

修士論文

極薄ポリマー温度センサに関する研究
「Polymer Based Thin-Film Thermal Sensor」

平成 26 年 2 月 6 日提出

指導教員

染谷隆夫 教授

関谷毅 准教授

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻

染谷関谷研究室

37-126461

寺川雄貴

目次

第1章 序論	1
1.1 本論文の構成	1
1.2 研究背景	1
1.2.1 フレキシブルエレクトロニクスと温度センサ	1
1.2.2 有機トランジスタ	2
1.3 研究目的	3
第2章 ポリマーPTC	4
2.1 ポリマーPTC とは	4
2.2 ポリマーPTC の動作原理	5
2.2.1 熱膨張理論	5
2.2.2 トンネリング理論	6
2.2.3 フィラーの構造変化に起因する理論	7
2.2.4 アモルファス導電理論	8
2.2.5 動作原理のまとめ	9
2.3 ポリマーPTC の先行研究	10
2.3.1 NTC 効果抑制のための研究	10
2.3.2 再現性向上のための研究	11
2.3.3 抵抗比の向上のための研究	11
2.3.4 印刷によって作製可能なポリマーPTC	12
2.4 パーコレーション理論	13
第3章 実験	16
3.1 ポリマーの作製.....	16
3.1.1 材料	16
3.1.2 作製手順	17
3.1.3 重合反応	19
3.2 ポリマーPTC の作製	22
3.2.1 装置	22
3.2.2 材料	23
3.2.3 作製手順	24
3.3 電気特性	28
3.3.1 装置	28
3.3.2 測定・データ処理の手順	29
3.3.3 グラファイトのパーコレート閾値	32

3.3.4	薄膜化	35
3.3.5	繰り返し再現性	36
3.3.6	ポリマーPTC の反応温度制御	39
3.3.7	印刷性	40
3.4	物性計測	47
3.4.1	示差走査熱量測定 (DSC)	47
3.4.2	表面測定 (SEM, AFM)	52
3.5	有機トランジスタの電流制御	65
3.5.1	有機トランジスタの動作原理	65
3.5.2	有機トランジスタの作製	67
3.5.3	PTC と有機トランジスタの接続	69
第 4 章	考察.....	73
4.1	良好な PTC 特性が得られた理由	73
4.2	高い繰り返し再現性が得られた理由	73
4.3	印刷ポリマーPTC が高い再現性を示した理由	75
第 5 章	まとめと今後の展望.....	77
5.1	まとめ	77
5.2	今後の展望	78
第 6 章	実績リスト	79
第 7 章	参考文献.....	80
第 8 章	謝辞.....	89
第 9 章	付録.....	91
9.1	パーコレーションシミュレーション	91
9.2	パーコレートシミュレーションの VBA コード	94
9.3	温度データ処理用 EXCLE マクロの VBA コード	102
9.4	抵抗計算用 EXCEL マクロの VBA コード.....	104
9.5	体積膨張率測定 (差し替え時に加えたデータ)	107

第1章 序論

1.1 本論文の構成

- 第1章では背景としてフレキシブルエレクトロニクスとその温度制御のためのフレキシブル温度センサについて述べる。また、本研究の最後で取り扱う有機エレクトロニクスの特徴について述べる。
- 第2章では本論文の研究対象であるポリマーPTCの研究背景について述べ、ポリマーPTCとはどのようなものか、その原理として考えられている理論をいくつか紹介し、最先端の先行研究について紹介する。
- 第3章では本研究で行った実験について述べる。その際、まずポリマー・ポリマーPTCの作製方法を、次に電気特性の測定結果を、最後に物性の計測結果を述べる。ここでは、各項の最後に【考察】という項目を加え、実験結果について考察する。
- 第4章では、実験から得られた結果を総合的に鑑みて更なる考察を加える。
- 第5章では実験結果を簡潔にまとめ、今後の展望について述べる。

1.2 研究背景

1.2.1 フレキシブルエレクトロニクスと温度センサ

近年、フレキシブルエレクトロニクスが注目を浴びている。フレキシブルエレクトロニクスとは、曲げることの出来るエレクトロニクスで、曲げても壊れない・軽量といった特徴を持つ。これらの特徴は、従来のSiによるリジッドエレクトロニクスでは実現が困難であるため、エレクトロニクスの新たな価値として期待されている。フレキシブルエレクトロニクスは、ディスプレイ[1-3]、RFIDタグ[4, 5]、センサ[6, 7]、メモリ[8]などに応用が期待されている。この他にもフレキシブルエレクトロニクスは、生体応用に向けた研究も盛んに行われている。例えばT. Sekitaniらは小さな曲げ半径でも特性劣化の少ない有機トランジスタアレイを用いて、圧力を計測できる医療用カテーテルを提案している[9]。また、D. Kimらは人の皮膚に貼り付けることのできる集積回路[10]を、J. Viventiらは生体埋込み型増幅回路付き筋電電極[11]を報告している。

フレキシブルエレクトロニクスの生体応用に必要な要素の一つに温度制御がある。これはエレクトロニクスから発する熱を制御する必要があるからである。フレキシブルエレクトロニクスのためのフレキシブルな温度センサとしては、熱電対[12]、白金測温抵抗体[10]、ダイオード[6]などが提案されている。しかし、典型的な熱電対の感度が数十 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 、白金測

第1章 序論

温抵抗体の感度が数 $\Omega/^{\circ}\text{C}$ 以下と小さいため、読み出しには正確で複雑な回路が必要となる。また、測定した温度を元にデバイスを制御するには、フィードバックをかけなければならず、フィードバック回路に不具合があると動作しなくなる可能性がある。生体応用、特に生体用デバイスの発熱保護回路としての利用を考えた時には、このような特徴の温度センサよりも、より簡単に読み出せ、フィードバック回路が必要ない素子（サーミスタ）の方が有利である。そこで近年注目を浴びているのがポリマーPTCサーミスタ（以下ポリマーPTCと呼称する。）である。ポリマーPTCは、反応温度前後で急激に電気抵抗が上がる素子で、過電流保護回路[13–15]、自己制御ヒーター[16]などの用途に用いられる。ポリマーPTCは、高分子を材料としているため潜在的にフレキシブル・大面積・軽量・低コスト・印刷プロセスによって作製可能、使い捨て可能という特徴を実現できる可能性がある。ポリマーPTCはフレキシブルエレクトロニクスのための温度センサとして期待されている一方で、依然として繰り返し再現性が低いこと、高い温度をかけると抵抗値が下がることなど問題点が残っている。

1.2.2 有機トランジスタ

私達は普段多くのトランジスタに囲まれて生活している。ディスプレイの駆動だけでも数百万のトランジスタが、PCの演算装置であるCPUには数億個のトランジスタが用いられている[17]。また、近年ではカーエレクトロニクスの広がりとともに車などにも積極的に活用されており[18]、トランジスタなしに私たちの生活は成り立たないと言っても過言ではない。このように様々なところに応用されているトランジスタは、1930年にLilienfeldによって提案された電氣的スイッチング素子である[19]。この提案以降、バイポーラトランジスタや薄膜トランジスタなど、様々な種類のトランジスタが研究されている。従来、トランジスタの材料には主にSiなどの硬い無機物質が用いられてきた。しかし、近年、柔らかい有機物を材料とした有機薄膜トランジスタの研究が盛んに行われている。有機トランジスタは1980年代に初めて報告されたトランジスタで[20]、プロセス温度が低く、プラスチックフィルム上に直接作製することが可能で、印刷プロセスによる作製が可能であり、大面積に作製可能であるという特徴がある[21]。

このような特徴を持つ有機トランジスタは前項で述べたフレキシブルトランジスタの一種であり、他のフレキシブルエレクトロニクスと同様、生体応用を見据えた研究が報告されている。例えばK. Kuribaraらは医療機器に用いられる滅菌プロセスを有機トランジスタに施してもほとんど特性が劣化しないと報告している[22]。また、M. Kaltenblunerらは厚さ $1\ \mu\text{m}$ の極薄膜上に低電圧駆動の高特性回路、太陽電池、有機発光ダイオード(OLED)を作製できるという報告している[23–25]。基板を薄くすることで曲げ耐性が向上するため[26, 27]、体内外への貼付けなどを視野に入れた研究である。この他にも、極薄膜上に作製した

第1章 序論

有機トランジスタ増幅回路を用いた筋電計測[28]、同様の回路を用いたマウスの心電図増幅[29]、無線電力伝送のための有機回路[30]などが報告されている。

1.3 研究目的

ここまで述べてきたように、フレキシブルエレクトロニクスの生体応用が期待されており、そのための温度センサの開発が求められている。そこで本研究では、その候補として期待されているポリマーPTCに焦点を当て、反応温度を動物の体温付近に有するポリマーPTCで、報告されている中でも最高性能を示すものの作製を目的とする。さらに、有機エレクトロニクスとの集積化を見据え、印刷プロセスによる作製も試みる。また、従来のポリマーPTCの研究では、抵抗率で議論が進められているため、ポリマーPTC自体の薄さについては言及があまりなかったが、デバイス自体の薄膜化を見据えてポリマーPTC自体の薄膜化にも着手する。最後にこのポリマーPTCとフレキシブル基板上に作製した有機トランジスタを接続して電流制御を試みる。

以上の目的をまとめると以下の通りとなる。

- ✓ 体温付近に反応温度を持つポリマーPTCを作製する。
- ✓ 厚さ 200 μm 以下のポリマーPTCを作製する。
- ✓ 繰り返し再現性 100 回以上のポリマーPTCを作製する。
- ✓ このポリマーPTCの印刷プロセスによる作製を試みる。
- ✓ 実際に有機トランジスタと接続することで電流を抑制できることを示す。

第2章 ポリマーPTC

本章ではポリマーPTCとはどのようなものか、その原理を理解し、最先端の先行研究について紹介する。

2.1 ポリマーPTCとは

ポリマーPTC (Positive Temperature Coefficient) とは PTC サーミスタの一種で、図 2-1(a) に示したような、ポリマーマトリックスに導電フィラーを分散させた構造の温度センサである[31]。ポリマーPTC は、図 2-1(b)に示したように、温度に応じて電気抵抗が 5~10 桁程度変化する (PTC 特性)。このポリマーPTC は 1945 年に E. Frydman によって発見されて以来、数多くの導電フィラー、ポリマーの組み合わせを用いて作製・評価されて[32-34]おり、過電流保護回路[13-15]や自己制御ヒーター[16]といった応用が考えられている。

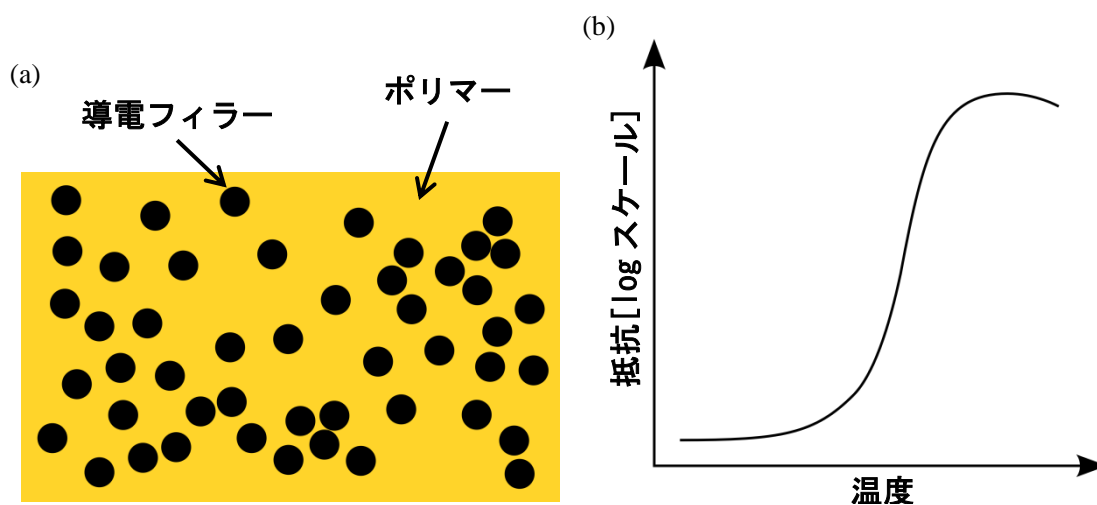


図 2-1 ポリマーPTC. (a)ポリマーPTC の構造の模式図. (b)ポリマーPTC の典型的な特性.

2.2 ポリマーPTCの動作原理

次に、ポリマーPTCの動作原理を説明するが、ポリマーPTCの詳細な動作原理については未だに決着がついていない。そこで本節ではX. P. Xuらによってまとめられた論文[35]から熱膨張理論、トンネリング理論、フィラーの構造変化に起因する理論、アモルファス導電理論を抜粋し、それぞれ説明することにする。

2.2.1 熱膨張理論

熱膨張理論の説明に入る前に、高分子とポリマーについて簡単に説明する。高分子とは一般的に、分子量が1万以上で、その主鎖がほぼ共有結合でできている化合物のことである[36]。高分子の中で特に、1種または複数種類の構造単位（モノマー）が繰り返した構造を持つものをポリマーという。しかし、「高分子」と「ポリマー」は同義として用いられることが多いため、本論文でもこれらの用語は区別せずに用いることにする。

さて、ポリマーPTCの動作原理の話に戻り熱膨張理論の説明を行う。熱膨張理論ではポリマーPTCの電気抵抗の変化は次のように説明されている。まず、ポリマーが低温の状態では、図 2-2(a)のようにフィラー同士が接触し上下左右に導電パスができています。この結果電気抵抗は低い状態である。しかし、加熱されて高温状態になると、図 2-2(b)のようにポリマーの体積膨張によってフィラー同士の接続が切断される。この結果、電気抵抗が高くなる[37]。

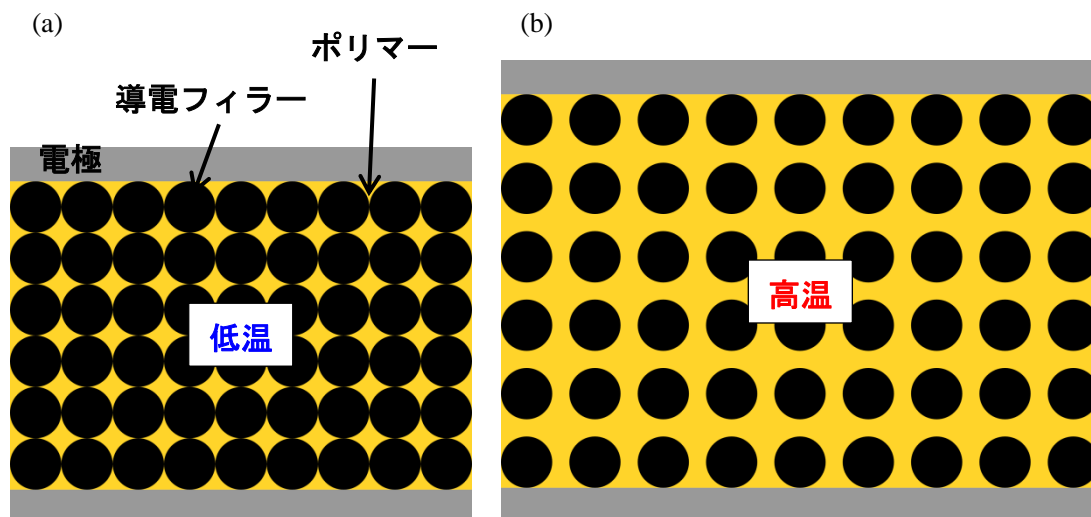


図 2-2 ポリマーと導電体の状態。(a)低温状態。(b)高温状態

第2章 ポリマーPTC

この理論は直感的に理解しやすいが、NTC効果（ポリマーPTCにおいて一般的に生じる現象で、ポリマーの融点を超えて加熱を続けると電気抵抗が下がる現象）を説明することができない。

2.2.2 トンネリング理論

K. Matsushigeらは、走査型トンネル顕微鏡（STM）と原子間力顕微鏡（AFM）を用いて、ポリマーPTCの微細分析を行っている。その結果、ポリマーPTCにおいて支配的な導電機構はフィラー同士の接触によるものではなく、フィラー同士の間の電子トンネリングまたはホッピングであるという可能性を提案した[38]。さらに、K. Oheらはこのトンネリング理論による理論曲線が、実験結果とよく一致することを示し、ポリマーPTCの導電機構にトンネリングが深く関わっていることを示した[39]。彼らによると、温度をかけることによりフィラー同士の距離分布がよりランダムになる（つまり、フィラー間の距離が正規分布であるとすれば、より緩やかな曲線になるということ）。これによりトンネルしていた電流が流れなくなり、電気抵抗が高くなる。彼らの主張が前項の2.2.1熱膨張理論と異なるのは、熱膨張理論ではフィラー同士の導電パスが切断されたり、平均距離が大きくなったりすることで電気抵抗が上昇すると論じているのに対し、トンネリング理論ではフィラー同士の平均距離ではなく、分布がよりランダムになり、トンネルできない距離を隔てたフィラーの組み合わせが現れ、電気抵抗が上昇している点である。このトンネリング理論は、前述したように実験結果と一致する部分があるが、熱膨張理論と同様、NTC効果を説明することができない。

