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.* 20 (1993) 107.
- 10) M. Narkis, A. Ram and Z. Stein, *Polym. Engng. Sci.* 21 (1981) 1049.
- 11) S. G. Croll, *J. Coat. Technol.* 51 (1981) 85.
- 12) M. Shinbo, M. Ochi and Y. Shigeta, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 2265.
- 13) M. Shinbo, M. Ochi and K. Arai, *J. Coat. Technol.* 57 (1985) 93.