そこで、J. MeyerはK. Oheのトンネリング理論に修正を加えたものを発表している[40]。彼によると、ポリマーをアモルファス部分と結晶部分に分けて考えると、アモルファス部分ではPTC特性を示さないのに対し、結晶部分ではPTC特性を示す（図2-3(a)）。彼はポリマー内に存在する薄膜結晶（約300Å）は電子がトンネルするため電気抵抗が低く、それ以外のアモルファス部分では電気抵抗が高いという仮定から出発し、温度が上がるにつれて薄膜結晶状態のポリマーが減少し、アモルファス状態のポリマーが増え、電気抵抗が高くなるという理論を展開した。実際に図2-3(b)のように、結晶状態にある確率が高くなればなるほど、電気抵抗の変化が大きくなることが観測されている。

第2章 ポリマーPTC

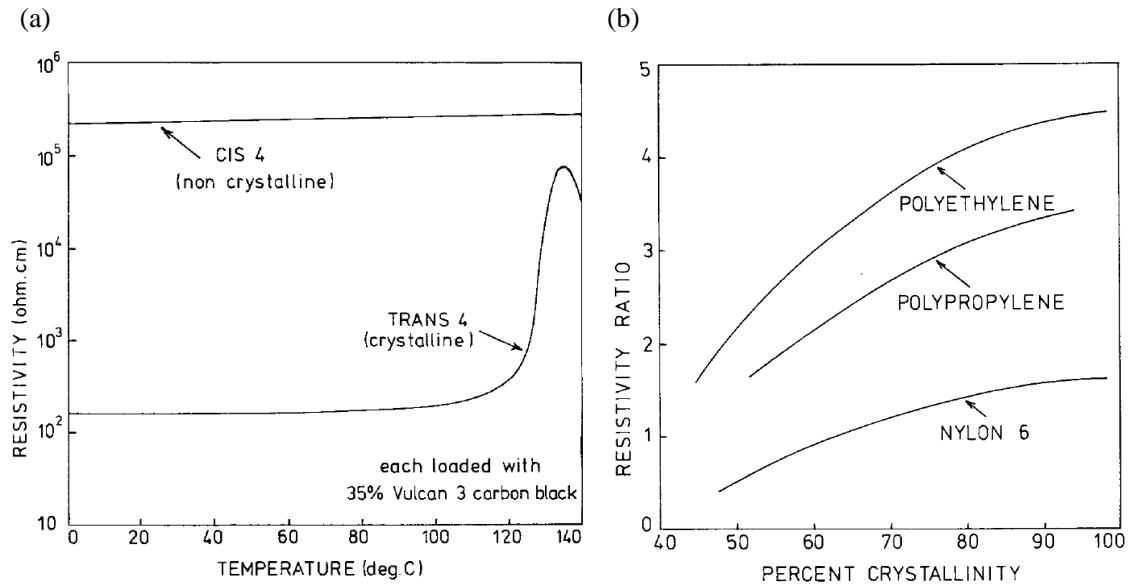


図 2-3 ポリマーの構造と抵抗の関係[40]. (a)ポリマー構造による PTC 特性の違い. ポリマーにはポリブタジエンが, フィラーにはカーボンブラックが用いられている. (non crystalline はアモルファス状態を示し, crystalline は結晶状態を示す.) (b)各種ポリマーの結晶化率と PTC 特性の抵抗率比.

さらに, J. Meyer は翌年の論文で, 融点より高い温度で観測される NTC 効果を次のように説明している[41]. 結晶部分がアモルファス化するにつれて, トンネリングによる電流が抑制されるが, フィラー同士の新たなパスが形成され, 逆に電気抵抗が小さくなる.

トンネリング理論はポリマーPTCの動作理論として広く受け入れられている理論であり, 上のように J. Meyer によって NTC 効果の説明も加えられているが, この理論が正しいという物理的な根拠は未だ見つかっていない.

2.2.3 フィラーの構造変化に起因する理論

C. Klason らは, ポリマーPTC の融点付近における電気抵抗が時間に依存して変化することに着目し, PTC 特性がフィラーの構造変化に依存するという理論を提案した[42]. 彼らによると図 2-4 に示すように, 融点付近におけるポリマーPTC の電気抵抗は時間とともに低下する. 彼らは, フィラーの構造が凝集した状態にある場合より, 分散した状態にある場合の方が, 電気抵抗が低いとの仮定を元に, 温度上昇とともにフィラーが分散していき, 電気抵抗が高くなると考えた.

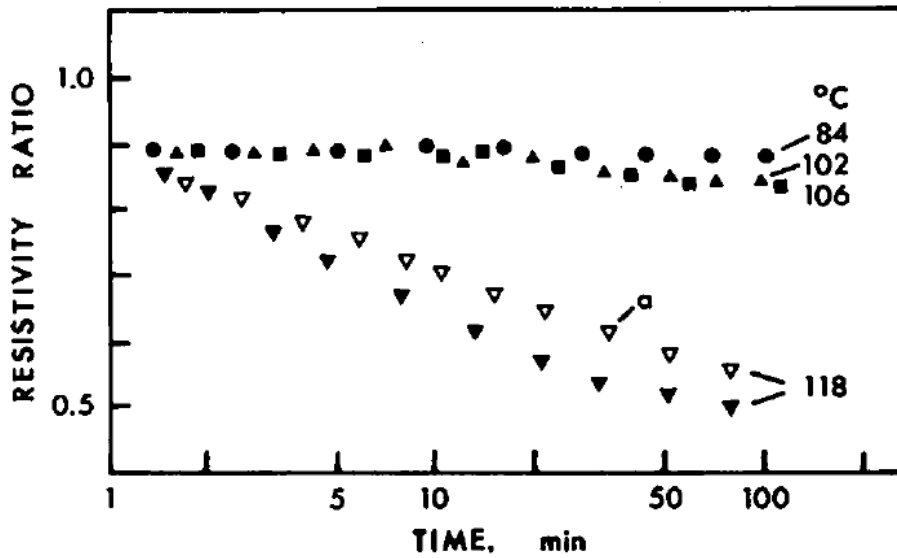


図 2-4 融点付近における測定開始時間の電気抵抗で標準化した電気抵抗の時間依存性.

さらに、その温度で保持することでポリマーPTC内に新たな不均質が生じ、電気抵抗が小さくなると考えた (NTC 効果)。しかし、この理論は図 2-4 に示した現象に対して定性的な説明を与えるのみであり、定量的な議論ができない。

2.2.4 アモルファス導電理論

H. M. Al-Allak らは、結晶とアモルファスに分けて考えるというコンセプトを用いて動作原理の説明を試みている[43]。彼らの理論によると、ポリマーPTC内において結晶部分とアモルファス部分は、図 2-5(a)のように白抜き部分 (結晶) と、周りの黒い部分 (アモルファス) のように分かれている。また、フィラーはポリマーの凝固時に結晶部分から押し出されるため、アモルファス部分にしか存在しない。

H. M. Al-Allak らの理論では PTC 特性および NTC 効果は次のように説明されている。図 2-5(a)の低温状態ではアモルファス内に存在するフィラーが様々な経路でパスを形成している。この状態から熱が加えられると図 2-5(b)のように、結晶部分が膨張しアモルファス部分の導電パスが減少する。その結果、全体の電気抵抗が上昇する (PTC 特性)。さらに高温になると結晶が溶解してアモルファス部分と同化する。つまり、アモルファス部分に分布していたフィラーが分散する。これにより、新たな導電パスが形成され、電気抵抗が下がる (NTC 効果)。このように考えることで PTC 特性や NTC 効果をとともに説明することができるが、彼らの理論も定性的な説明の域を出ていない。

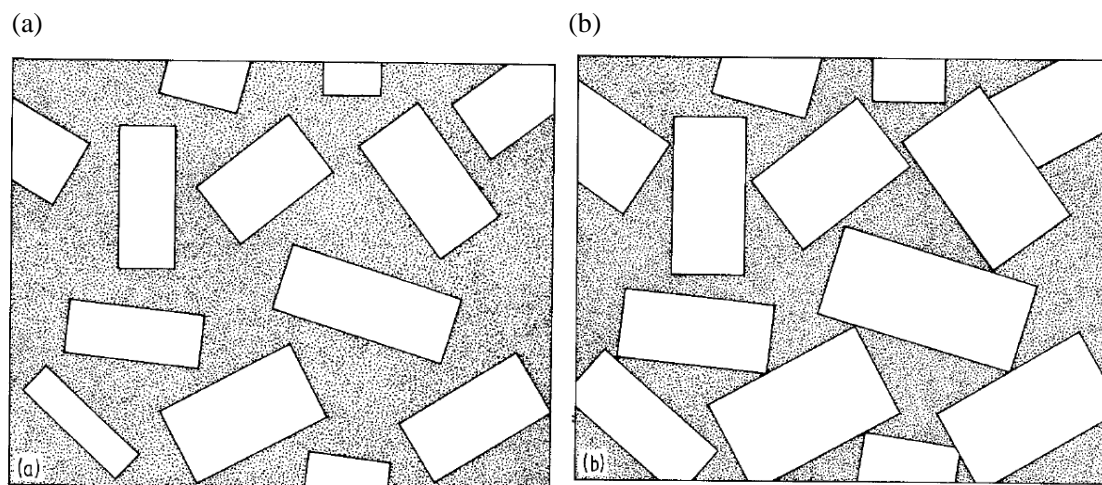


図 2-5 結晶膨張移動理論の概略図[43]. 白い長方形が結晶を, その他の領域が導電体を含んだアモルファス状態のポリマーを示す. (a)低温状態. (b)高温状態.

2.2.5 動作原理のまとめ

このようにポリマーPTCの動作原理として様々な理論が提唱されている. 一方で, そのどれによっても, PTC特性やNTC特性を十分に定量的に説明することができていない. しかし, 全ての理論において温度上昇に伴うポリマーの体積膨張から議論が始まる点を鑑みると, ポリマーの体積膨張はPTC特性に非常に重要な役割を果たしている. また, 融点以上におけるNTC効果については, ポリマーが溶けることにより, フィラーの分散や凝集が起きることによって新たな導電パスが形成されるとして説明されている.

第2章 ポリマーPTC

2.3 ポリマーPTCの先行研究

ポリマーPTCは、過電流保護回路や自己制御ヒーターに用いられているが、NTC効果が生じてしまうことや、繰り返し再現性が低いという問題点が残っている。本節ではこれらの問題点に関して特に、NTC効果、再現性、抵抗比（室温時の電気抵抗と高温時の電気抵抗の比）に焦点を当て、これらの改善のための先行研究をいくつか紹介する。また、最後に印刷によって作製されたポリマーPTCの特許についても紹介する。

2.3.1 NTC効果抑制のための研究

ポリマーPTCが提案されてから現在まで、依然として問題となっているのがNTC効果である。このNTC効果を抑制するためによく用いられるのは、ポリマー同士を架橋させる手法である[41]。例えば、図2-6のように、 ^{60}Co の γ 線照射による架橋でNTC効果が抑制されることが多数報告されている[44-46]。また、電子線の照射による架橋によってもNTC効果が抑制されるとの報告がある[44]。このようにいくつかの研究が報告されているが、NTC効果の有無・程度・大きさは、選択した材料に強く依存し、それによって抑制手法も異なるため、個別に研究されているのが現状である。

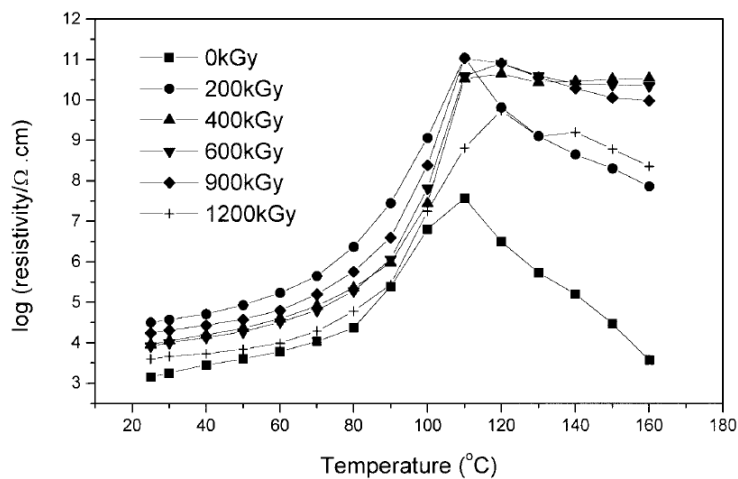


図 2-6 ^{60}Co の γ 線照射による NTC 効果の除去[46].

第2章 ポリマーPTC

2.3.2 再現性向上のための研究

ポリマーPTCにおいて、NTC効果と並んで問題となっているのが繰り返し再現性の低さである。ポリマーPTCは2.2 ポリマーPTCの動作原理で述べたように、ポリマーの体積変化によって電気抵抗が変化する。つまり、素子内部の結晶構造の変化によって電気抵抗の変化を生じる。これは加熱冷却の過程で結晶構造が変化する可能性をはらんでおり、電気特性も変わってしまうことが多い。これを解決するために様々な研究がなされている[47-50]。例えばJ. Jeonらは、融点の低いポリエチレンオキシドと融点の高いポリエチレンの混合物にNi粒子を混ぜたポリマーPTCが図2-7のように、100回の繰り返し再現性を示すことを報告している[51]。これは、融点の低い材料と高い材料を混合することで、融点の低い材料のみが熱によって構造を変化し、融点の高い材料はその構造変化を行き過ぎないように抑制するバンク（壁）あるいはモールド（型）の役割を果たすことで、高い繰り返し再現性を得るという仕組みである。

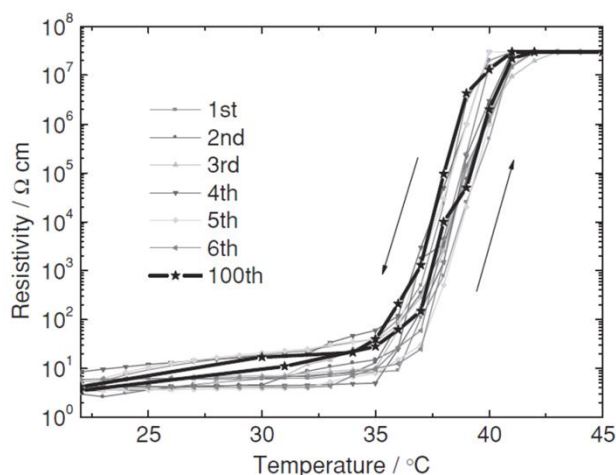


図 2-7 100回の繰り返し特性[51].

2.3.3 抵抗比の向上のための研究

室温時の電気抵抗と高温時の電気抵抗の比である抵抗比を大きくしようとする研究も報告されている。ポリマーPTCは自己制御回路や電流制御回路に用いられる。そこでは低温時の電気抵抗は小さく、高温時の電気抵抗は大きくなる方が望ましい。つまり、抵抗比が高い方が都合がよいということである。例えば、Y. Xiらはポリマーに低分子量ポリエチレンと超高分子量ポリエチレンの混合物を、導電フィラーに短いカーボンファイバーを用いることで、 10^9 の抵抗比が得られたと報告している[52]。また、X. Heらは、抵抗比が小さくなり

第2章 ポリマーPTC

やすいと言われているアモルファス状態のポリマーでも、ガンマ線を照射することで 10^6 の抵抗比を達成できると報告している[45]. 他にも, S. Bhadrakumari らはポリマーとセラミックを混ぜたものにフィラーを混ぜることで図 2-8 のように, 更に高い抵抗比 10^{11} を達成したと報告している[53].

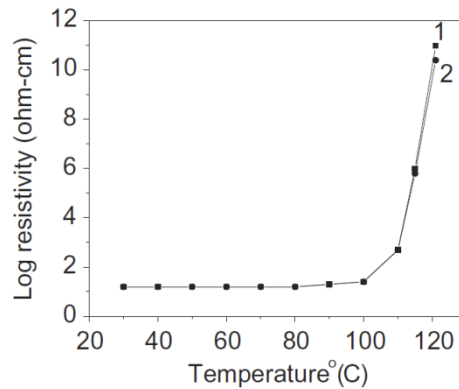


図 2-8 高い抵抗比のセラミック混合 PTC[53]. (1)100 Hz. (2)1 kHz.

2.3.4 印刷によって作製可能なポリマーPTC

近年, ポリマーPTC の加工適性を向上する研究がなされており, ポリマーPTC ペーストに特定の溶媒を混ぜることで印刷可能なポリマーPTC が特許として公開されている[54]. この発明では, ポリマーPTC ペーストに溶媒を加えることで印刷を可能にしている. その抵抗比は 10^3 程度と, 他のポリマーPTC の研究に比べると小さいものの, 他のセンサに比べると大きな電気抵抗の変化を得ることができている.

上に述べた研究以外にも, これらの必ずしも両立しない特性を同時に改善しようという研究が, J. Zha らによって報告されている. 彼らは高い抵抗比 ($> 10^7$) と高い繰り返し再現性 (20 回) を同時に有したポリマーPTC を報告している[55].

さらに, 従来ポリマーPTC の厚さは研究対象となることはなかった. しかし, デバイス全体の厚さを薄くすることで曲げ耐性が向上する[9, 27]. そのためデバイスの曲げ耐性を向上する上で, デバイスの厚さを薄くすることは重要であり, 本研究室は $1 \mu\text{m}$ の極薄基板上に高特性な有機トランジスタを作製することに成功している[23, 28, 56, 57]. このように考えると, ポリマーPTC 自体の厚さもフレキシブルエレクトロニクスにとっては重要な要素であると考えられる. そこで, 今回はポリマーPTC の厚さという新たなパラメタにも着目することにする. 表 2-1 に, ポリマーPTC の厚さ, 抵抗比, 再現性, 印刷性に着目し, 2014 年 1 月現在におけるそれぞれの最も高い性能のものを示す. ただし, 表 2-1 中の PE はポリエチレンを, PEO はポリエチレンオキシドを, LMUPE は低分子量ポリエチレンを, UHMPE は

第2章 ポリマーPTC

超高分子量ポリエチレンを，Cはカーボン粉末を，Metalは金属粉末を，HDPEは高密度ポリエチレンを，MWCNTはマルチウォール・カーボンナノチューブを，CFはカーボンファイバーを示す。

表 2-1 報告されている最高性能のポリマーPTC. 特に抵抗比，再現性，厚さ，印刷性に注目して比較している. ただし，A. Konoらの報告したPTCは，セラミックを混合していることから表からは除外した.

研究	[51]	[52]	[54]	[58]
ポリマー	PE/PEO	LMUPE/UHMPE	エステル樹脂	HDPE
フィラー	Ni	CF	C, Metal	MWCNT
厚さ	1 mm	1.5 mm	-	0.2 mm
抵抗比	10^7	10^9	10^3	10^5
再現性	100 回	4 回	-	-
印刷性	-	-	✓	-

表 2-1 を見ると，それぞれのパラメタについて一長一短であり，どれかの組み合わせを同時に達成した研究がないことが分かる。

2.4 パーコレーション理論

本節では，ポリマーにフィラーを混ぜた時に起こる，パーコレーションという現象について理論的説明を行う。パーコレーションとは「浸透・滲み出ること」などと訳される英語であり，コーヒー豆がどの程度の密度で埋まっていれば注いだ熱湯がドリップするかといったものから，山火事の広がり方まで様々な分野に応用されている理論である。ポリマーとフィラーの混合物においては，フィラーがどの程度の割合で混合された時にどのような性質を示すかを記述する理論である。

一般に，パーコレーション理論とは，ある系の中である対象がどのようにつながっているか，それによって系がどのように特徴づけられるか，を対象とするものである[59, 60]。この説明で分かる人，元々パーコレート理論を知っている人は本項の説明を飛ばして頂いて構わない。しかし，初めてパーコレーションという言葉を目にした人には全くわからないと思われるので，図を用いて具体的に説明していくこととする。まず，図 2-9(a)のような十分に大きい正方形格子を考える。この格子点に図 2-9(b)のように左上から順に確率 p で点(●)を打つ。図 2-9(b)において隣接する点(●)同士を曲線で囲み，一つの塊(クラスター)と呼ぶ(図 2-9(c))。

第2章 ポリマーPTC

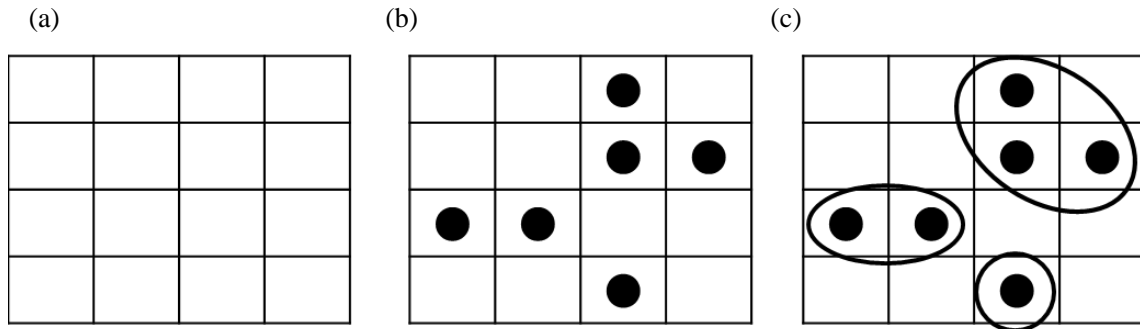


図 2-9 パーコレーション理論の具体的な考え方.(a)十分に大きな正方格子（この紙面では十分に大きくないが，無限に広がっていると仮定する）. (b)確率 p で正方格子に点（●）が打たれた例. (c)打たれた隣り合うものどうしを曲線で囲んだ例. 曲線で囲んだものがクラスターとなる.

ここで，斜めに接している点（●）は接しているとは定義せず，隣接する点（●）のみをクラスターと考える. パーコレーション理論ではこのクラスターの振る舞い（どのような大きさであるか，どのような形状であるか等）を取り扱う.

点（●）を打つ確率 p がある値 p_c を超えると格子を端から端まで繋ぐクラスターが現れる. この状態を，「系がパーコレートした」と言い， p_c は，「パーコレート閾値」と呼ばれる. ポリマーPTCにおいては，フィラーの濃度を徐々に高くすると，フィラーの濃度がパーコレート閾値を超えた時に初めてフィラー同士が導通する. 表 2-2 に，様々な格子におけるパーコレート閾値を示す.

表 2-2 様々な格子のパーコレート閾値[60]

格子	パーコレート閾値
正方格子	0.5927462
三角格子	0.500000
ダイヤモンド格子	0.4301
単純立方格子	0.311608
体心立方格子 (BCC)	0.245691
面心立方格子 (FCC)	0.199236

さて，初めてパーコレーション理論を耳にした読者にとっては，この理論が一体どのようにして実用に結び付けられるのかがイメージしづらいだろう. そこで，以下に身近な具体例を示す. ただし，以下の例はパーコレーション理論のイメージを伝えるための例であり，厳密にパーコレーション理論を説明しているものではないことに注意していただきたい.

第2章 ポリマーPTC

例：無限におばちゃんが並んだ時の噂の伝わり方

縦横に無限に並んだおばちゃんを仮定する。この中の一人のおばちゃんが、ある噂（芸能人のゴシップでも、近所の噂話でもなんでもよい）を聞いたとする。噂を聞いたおばちゃんは上下左右のおばちゃんに確率 p でこの噂を伝える。おばちゃんがどの程度の確率で噂を話せばこの噂は無限に広がるのだろうか、言い換えればおばちゃんはどの程度の確率で噂を広めれば噂がパーコレートするのだろうか。このような系について考えるのがパーコレーション理論である。この例を上図 2-9 に当てはめて考えると、図 2-9(a)の正方格子全てがおばちゃんを表しており、点 (●) は噂を知っているおばちゃんを表している。

さて、正方格子におけるパーコレート閾値は表 2-2 より $p = 0.6$ 付近であることが分かっている。つまり、おばちゃんが上下左右に動かないと仮定すれば、上下左右の 2.4 人に噂を伝えると噂は無限に拡散することになる。人の噂も 75 日というが、確証のない話を流布するのは 2 人までにしておくとよいのかもしれない。他にも面白いパーコレーション理論の応用が Web 上には散見されたので調べてみるとより理解が進むと思われる。

さて、ここまで見てきたパーコレーションは、本論文の題材でもある導電体とポリマーの混合物であるポリマーPTCでもみられる現象である[61-64]。また、ポリマーPTCのPTC特性は、パーコレート閾値付近で発生する現象[65, 66]であり、パーコレート閾値は採用した材料に依存する。そこで、ポリマーPTCの実験ではまず、パーコレート閾値を実験から算出するのが一般的である。

第3章 実験

本章では行った今回実験について述べる。その際、まずポリマーとポリマーPTCの作製方法を、次に電気特性の測定結果を、最後に物性の計測結果を述べる。本章では、各項の最後に【考察】という項目を加え、実験結果について考察することにする。

3.1 ポリマーの作製

本節ではポリマーの作製について述べる。そこでまず、今回用いた材料について述べ、次に作製手順を述べる。そして最後に今回のポリマーの重合反応について反応論的に述べる。

3.1.1 材料

ここでは本研究で用いた材料の説明を行う。用いたのは、アクリル酸オクタデシル (Sigma-Aldrich®)、アクリル酸ブチル (Sigma-Aldrich®)、テトラヒドロフラン (和光純薬工業株式会社)、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (Sigma-Aldrich®) である。図 3-1 にアクリル酸オクタデシル、アクリル酸ブチル、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンの構造式を示す。

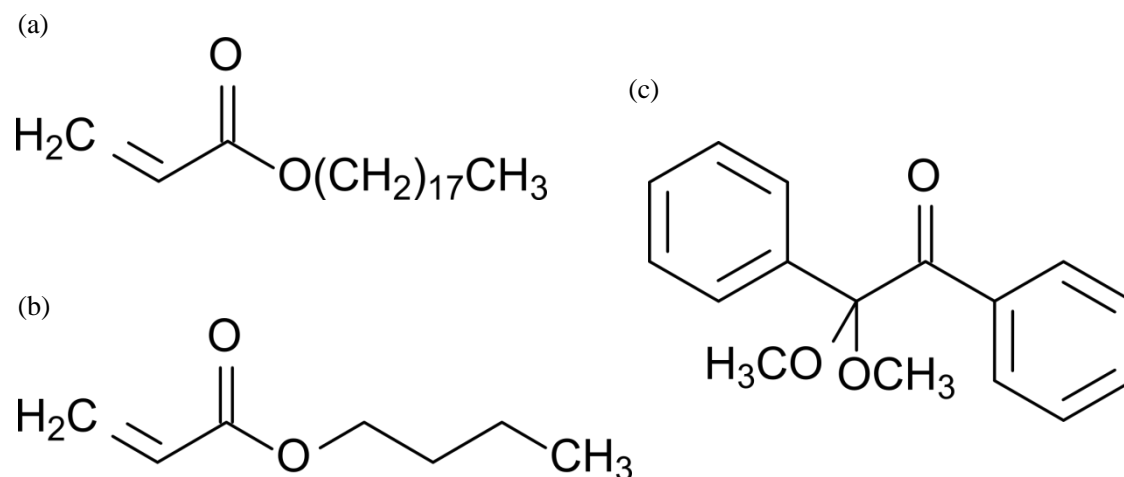


図 3-1 ポリマーの作製に用いた材料の構造式. (a)アクリル酸オクタデシルの構造式. (b)アクリル酸ブチルの構造式. (c)重合開始剤 (2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン) の構造式.

第3章 実験

アクリル酸オクタデシルは常温・大気圧下で固体の物質であり、分子量は324.54、融点は32-34 °Cである。アクリル酸ブチルは常温・大気圧下で液体の物質であり、分子量は128.17である。図 3-1 に示した3つの化合物を混合し、紫外線で架橋することでポリマーを作製した。今回これらのモノマーを材料として選択したのは、ポリマーにした際に体温付近に融点を持ち、モノマーの混合比によってポリマーの融点を簡単に制御できるからである。

3.1.2 作製手順

次にポリマーの作成手順について詳細に説明する。作製手順は以下に示す通りである。なお、以下に示す wt% は、作製したいポリマーの重量に対する比率である。分かりやすいよう、重量比の例を以下の表 3-1 に示す。

● ポリマーの作製手順

1. 重合開始剤として、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン を 0.01wt% 量り取り、スクリュー管に入れる。
 2. アクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルをそれぞれ量り取り、スクリュー管に加える。
 3. 溶媒として、テトラヒドロフランを 25wt% 量り取り、スクリュー管に加える。
 4. スクリュー管に回転子を加え、固体のアクリル酸オクタデシルが全て溶けるまでスターラーで攪拌する。
 5. 片面にフッ素ポリマーをコートしたガラス板を 2 枚用意する。
 6. 5 で用意した 2 枚のガラス板を、フッ素ポリマーコート側を向かい合わせ、端に別のガラス板を挟んでクリップで固定する。
 7. 溶かした試料をマイクロピペットですくい取り、ガラス板の隙間に流し込む (図 3-2(a)) 。
 8. UV 露光機 (UVL-28 EL Series UV Lamp) を用いて紫外線を 1 時間照射する (図 3-2(b)) 。
 9. ガラス板を傾けてポリマーが硬化しているのを確認し、スペーサーとして端に挟んだガラス板を抜き取り、2 枚のガラス板を剥がす (図 3-2(c)) 。
 10. ドラフト内で 24 時間放置し、溶媒を揮発させる (デシケーターに入れても良い) 。
 11. カミソリを用いて固体化したポリマーを剥がす (図 3-2(d)) 。
- ポリマーが柔らかく、剥がしづらい場合は一度冷却し、ポリマーを硬くすることで剥がしやすくなる。

第3章 実験

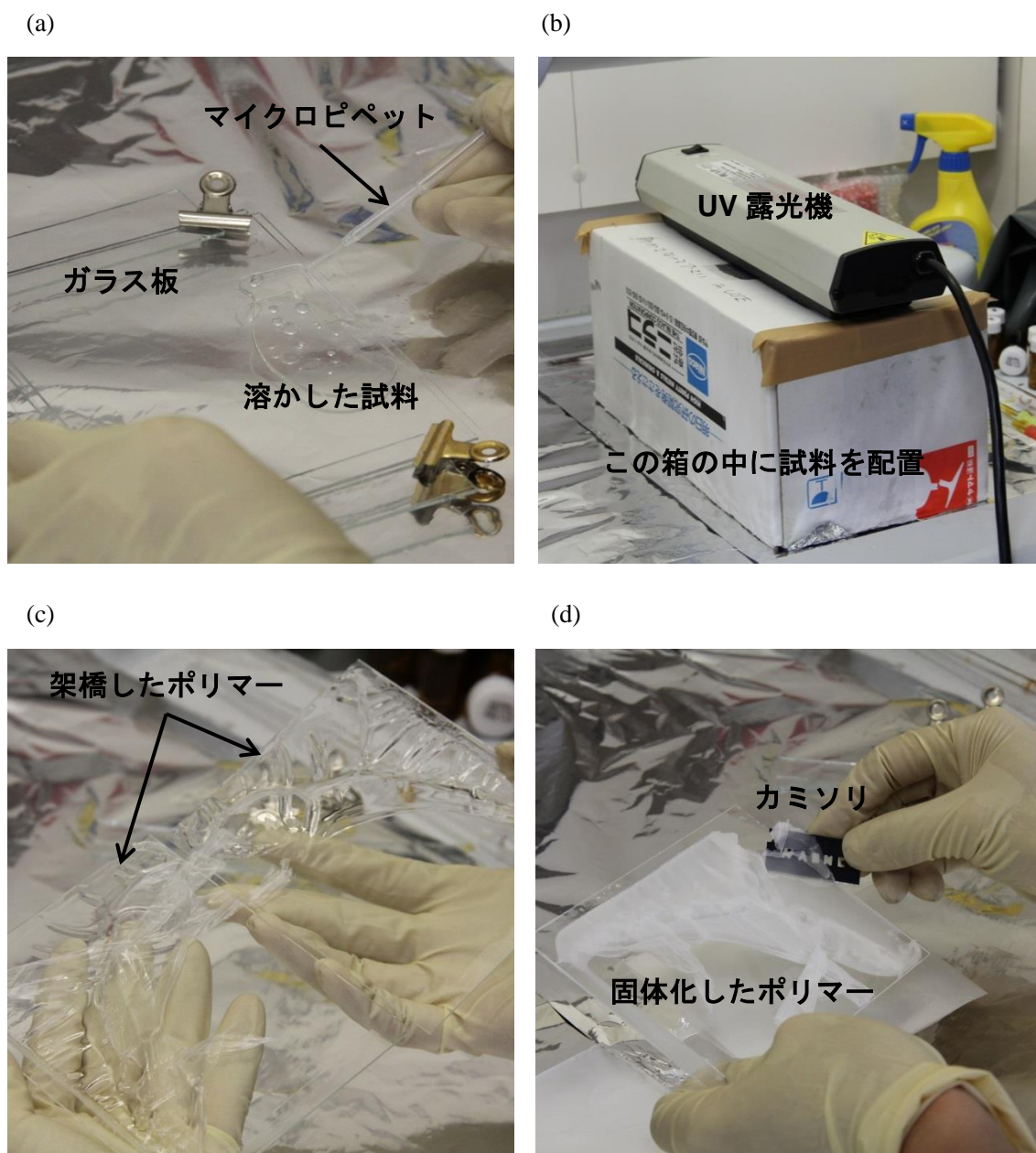


図 3-2 ポリマーの作製手順. (a)溶かした試料を、スペーサーを挟んだガラス板の隙間に流し込む様子. (b)UV 露光機で紫外線を照射する様子. (c)ガラス板を剥離する様子. (d)デシケーターで乾燥後、カミソリを用いてポリマーをガラス板から剥離する様子.

第3章 実験

表 3-1 ポリマーを 5 g 作製する際の重合開始剤，モノマー，溶媒の重量の例

アクリル酸オクタデシル：アクリル酸ブチル	90wt%：10wt%	75wt%：25wt%
2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン	0.05 g	0.05 g
アクリル酸オクタデシル	4.5 g	3.75 g
アクリル酸ブチル	0.5 g	1.25 g
テトラヒドロフラン	1.25 g	1.25 g

以上の手順により，図 3-3 に示す，常温で固体の白いポリマーを得ることができる．このポリマーは基本的には常温で固体であるが，アクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルの混合比によっては 30°C 程度である程度溶けてしまい，非常に粘性の高い液体となる（特に夏場などはそうなりやすい）．よって，保管は冷蔵庫にて行うようにする必要がある．



図 3-3 作製したポリマー

3.1.3 重合反応

本項では，本研究で用いたポリマーの重合反応について詳細に説明する．今回用いた重合反応は，ビニル基の重合反応である．ビニル基とは，図 3-4 に示す炭素間二重結合を有する基であり， α 位（図 3-4 の X が付加している位置）に付加する基によってカチオン重合，アニオン重合，ラジカル重合など，様々に重合する[36]．

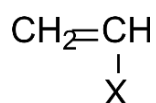


図 3-4 ビニル基の構造．X に様々な基が付加することで様々なモノマーとして振る舞う．

第3章 実験

例えば付加されたのが H であればラジカル重合し、エチレンをモノマーとしたポリエチレンが生成する[67].

今回用いた材料は図 3-1 に示した通りであり、これらの材料はラジカル重合することが知られている[68]. そこで、まずラジカル重合について簡単に説明し、その後本研究で用いた材料のラジカル重合について説明する. ラジカル重合反応とは図 3-5 のように進む反応のことである.

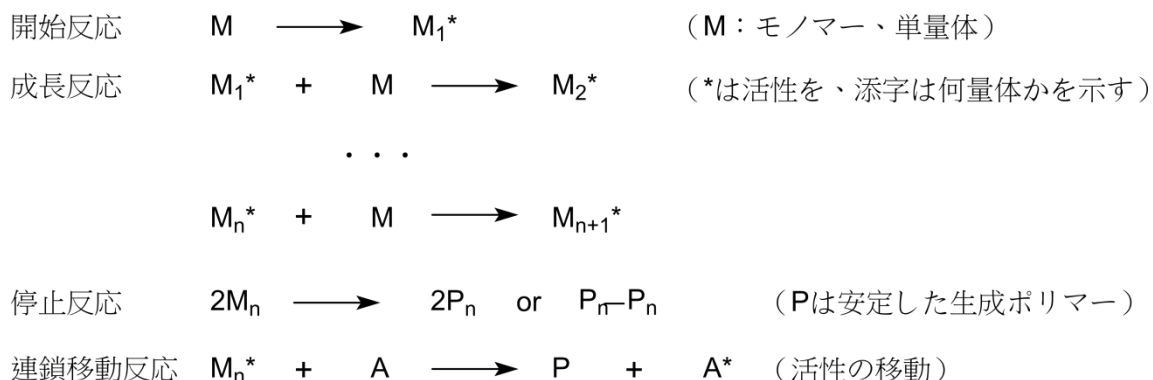


図 3-5 ラジカル重合反応の模式図[69].

まず、何らかの方法で生成されたラジカル（開始反応）によってモノマーが攻撃を受けて結合する. 結合したものは全体として不対電子を一つ有しており、ラジカルとして振る舞う. そしてこのラジカルがまた別のモノマーを攻撃する. この反応を繰り返すことでポリマーが生成する（成長反応）. 最後に停止反応が起きて重合が終了する.

次に、今回用いた材料における重合過程を説明する. なお、ここでは開始・停止反応には言及せずに、ポリマーの成長過程を特に説明する. 図 3-6 に示したのはアクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルのラジカル重合反応の過程である. 図 3-6 のように、まず何らかの反応によって生じたラジカルが、アクリル酸オクタデシルまたはアクリル酸ブチルを攻撃、結合する. これによって新たなラジカルを生成する. このラジカルが別のモノマーへの攻撃を加えるという反応を繰り返し、それぞれのモノマー2種類の構造単位が不規則に現れるポリマーが得られる（図 3-6）. もちろんラジカルによる α 位への攻撃も考えられるが、今回は簡単のために β 位のみを考えた.

第3章 実験

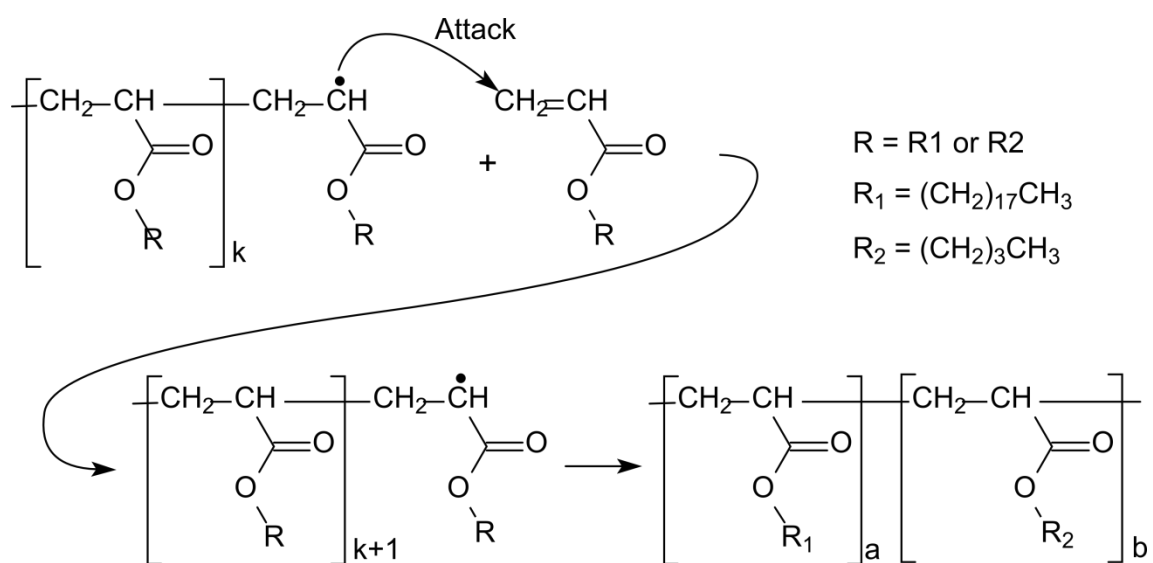


図 3-6 今回用いた材料における重合過程.

第3章 実験

3.2 ポリマーPTCの作製

本節ではポリマーPTCの作製方法について、装置、材料、作製手順の順に説明する。

3.2.1 装置

ポリマーPTCの作製には以下の装置を用いた。それぞれについて特徴を簡単に説明する。

● PTCの作製に用いた装置

1. ホットスターラー CHS-250(アズワン株式会社)
2. ハイパワースターラー HPS-100T(アズワン株式会社)
3. 自転・公転真空ミキサー あわとり練太郎 ARV-310(THINKY)
4. 加熱圧着装置 1 kN ねじヒータープレス N4018-1K-50-200(NPa システム株式会社)

ヒーターにはホットスターラー CHS-250を用いた。このヒーターにはスターラー機能が付いているが、磁力が弱く、今回作製したような粘度の高いポリマーを混ぜることができない。そこで、スターラーとしてハイパワースターラー HPS-100T(アズワン株式会社)を用いた。

さらに均一に攪拌・脱泡を行うために、あわとり練太郎(図 3-7(a))を用いた。あわとり練太郎は攪拌と脱泡を同時に行うことのできる装置で、特に粘性の高い物質を短時間で均一に混ぜることができるという特徴がある。攪拌の原理は、材料を入れたサンプルケースを自転、公転させることで攪拌を行うというものである。これによってある程度の脱泡も可能である。今回用いたあわとり練太郎は攪拌時の自転・公転による脱泡だけでなく、同時に真空引きも行うことでより確実に脱泡を行うことができる。

ポリマーPTCの成形(フィルム化)には、加熱圧着装置 1 kN ねじヒータープレス N4018-1K-50-200(NPa システム株式会社)を用いた。ねじヒータープレスは、熱を加えながら圧着できる機器で、これを用いることでペースト状のポリマーPTCを厚さの均一なフィルムに成形することができる。

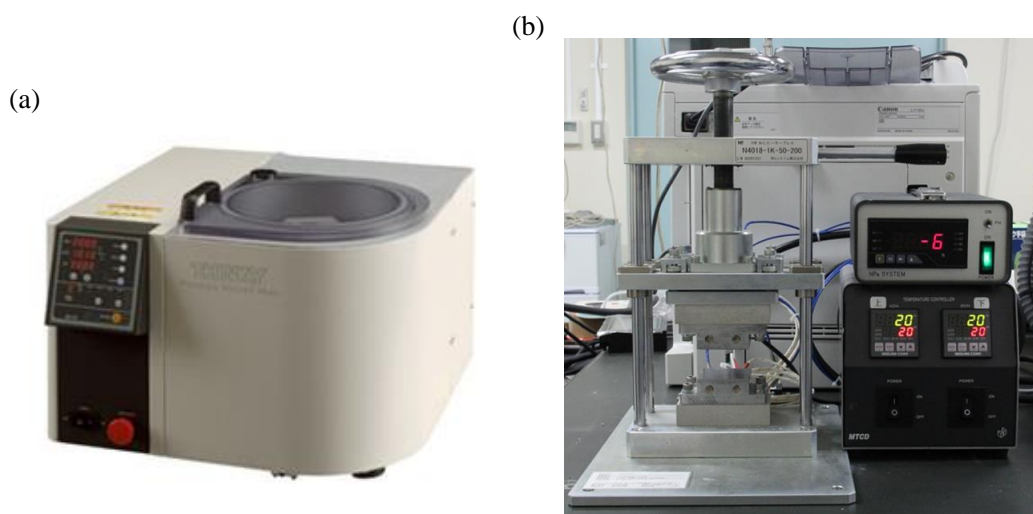


図 3-7 ポリマーPTC の作製に用いた装置の写真. (a)自転・公転真空ミキサー あわとり練太郎 ARV-310(THINKY). (b)加熱圧着装置 1 kN ねじヒータープレス N4018-1K-50-200(NPa システム株式会社).

3.2.2 材料

本項ではポリマーPTC の作製に用いた材料について述べる. ポリマーPTC の作製には前節ポリマーの作製で作製したポリマーと, グラファイトを用いた. グラファイトはフルウチ化学株式会社のものを用いた (図 3-8) . このグラファイトの形状はランダムであり, 粒径は数 μm (2~3 μm) である.



図 3-8 フィラーとして用いたグラファイト.

第3章 実験

3.2.3 作製手順

ポリマーPTCの作製手順を、詳細に説明する。

● ポリマーPTCの作製手順

1. 3.1 ポリマーの作製で作製したポリマーとグラファイトをスナップカップに量り取り、回転子を加えてヒーターで熱しながらポリマーを溶かす。
2. 試料が、粘性の高い液状になったら、ハイパワースターラーで混ぜる。
3. ヒーターで熱し、ハイパワースターラーで攪拌するという手順を、グラファイトの粉末がなくなるまで繰り返す。（今回作製した試料は粘性が高くハイパワースターラーでなければ攪拌できない。しかしハイパワースターラーだけでは熱が加えられないため試料が凝固してしまう。そこで、ハイパワースターラーで攪拌するという手順と、ヒーターで熱するという手順を繰り返す必要があった。）
4. グラファイトの粉末が残っていないことを確認し、あわとり練太郎で2000 rpm・30 kPa・5 minで攪拌・脱泡する。
5. あわとり練太郎から取り出し、再びヒーターで熱し、ハイパワースターラーで攪拌する。
6. 4, 5の手順を数回（最低でも3回）繰り返す。（あわとり練太郎で攪拌・脱泡する際、試料が冷えて固まるため長時間の攪拌・脱泡は不可能である。そこで、短時間あわとり練太郎で攪拌・脱泡し、一度熱を加えて試料を溶かし、ハイパワーマグネティックスターラーで攪拌し、再度あわとり練太郎で攪拌・脱泡するという操作を繰り返す必要があった。）

ここまでの手順で、図 3-9 に示すポリマーPTCペーストを得ることができる。



図 3-9 ポリマーPTCペースト。

次に、このポリマーPTCペーストを成形する手順を述べる。

第3章 実験

7. 片面にフッ素ポリマーをコートしたガラス板を2枚用意し、片方のガラス板のフッ素ポリマーコート面に試料を少量置く.
8. スペーサーとして125 μm のポリイミドフィルムを置き、もう一方のガラス板で試料を挟み、ねじヒータープレスを用いて融点付近の温度で10 Nで5分間熱圧着する.
9. 室温に冷却されるまで待ち(待ち時間の目安は3時間以上), ねじヒータープレスからガラス板を取り出す.
10. ポリマーPTCによって癒着しているガラス板同士をゆっくりと剥がす. すると, どちらかのガラス板にポリマーPTCが付着した状態となる.
11. ポリマーPTCが残った方に対し, カッターナイフをガラス板とポリマーPTCの間に滑りこませる. こうすることでポリマーPTCフィルムをガラス板から剥離する. (ポリマーの融点にもよるが, ポリマーPTCが固くカッターでは割れてしまうことがある. そのような時は適宜ヒーターで熱することで, 容易にカッターを滑りこませることができる.)

以上の手順を踏むことで, 図 3-10 に示す均一なポリマーPTCのフィルムを得ることができる.

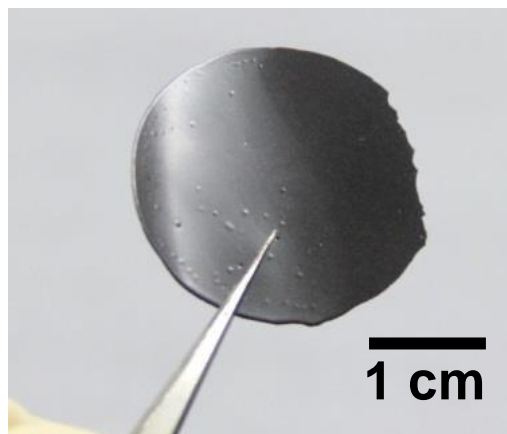


図 3-10 完成したポリマーPTCフィルム.

しかし, このままでは電気測定が困難であるので, 電気測定のためのサンプル作製手順を続けて説明する.

12. シャドーマスクを用いて75 μm ポリイミドフィルム上にAuを蒸着し, 図 3-11 に示すような電極を作製する.

第3章 実験

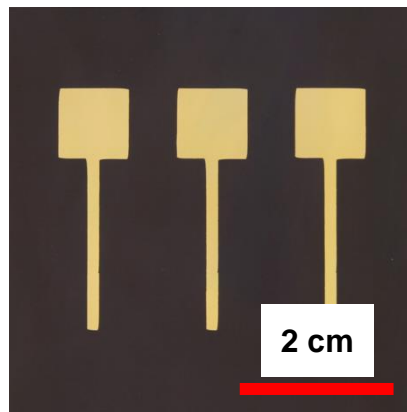


図 3-11 ポリマーPTC の電気測定用の電極.

13. ポリマーPTC を小さく切り分け，電極の細い部分の先端に配置する（図 3-12(a)）．
 14. ポリマーPTC 片の近くにスペーサーを配置し（図 3-12(b)），用意したもう一つの電極で電極が垂直に交差するようにポリマーPTC を挟む（図 3-12(c)）．
 15. ねじヒータープレスを用いてポリマーの融点付近の温度で，10 N で 5 分間熱圧着する．
 16. 室温に冷却するまで待ち，ねじヒータープレスから取り出す．
- 12 以降の手順を踏むことで，電極を配線したポリマーPTC を作製することができる（図 3-12）．これを測定器に接続することで電気特性を測定することが出来る．

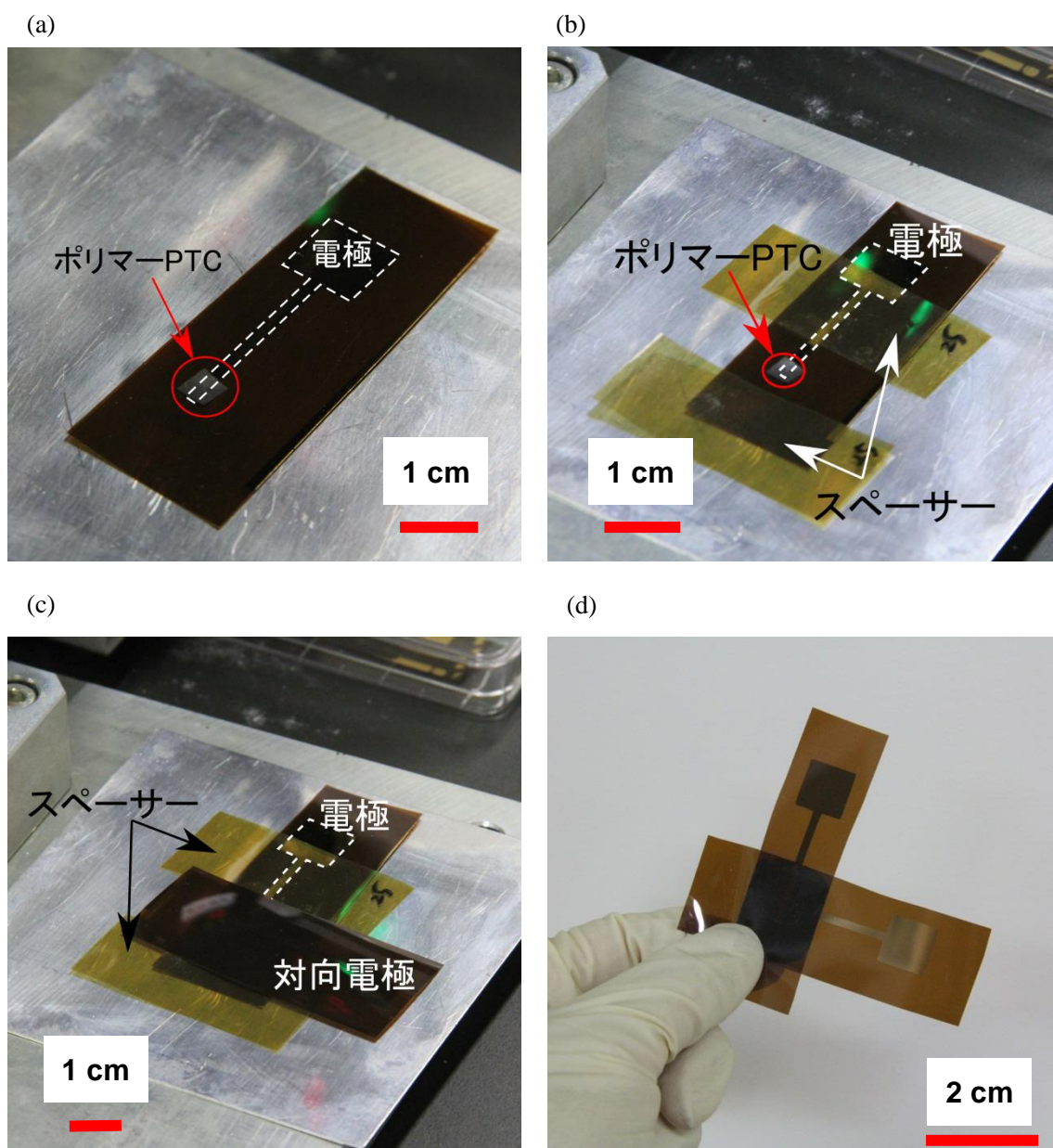


図 3-12 測定可能なポリマー-PTC の作製手順. (a)ポリマー-PTC 片を電極に配置. (b)スペースャを配置. (c)対向電極を垂直に配置. (d)熱圧着によって得られた測定可能なポリマー-PTC.

3.3 電気特性

本節では電気特性の測定装置，方法を述べ，その測定結果を述べる。

3.3.1 装置

本項では電気測定に用いた装置について説明する。本研究で電気測定に用いたのは以下の機器である。これらの機器を用いることで，自動で測定を行う系を建てることができる。

- 測定に用いた機器

1. ホットプレート(NINOS) ND-1 (アズワン株式会社)
2. 半導体デバイス・アナライザー Agilent B1500A(Agilent Technologies)

1に示したホットプレートは8ステップまでであれば，プログラムによる温度制御が可能である。また，RS-232CインターフェースによってPCと接続することで，時刻と温度のデータを記録することができる。2の半導体パラメータアナライザーは，抵抗値の測定に用いた。一般的に抵抗の測定に用いられるのはデジタルマルチメーターである。本研究室でもデジタルマルチメーター (Agilent 34410A) を所有しているが，今回の測定には使用しなかった。これは Agilent 34410A の入力抵抗が $10\text{ M}\Omega$ とポリマーPTCの抵抗に比べて小さく，抵抗測定には不十分だったからである。以下に，デジタルマルチメーターの入力抵抗が小さいとポリマーPTCの電気抵抗が測定できない理由について簡単に説明する。

デジタルマルチメーターの内部構造は一般的に以下の図 3-13 の DMM ブロックのようになっている[70, 71].

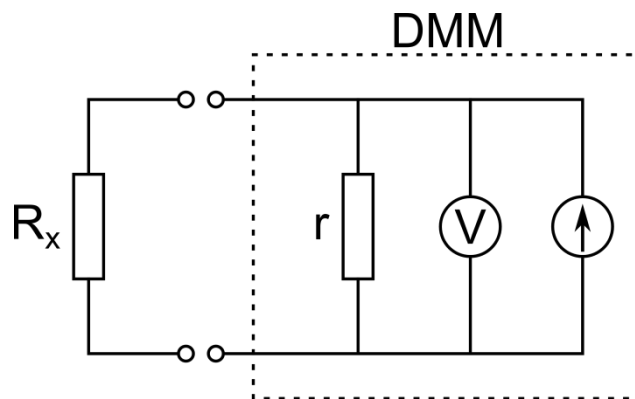


図 3-13 一般的なデジタルマルチメーターの内部構造と抵抗測定のための接続図。 R_x は測定対象の抵抗， V は理想的な電圧計， r はデジタルマルチメーターの入力抵抗（内部抵抗）である。

第3章 実験

デジタルマルチメーターで抵抗を測定する原理は、測定対象に一定電流を流して測定物の両端電圧を測定するというものである。ここで、図 3-13 の構造のデジタルマルチメーターに抵抗が接続されたときを考える。このとき、理想的な入力抵抗 ($r = \infty$) であれば電流は全て測定対象の抵抗に流れこむが、実際にはデジタルマルチメーターの入力抵抗にも電流が流れこむ。理想状態 ($r = \infty$) のときの測定対象の抵抗の両端電圧を V_{im} 、現実の両端電圧を V_{re} とすると、 V_{re} は V_{im} を用いて

$$V_{re} = \frac{R_x}{R_x + r} V_{im} \quad (\text{式.1}).$$

と表される[72]。つまり $r \gg R_x$ であれば $V_{re} = V_{im}$ となるが、そうでない場合（測定対象の抵抗が内部抵抗と同程度かそれより大きい時）は現実の電圧 V_{re} が小さくなり、正確な測定を行うことができない[73, 74]。本研究の場合を考えると、ポリマーPTCの抵抗変化は電極面積や構造にもよるが、数百 Ω から数百 $M\Omega$ である。入力抵抗が 10 $M\Omega$ であるとする、室温付近では $r \gg R_x$ が成立するが、温度が高い時には $r \gg R_x$ が成立せず、正確に抵抗値を測定することができない。

以上の理由から、ポリマーPTCの電気抵抗の測定にはデジタルマルチメーターを用いることは避けた。そこで、今回の実験では電気測定に半導体パラメータアナライザーを用いた。半導体パラメータアナライザーは設定電圧を印加した時の微小電流を測定することが可能（測定可能最低電流 0.1 fA）な装置である。さらに、半導体パラメータアナライザー B1500A は繰り返し測定が可能であり、実験を効率的に進めるための測定系の自動化にも都合が良かった。

3.3.2 測定・データ処理の手順

ここでは、ポリマーPTCの測定手順を詳細に説明する。

測定手順

1. ホットプレート、半導体パラメータアナライザーが PC と接続されていることを確認する。
2. 作製したポリマーPTCをホットプレートの中心にポリイミドテープで固定し、半導体パラメータアナライザーと接続する（図 3-14(a)）。
3. PC でホットプレート温度のログ収集を開始する。
4. PC で Desktop Easy Expert を起動し、測定を開始する。本研究では、-100 mV から 100 mV まで、5 mV 毎に 41 点の電流測定を行った。また、Hold Time（スタート値の印

第3章 実験

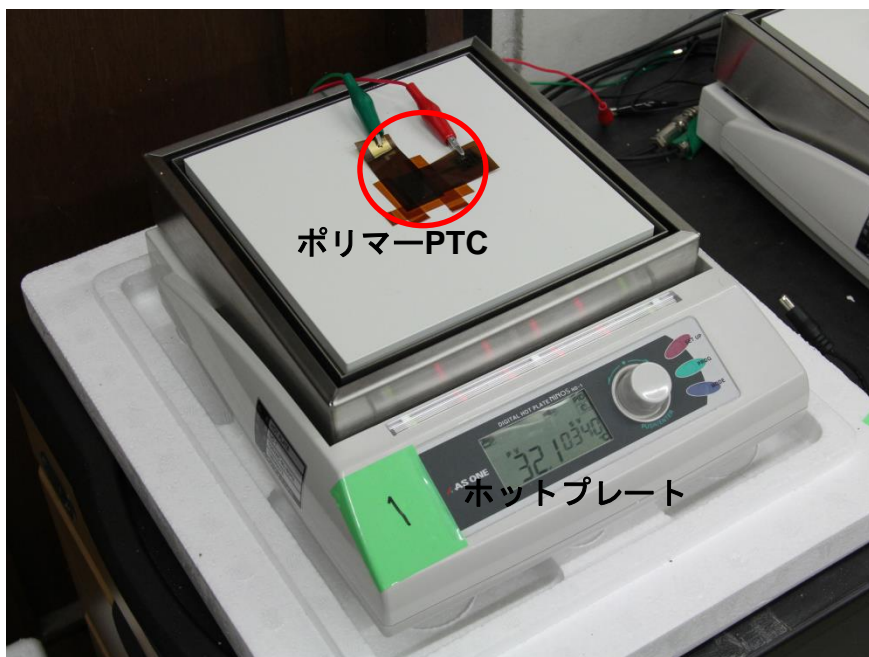
加開始からディレイ時間の開始までの時間. ディレイ時間が 0 s の時は, 測定開始までの時間.) を 30 s, **Delay Time** (ホールド時間の終了点から測定開始までの時間. または出力値をステップ・アップしたタイミングから測定開始までの時間.) を 0 s とした.

5. ホットプレートの温度上昇プログラムを開始する. プログラムは 1°C/min で温度上昇, 目標温度で 10 min 保持するプログラムを採用した (図 3-14(b)).
6. 温度上昇プログラムが停止したら, **Desktop Easy Expert** の測定を停止する. 既に停止している場合はこの手順を飛ばして次の手順に進む.
7. PC でのホットプレート温度のログ収集プログラムを停止し, データを保存する.

以上の手順を踏むことで, ホットプレート温度のログ, 電流電圧特性のファイル群が得られる. また, 測定時間はホットプレート温度のログの方が早く開始されているファイルとなっているはずである. このファイルから電流電圧特性の測定開始時間までの余分なデータを間引き, 両者を専用の Excel マクロ (第9章付録) で適切に処理することで, 容易に温度と電気抵抗の関係を得ることができるようになる.

第3章 実験

(a)



(b)

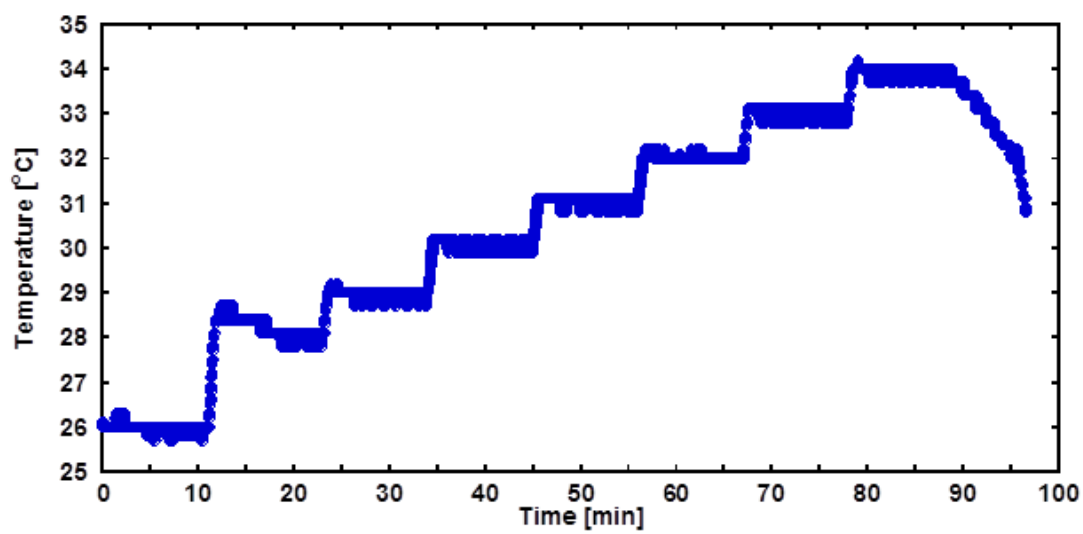


図 3-14 測定の様子とホットプレートの温度変化. (a)測定の様子. (b)ホットプレートの温度変化.

第3章 実験

3.3.3 グラファイトのパーコレート閾値

本項では、今回用いたポリマーとグラファイトの系におけるグラファイトのパーコレート閾値を測定によって求めた。実験はグラファイトの比率を変化させたサンプルを用意し、室温における抵抗率を測定することで行った。グラファイトの比率は 1wt%, 5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt%, 25wt%, 30wt% の 7 種類とした。まずはこれらのサンプルの表面を KEYENCE 製のレーザー顕微鏡 VK-9710 を用いて観察した。図 3-15 にその結果を示す。

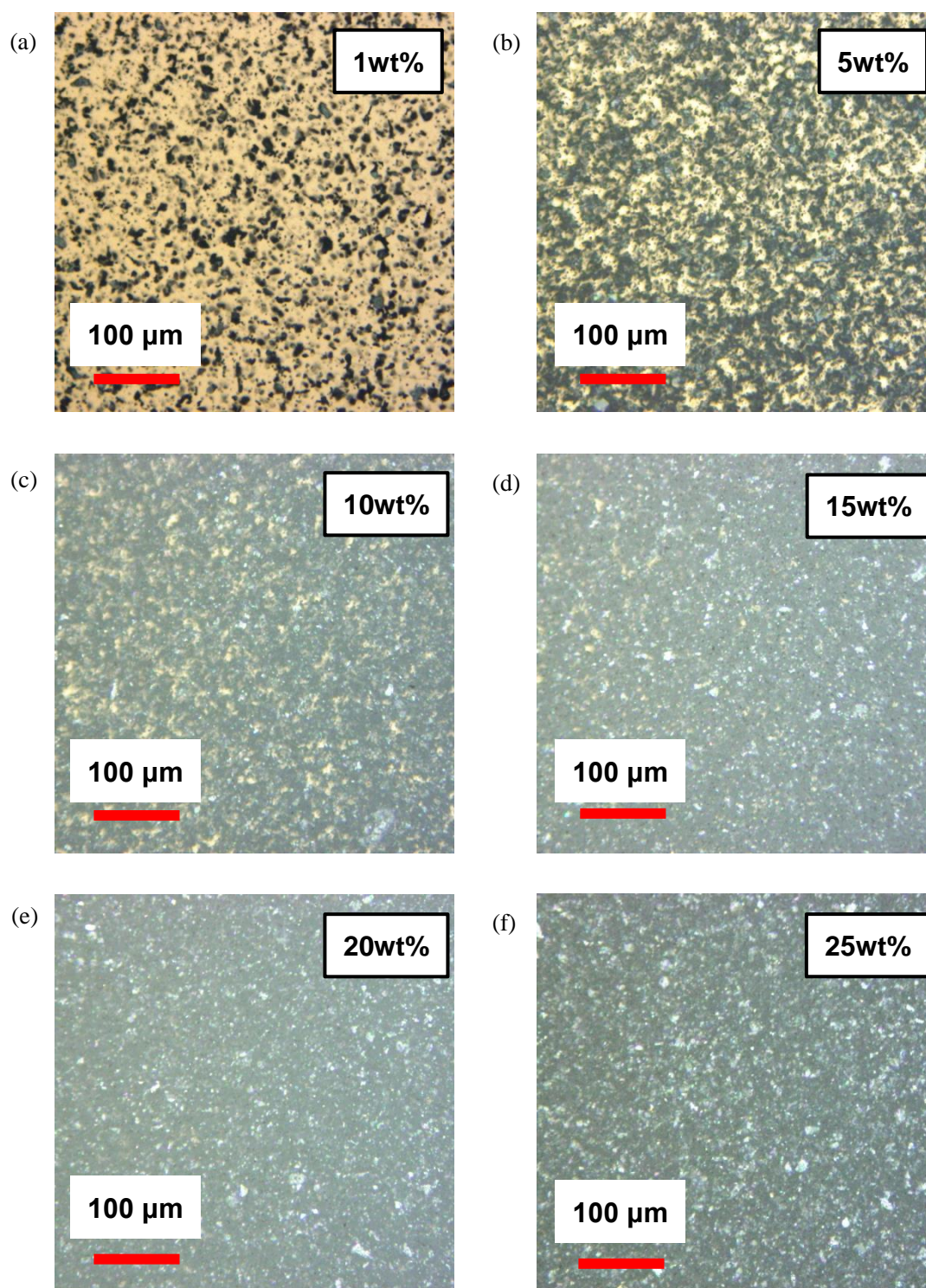


図 3-15 グラファイトの比率を変化させた時のポリマーPTC の表面画像. (a)1wt%. (b)5wt%. (c)10wt%. (d)15wt%. (e)20wt%. (f)25wt%.

第3章 実験

図 3-15 をみると、どの濃度においてもポリマーとグラファイトが均一に混合できていることが分かる。また、1～10wt%まではグラファイトのない隙間が存在することも分かる。一方で 20wt%以降では目立った変化は見られない。次にこれらの室温における抵抗率を測定した。図 3-16 はその結果である。

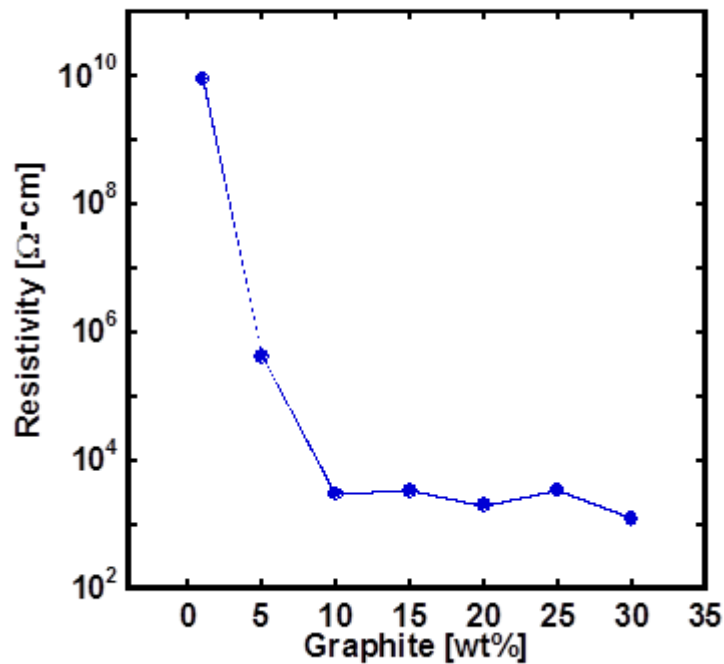


図 3-16 グラファイトの比率と室温における抵抗率。

図 3-16 の結果を見ると、グラファイトの比率が 10%付近で抵抗率が急激に低下している（パーコレートしている）ことが分かる。つまり、今回用いた系のパーコレート閾値は 10wt%であるということである。一方でそれ以上グラファイトの比率を多くしても抵抗率が低下することはないことも分かる。

グラファイトの濃度が 30wt%より大きくなると、ポリマーPTCペーストの粘性が著しく高くなり、サンプルの準備が困難である。一方でポリマーPTCにおいてはフィラーの混合比が大きいほうが良い特性が出るという報告がある[75]。そこで本項以降の実験では特に断らない限り、グラファイトの比率は 25wt%とすることにする。

【考察】

パーコレート閾値 10wt%以上で、グラファイトがパーコレートしたと考えられる。

3.3.4 薄膜化

2.3 ポリマーPTCの先行研究でも述べたように、ポリマーPTCの薄膜化に関する研究はあまり報告されていない。一方でフレキシビリティを上げるために、薄膜化は重要な方法として研究されてきた[23, 28, 56, 57]。そこで、本節ではポリマーPTCをどこまで薄膜化できるのか、最薄の時にもPTC特性を示すのかを調べる。

ポリマーPTCの作製時に用いるスペーサーの厚さを変化させた時の室温における抵抗率を図3-17に示す。スペーサーに用いたのは、25 μm 、50 μm 、75 μm 、125 μm のポリイミドフィルムで、250 μm のスペーサーは125 μm のフィルムを二枚重ねることで実現した。

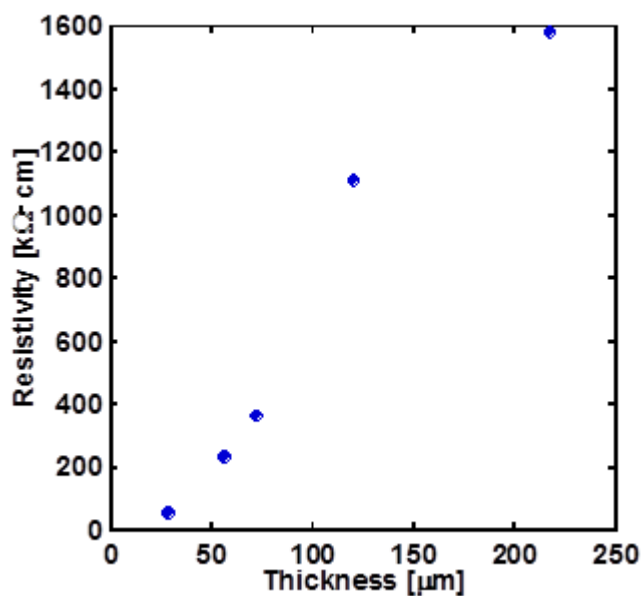


図 3-17 ポリマーPTCの厚さを変化させた時の室温における抵抗率。

図3-17をみると、抵抗率が厚さに比例して小さくなっていることが分かる。また、これ以上の薄膜化は、膜厚の制御が難しく、膜厚がばらついてしまうため困難であった。次に、図3-18に25 μm 厚のポリマーPTCの特性を示す。

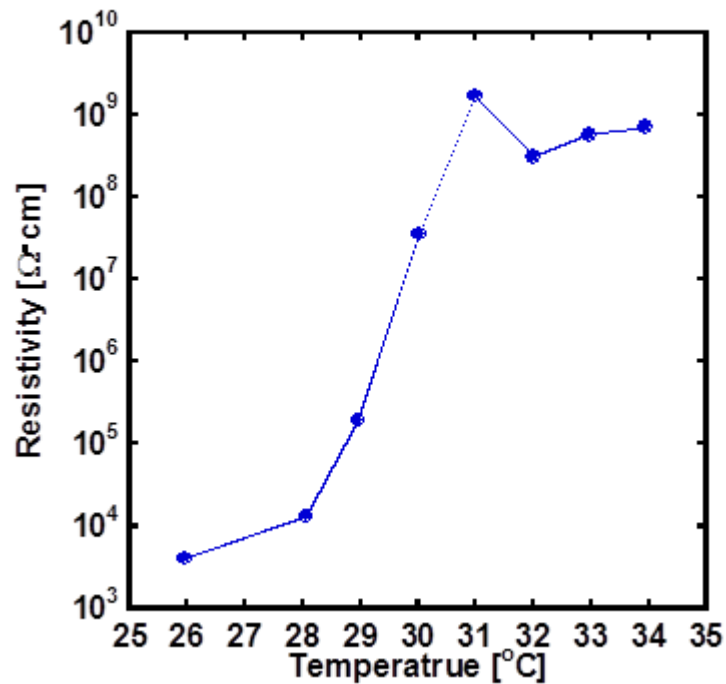


図 3-18 25 μm 厚のポリマーPTC の特性.

図 3-18 をみると、厚さが 25 μm のときでも抵抗比が約 10^6 と、良好な PTC 特性を示していることが分かる。以上の結果から、ポリマーPTC の 25 μm までの薄膜化に成功したといえる。よって、以下では特に断りがない限りポリマーPTC の厚さは 25 μm とする。

【考察】

25 μm 以上の薄膜化が困難であったのは、フィラーが凝集して巨大化したためだと考えられる。しかし、25 μm という薄膜でも PTC 特性を示すのは、ポリマーの体積膨張がフィラー同士の接続を弱めるには十分であるからだと考えることができる。

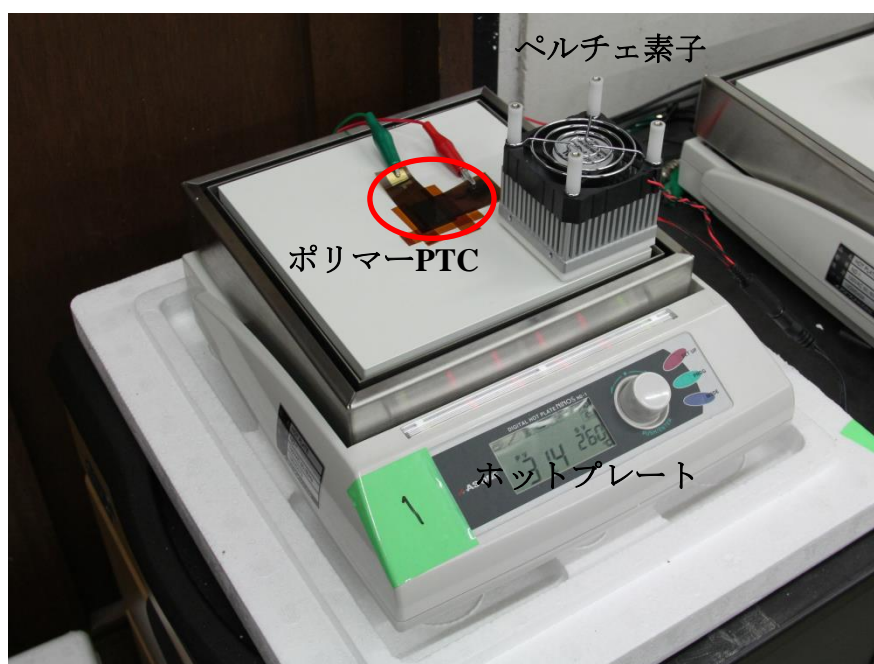
3.3.5 繰り返し再現性

2.3.2 再現性向上のための研究で前述したが、繰り返し再現性はポリマーPTC の依然として残っている問題点である。そこで、本研究で作製したポリマーPTC の繰り返し再現性を測定した。測定は 1 回目、2 回目、5 回目、10 回目に行い、10 回目以降は 10 回置きに行った。測定時以外の繰り返し加熱冷却は別のホットプレートで行い、その温度制御は 15 分かけて 26°C まで昇温・冷却、20 分間保持、33°C まで 1°C/min で昇温、33°C で 5 分間保持、34°C

第3章 実験

まで $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温, 10分間保持というサイクルで行った. ここで, 測定を加速するために, ペルチェ素子を用いてホットプレートを冷却しながら加熱冷却を繰り返した. 図 3-19(a), (b)はそれぞれ繰り返し試験中の様子とホットプレートの温度変化である.

(a)



(b)

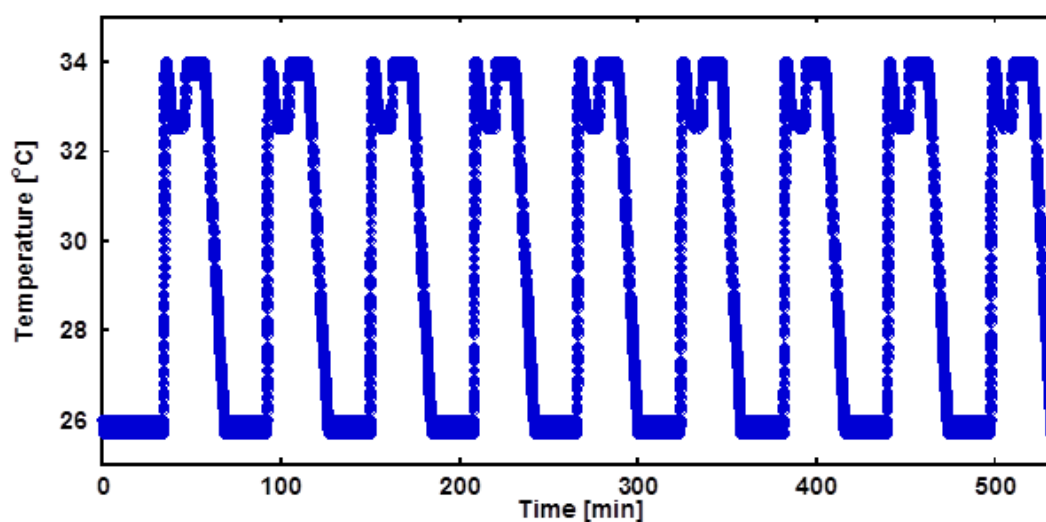


図 3-19 繰り返し再現性試験の様子とホットプレートの温度変化. (a)繰り返し試験中の様子.
(b)ホットプレートの温度変化..

第3章 実験

図 3-20 に今回作製したポリマーPTC の繰り返し再現性を示す。

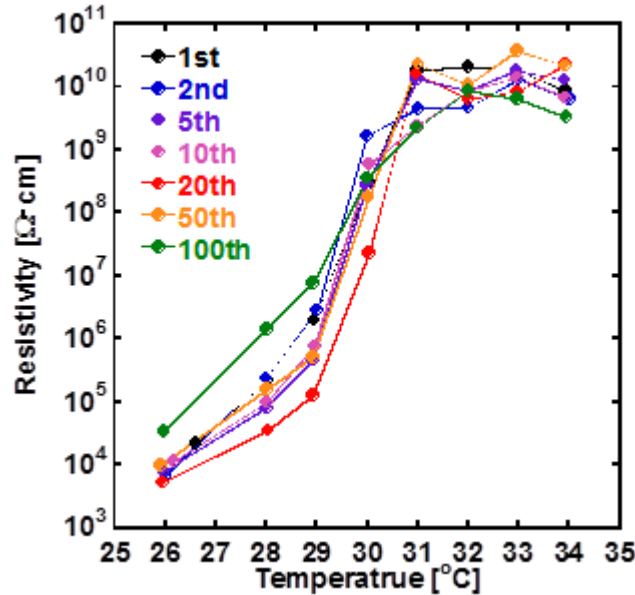


図 3-20 ポリマーPTC の繰り返し再現性.

図 3-20 から、100 回目において初期抵抗率の上昇や反応の急峻さに劣化が見られるもの、100 回という高い繰り返し再現性が得られたことが分かる。これは、現在報告されているポリマーPTC の再現性の最高性能[51]に並ぶものである。なお、この試験は現在も継続中である。

【考察】

このように高い繰り返し再現性が得られたのは、今回用いたポリマーの形状回復能力が優れているからであると考えられる。言い換えれば、形状記憶性を有している可能性が考えられる。実際にアクリル酸オクタデシルとアクリル酸メチルを用いたポリマーは架橋することで形状記憶性を帯びることが報告されている[76]。モノマーの架橋時にポリマー同士も架橋しているか、ポリマー同士に架橋と同等の固定作用が働いているとすれば、形状記憶効果が期待され、高い繰り返し再現性を説明することが出来る。より詳しい考察は第4章考察に譲る。

3.3.6 ポリマーPTC の反応温度制御

ここまでの実験では、ポリマーとして用いたのはアクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルの混合比がそれぞれ 75wt%、25wt% のものであり、このポリマーを用いて作製したポリマーPTC の反応温度は 30°C 付近である。これは本研究の目的である体温付近からは少し低い温度である。そこで、本研究で用いたポリマーの特徴である融点の制御性を利用し、ポリマーPTC の反応温度の制御を試みた。この実験ではまず、モノマーの混合比を変えたポリマーを作製し、それぞれのポリマーを用いてポリマーPTC を作製した。図 3-21 に示すのはそれぞれのポリマーPTC の特性である。なお、本実験でポリマーとして用いたのは、アクリル酸オクタデシルの比が、60wt%、70wt%、75wt%、80wt%、90wt% のものである。また、ポリマーとフィラーの混合比は全て、75wt% と 25wt% である。

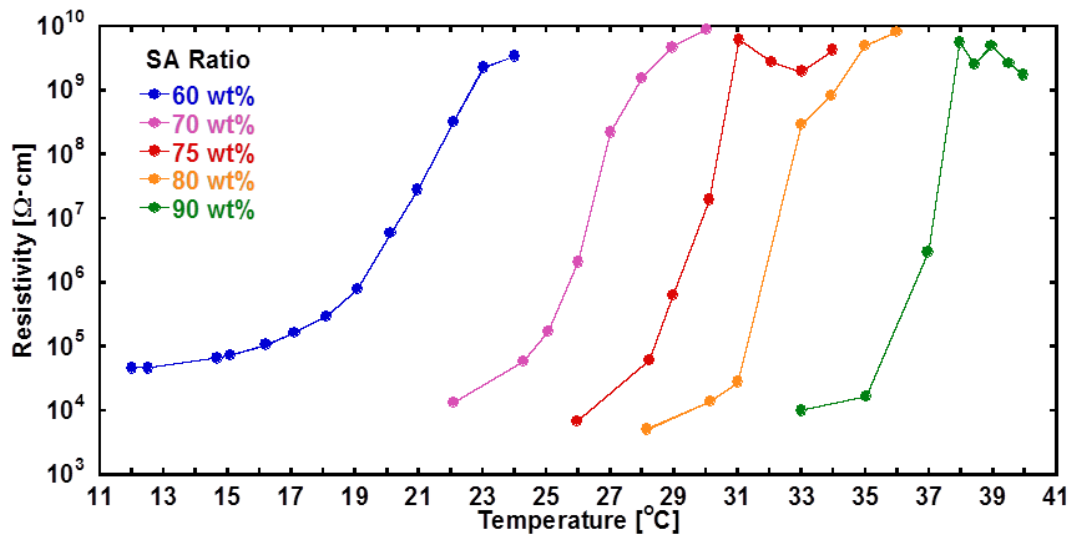


図 3-21 モノマーの混合比を変えて作製したポリマーを用いて作製したポリマーPTC の応答温度の変化。凡例の SA Ratio はアクリル酸オクタデシルの混合比を表している。

図 3-21 をみると、アクリル酸オクタデシルの混合比が高くなるにつれてポリマーPTC の反応温度が高くなっており、反応温度が制御できていることが分かる。この反応温度はアクリル酸オクタデシルの混合比にほぼ比例していることも見て取れる。また、反応温度の最も低いものと、最も高いものを比較すると、後者のほうがより急峻に抵抗率が変化していることも分かる。

第3章 実験

【考察】

ポリマーPTCの反応温度が、アクリル酸オクタデシルの混合比の増加とともに高くなっているのは、モノマーとして用いたアクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルでは前者のほうが、分子量が高いためと考えられる。分子量の高いモノマーを多く含んでいるため、ポリマーの平均分子量が高くなり、融点（つまり反応温度）が高くなったと考えられる。また、アクリル酸オクタデシルの混合比が大きいポリマーを用いたポリマーPTCの方が急峻に反応するのは、アクリル酸オクタデシルの方が、熱吸収率が高く、熱に敏感に構造を変化するということだと考えられる。つまり、アクリル酸オクタデシルの少ないポリマーの方が、多いポリマーよりも比熱容量が大きいということである。

3.3.7 印刷性

本項ではここまで作製・評価したポリマーPTCの印刷による作製を試みる。ポリマーPTCに印刷プロセスを適用して加工適性を向上するにあたって、電極構造を再考する必要がある。これは、今まで用いていた図 3-22(a)に示すサンドイッチ型の電極構造では、塗布した後に電極を圧着する過程が不可避となってしまう、せつかくの加工適性が失われてしまうからである。そこで、印刷プロセスによる作製の前に、図 3-22(b)に示す並列型の電極構造を用いてポリマーPTCを作製し、特性を評価した。用いた電極は電極幅が 5 mm、電極間距離が 1 mm の図 3-22(c)に示す構造である。

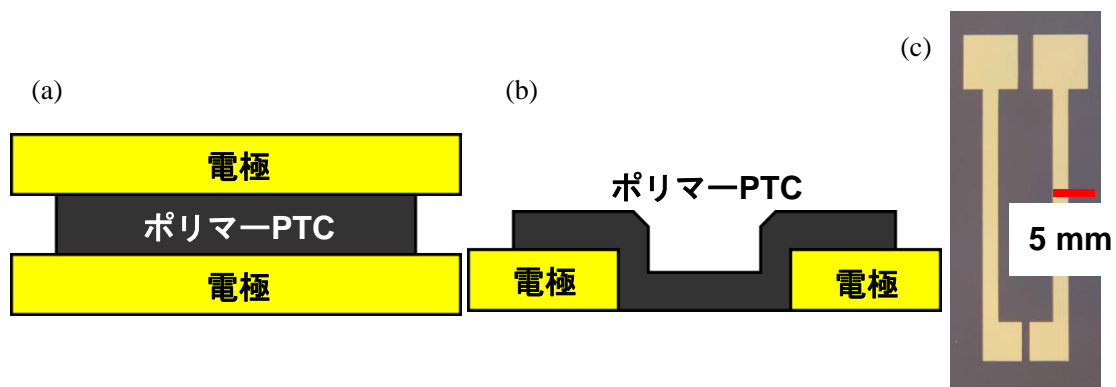


図 3-22 電極構造. (a)ここまでの実験で用いたサンドイッチ型構造. (b)今回用いる並列型構造. (c)実際に作製した電極.

図 3-22(c)に示した電極上に厚さ 25 μm で圧着したポリマーPTCの PTC 特性を示す。示したシート抵抗は以下の計算式で計算したものである。ここで、 R_s , R_r はそれぞれシート抵抗 [Ω/sq]、実際に測定した抵抗値である。

$$R_s = \frac{5 \text{ mm}}{1 \text{ mm}} R_r \quad (\text{式.2}).$$

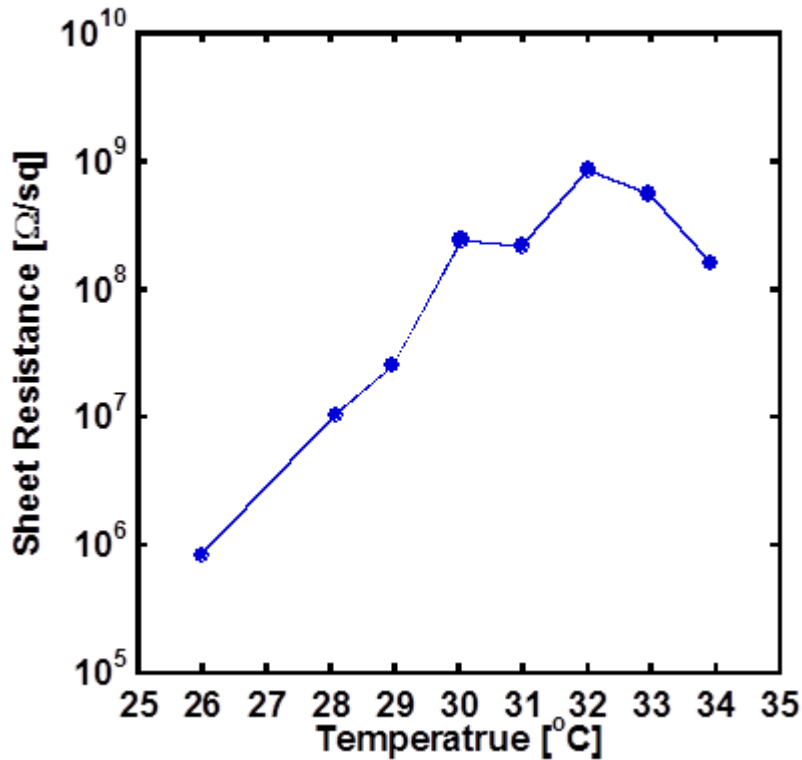


図 3-23 並列型電極構造を持つポリマーPTC のシート抵抗の温度依存性.

図 3-23 をみると、並列構造でも PTC 特性を示していることがわかる。また、抵抗比が 10^4 程度と、サンドイッチ型構造のそれよりも 2 桁小さいことも分かる。しかし、依然として 10^4 という高い抵抗比を示している。このことは、本研究で作製したポリマーPTC は、並列に作製された電極でも比較的大きな抵抗比を有しており、優れた加工性を有しているということを示している。

以上の準備実験で、並列型構造でも PTC 特性を示すことが分かった。そこで、次に印刷プロセスでポリマーPTC を作製し、特性を評価した。本研究で作製したポリマーPTC ペーストを印刷しようとする、粘性が高すぎて印刷できない。そこで、溶媒として 4-メチル-2-ペンタノン加え、適正な粘性とした。印刷プロセス用に用意した電極 (図 3-24 (a)) の上に、印刷用のメタルマスク (図 3-24 (b)) を重ね、溶媒で希釈した印刷用ポリマーPTC ペーストをスキージで印刷した。

第3章 実験

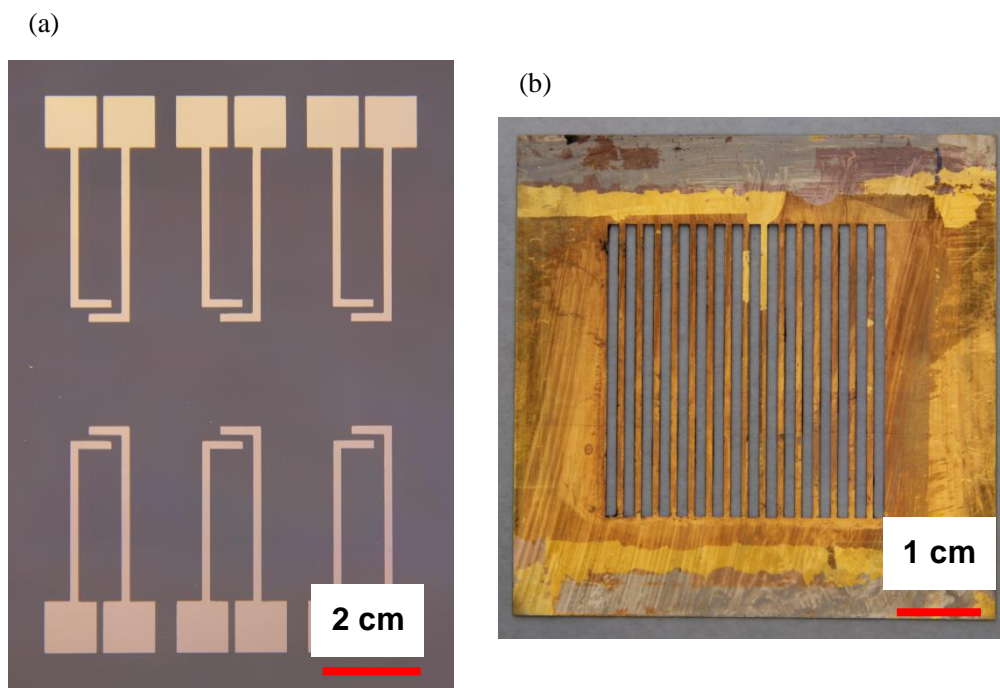


図 3-24 印刷プロセスに用いた電極とマスクパターン. (a)用いた電極. (b)印刷に用いたマスクパターン.

ここで、本実験でポリマーとして用いたのは、アクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルの比が 75wt%と 25wt%のものである。また、ポリマーとフィラーの比は、より初期抵抗を小さくするため、67 wt%と 33wt%とした。

印刷したポリマーPTCは乾燥のため、40°Cで2時間焼成した。完成したポリマーPTCの写真、圧着方法による表面とその表面レーザー顕微鏡による比較像、断面プロファイルを図 3-25に示す。図 3-25(a)をみると、比較的明瞭にパターンニングできていることが分かる。また、図 3-25(b)からは、ポリマーPTC表面が溶媒を加えていないものと比べて変化がないことが分かる。色が異なって見えるのは、レーザー顕微鏡による観察の際の光量の違いである。一方、図 3-25(c)の断面プロファイルから、ポリマーPTCのエッジ部分で垂れが観察された。また、ポリマーPTCの厚さが約 140 μm と比較的厚くなっていることも分かる。このことから、現段階ではマスクによるパターンニングが不十分であると言える。

第3章 実験

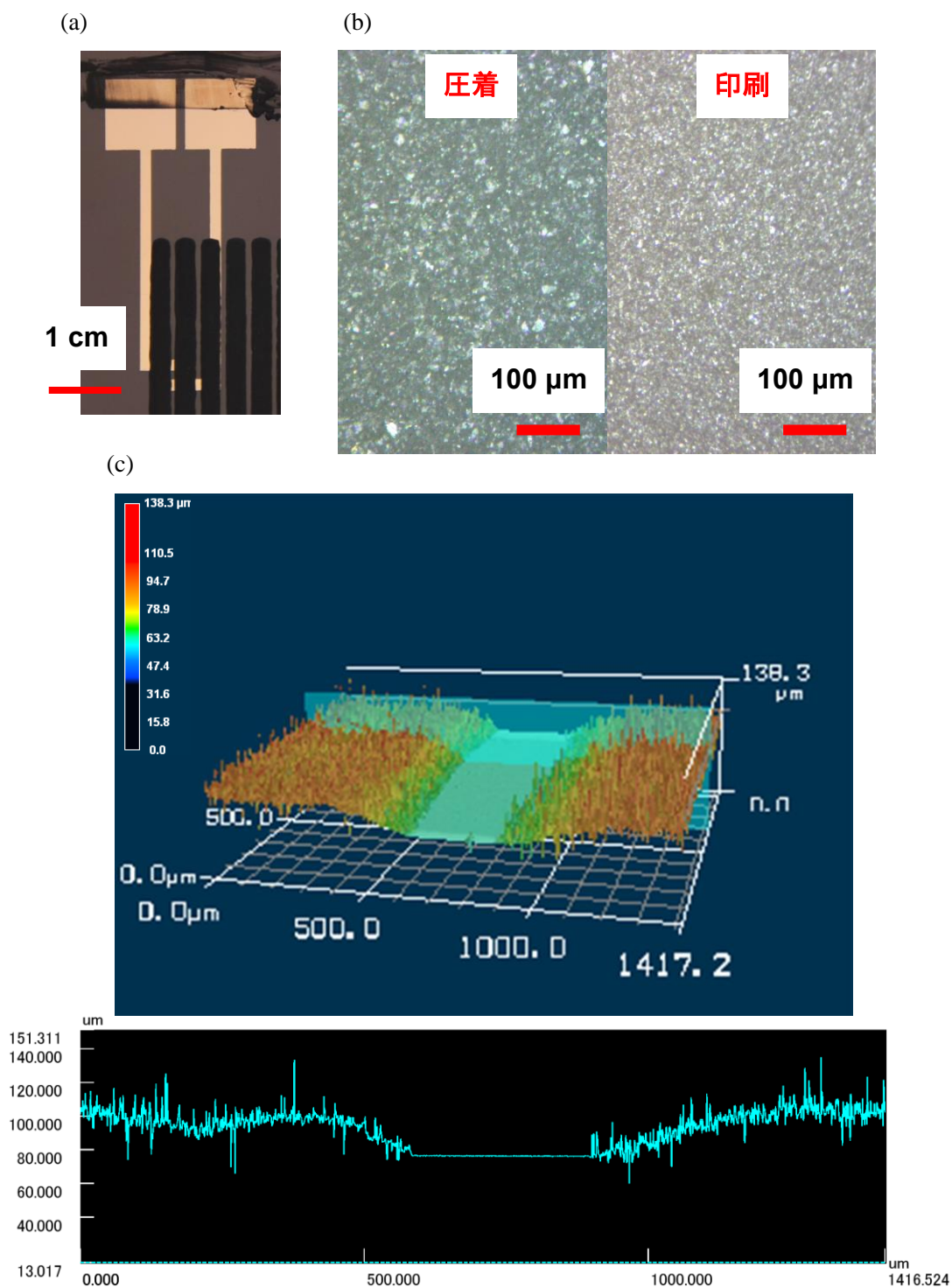


図 3-25 印刷によって作製したポリマーPTCの観察。(a)ポリマーPTCの写真。(b)圧着によって作製したポリマーPTC表面と印刷によって作製したポリマーPTCの表面の比較。(c)印刷によって作製したポリマーPTCの断面プロファイル。

第3章 実験

次に、印刷によって作製したポリマーPTCの特性を測定した。図 3-26にはその測定結果と繰り返し再現性を示す。なお、先にも述べたように印刷ポリマーPTCはパターンニングが不十分であり、位置による高さ方向のばらつきが予想される。そこで図 3-26に示すのは、シート抵抗ではなく測定された生の電気抵抗である。

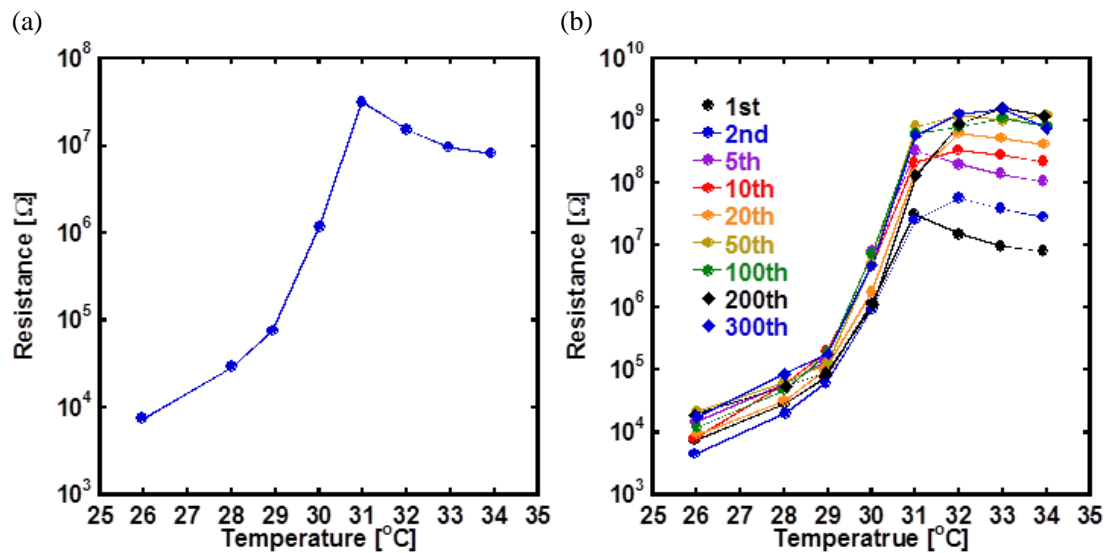


図 3-26 印刷によって作製したポリマーPTCの特性および繰り返し再現性。

図 3-26(a)をみると、印刷によって作製したポリマーPTCも PTC 特性を示すことが分かる。その抵抗比は 10^4 と圧着によって作製したものよりも低いことも分かる。図 3-26(b)からは、300 回という高い繰り返し再現性を示していることが分かる。また、図 3-26(b)をみると、繰り返し加熱冷却を行うと高温時の抵抗が上昇することが分かる。その結果、抵抗比が 10^5 程度まで向上する。この高温時の抵抗の上昇は、加熱冷却のサイクル数とともに減少している。そこで、30 回目以降の繰り返し再現性を図 3-27 に示す。

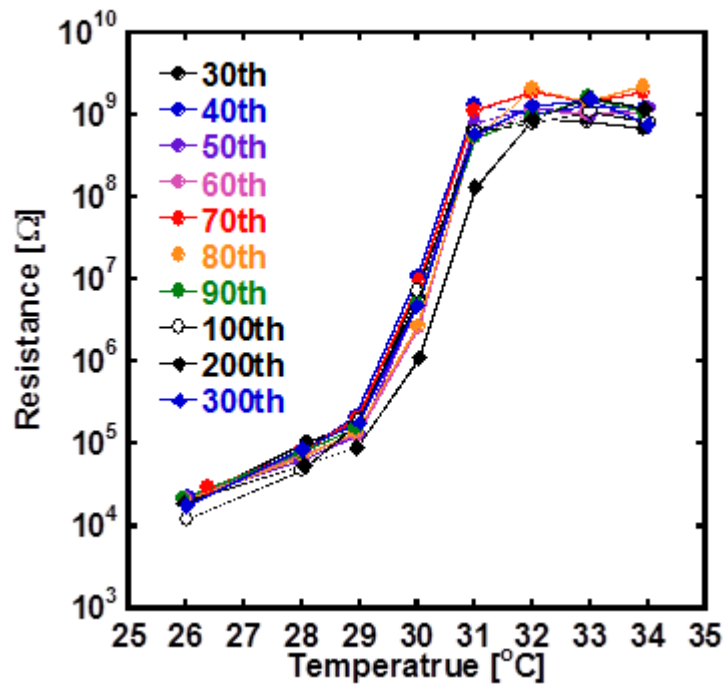


図 3-27 印刷によって作製したポリマーPTCの繰り返し再現性（30回目以降）。

図 3-27 をみると、30 回目以降では、ほぼ同じ曲線上に乗っており、高い再現性であることが分かる。また、繰り返し再現性のばらつきは、3.3.5 繰り返し再現性で示した通常のポリマーPTCの再現性よりも小さいことも分かる。

【考察】

本実験では、印刷による高い繰り返し再現性を有するポリマーPTCの作製に成功したが、ポリマーPTCのパターニング時にペーストの滲みが見られた。これは、溶媒の量が多く、ペーストの粘性が低すぎたためだと考えられる。改善方法としては溶媒の量を少なくすることが考えられるが、今回用いた4-メチル-2-ペンタノン融点が-80°Cと低く、室温ではすぐに揮発してしまう可能性がある。そこで、揮発しにくい溶媒を使用することが考えられる。ただし、揮発しにくい溶媒を用いた場合は、乾燥時に相分離する可能性がある。このトレードオフを解消・最適化することで滲みの少ないポリマーPTCインクを得ることが必要である。

繰り返し再現性については、30 回目までは高温時の抵抗の上昇と抵抗比の上昇がみられた。この理由として考えられるのは、印刷後の焼成が不十分であったため、ポリマーPTC内に溶媒が残存していたこと、焼成は十分であったが、溶媒があったところに空隙ができ、繰り返しのサイクルの途中で徐々にその空隙が埋まったことが主な理由として考えられる。

第3章 実験

後者については伸縮導体に関する研究で類似の現象が報告されている。その内容は以下の通りである[77]。伸縮性導体に関して、泡を多く含ませたものは伸縮に対して最初は電気抵抗の上昇が見られるが、あるところで一旦電気抵抗が低下する。これは、ある程度の伸長負荷がかかると、含まれていた泡・空隙の破壊によって、新たな導電パスができるからであると説明されている。この伸長負荷を繰り返し負荷に置き換えることで同様の議論ができるのではないかと考えられる。

3.4 物性計測

3.4.1 示差走査熱量測定 (DSC)

示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimeter : DSC) とは試料の融点やガラス転移点を測定するための熱分析手法である. DSC は熱流束型と入力補償型に区別されるが, 今回の測定で用いた, Mettler-Toledo 製の DSC 1 differential scanning calorimeter は入力補償型である. そこで入力補償型 DSC の原理について簡単に説明する. 入力補償型 DSC の構造は図 3-28 のようになっている[78]. 入力補償型 DSC ではまず, 測定対象試料と基準試料を用意し, それぞれをプログラムにしたがって温度を制御できる電気炉内に設置する.

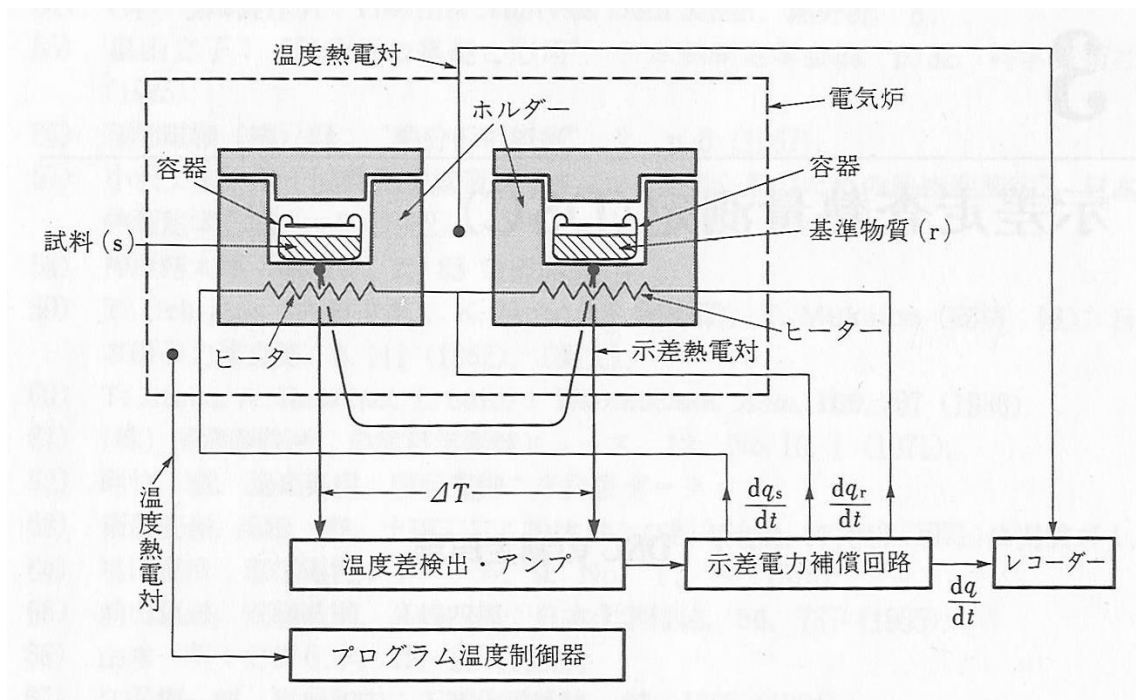


図 3-28 入力補償型 DSC 装置の内部構造[78].

プログラムに従って電気炉の温度を徐々に上昇させると, 試料と容器の熱容量の差から, それぞれの試料に温度差 ΔT が生じる. これが 0 になるように示差電力補償回路によって両試料に加える熱量を制御する ($dq_s/dt, dq_r/dt$). この制御に必要な熱量の差 (dq/dt) がレコーダーに記録される. こうして電気炉の温度とそのときに試料を基準物質と同じ温度に保つために必要な熱量が測定される. 前者を横軸に, 後者を縦軸に描くことで DSC 曲線を得ることができる. DSC は本来, 転移エンタルピーなどの測定に用いられる測定方法であるが[78], その普及に伴い融点・転移点などの簡単な測定に用いられるようになった. 本研究

第3章 実験

でも単純にポリマー、ポリマーPTCの融点を測定するためにDSCを用いた。図3-29に作製したポリマーのDSC曲線を示す。測定に用いたポリマーは、アクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルの比が75wt%と25wt%のものである。なお、今回のDSC測定は東京工業大学資源化学研究所無機資源部門福島研究室の協力の下行った。

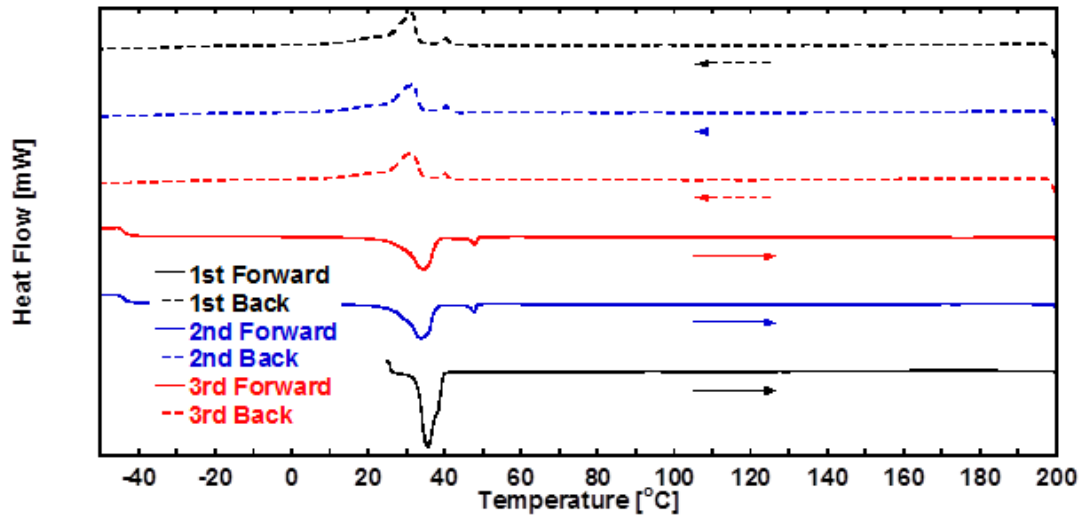


図 3-29 ポリマーの DSC 曲線. ポリマーとして用いたのはアクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルの比が 75wt% と 25wt% のもの。

図 3-29 を見ると、1 回目の加熱中の測定結果と 2 回目以降の加熱中の測定結果において、ピークの高さ、個数が異なっていることが分かる。これは、1 回目の過熱測定ではサンプルの加工時に受けた熱による分子配向などの影響が現れるためである(熱履歴)。その証拠に、1 回目の冷却測定ではピークの高さが 2 回目以降の測定と同程度になっている。一般的に、DSC 測定ではこの影響を取り除くために 2 回目のデータを採択する。本研究でもそれに習い、2 回目の測定データを採択することとする。

ポリマーおよびポリマーPTCのDSC測定結果を図3-30に示す。なお、ポリマーには3.3.6ポリマーPTCの反応温度制御同様、アクリル酸オクタデシルの比が60wt%、70wt%、75wt%、80wt%、90wt%のものを用いた。また、ポリマーPTCはポリマーとフィラーの比が75wt%と25wt%のものである。

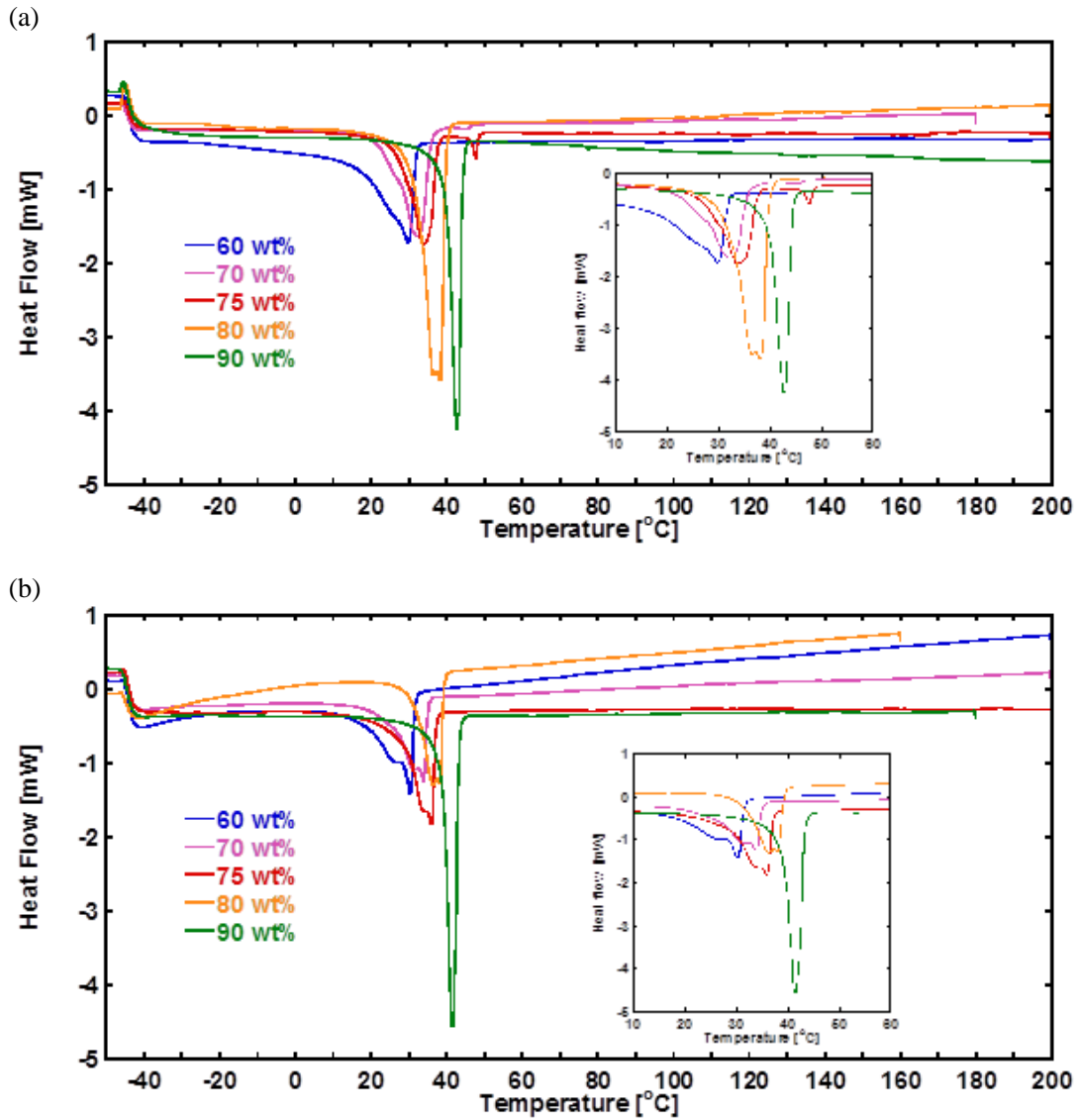


図 3-30 モノマーの混合比を変えた際の DSC 曲線. 凡例はアクリル酸オクタデシルの混合比を表す. (a)ポリマーの DSC 曲線. (b)ポリマー-PTC の DSC 曲線.

図 3-30 を見ると、ポリマーのみ、ポリマー-PTC ともにアクリル酸オクタデシルの混合比が高くなると、ピークが高温側にシフトしており、融点が高くなっていることが分かる。つまり、モノマーの混合比を変えることで融点を制御できている。これは 3.3.6 ポリマー-PTC の反応温度制御で得られた結果と一致する。

DSC 測定から得られた融点をアクリル酸オクタデシルの混合比の関数としてプロットしたものを図 3-31 に示す。

第3章 実験

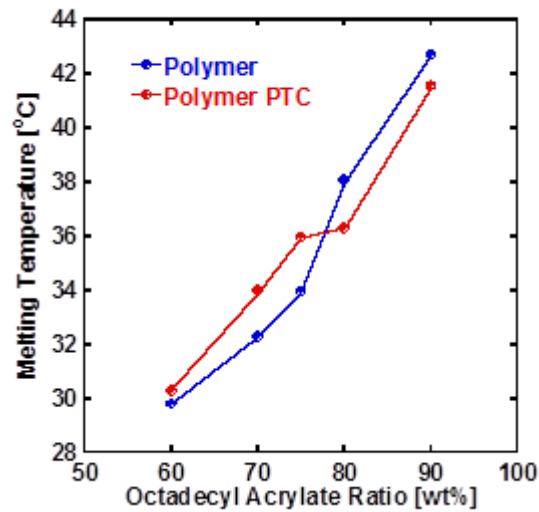


図 3-31 アクリル酸オクタデシルの配合比とポリマーおよびポリマーPTCの融点の関係。

図 3-31 をみると、ポリマーおよびポリマーPTC は、アクリル酸オクタデシルの重量比にほぼ比例することが分かる。また、ポリマーとポリマーPTC の融点はほぼ同じ値で、フィラーの混合によって融点が変わらないことも分かる。

次に、得られた DSC 曲線のピークの半値幅を、アクリル酸オクタデシルの混合比の関数としてプロットしたものを図 3-32 に示す。今回、用いた半値幅の計算方法は次のとおりである。まず、ピークの値の半分の値（半値）を求め、曲線においてその値をまたぐ 2 箇所を特定する。そのそれぞれにおいて、半値をまたぐ点同士を直線で近似し、半値との交点の温度を決定する。最後にそれらの温度の差を計算し、半値幅とする。それぞれの DSC 曲線についてこの操作を施して半値幅を求めた。その結果とアクリル酸オクタデシルの混合比をプロットしたものを、図 3-32 に示す。

第3章 実験

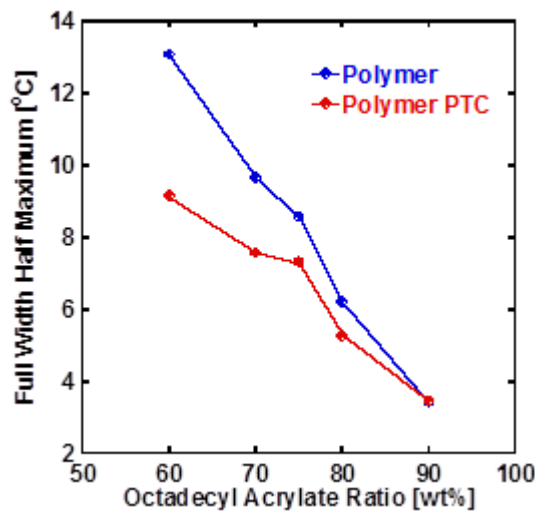


図 3-32 アクリル酸オクタデシルの混合比と半値幅.

図 3-32 をみると、アクリル酸オクタデシルの混合比が大きくなると半値幅が小さくなっていることが分かる。つまり、アクリル酸オクタデシルの混合比が大きい物のほうが急峻に反応しているということである。この結果は 3.3.6 ポリマー PTC の反応温度制御で得られた、最も反応温度の高いポリマー PTC の方が急峻に反応するという結果とよく一致する。また、ポリマーのみとポリマー PTC を比べると、ポリマーのみの方がアクリル酸オクタデシルの混合比に対して変化率が大きいことも分かる。

【考察】

図 3-30(b)において、ベースラインが傾いているのが確認できる。これは、測定対象試料と基準試料の熱容量が大きく異なるときに生じやすい現象である[79]。このような場合は一般的には試料の量を調整する。この傾きは化学的な意味は特に無いため、斜めのベースラインと捉えて通常のベースラインと同等に考えて良い。

図 3-31 では、アクリル酸オクタデシルと融点の関係が、ポリマーとポリマー PTC で殆ど変化しないことが分かったが、全く同じではないことが分かる。これは、グラファイトを入れたことによる比熱容量の変化が一つの原因と考えられる。また、図 3-30(b)の融点付近の拡大図を見ると分かる通り、融点付近でステップ状のベースラインに平行な部分が存在することが分かる。融点の計算には様々な計算方法があるが、今回は簡単にピークの直前後の近似直線の交点として計算した。そのため、ベースラインから DSC 曲線が変化し始めたところからステップの終わりまでの情報が抜けている。このことがポリマーとポリマー PTC の融点が必ずしも一致しないもう一つの理由だと考えられる。ベースラインから DSC 曲線

第3章 実験

が変化し始めたところからステップの終わりまでの情報を融点に反映させると、ステップ状の構造が見られる、アクリル酸オクタデシルを 60wt% ~ 75wt% 含んだポリマーの融点は計算された値よりも低く見積もられると考えられる。

図 3-32 で、半値幅がアクリル酸オクタデシルの混合比が大きくなるに連れて小さくなったこと、言い換えればアクリル酸オクタデシルの混合比が大きいほど急峻に融解するのは、アクリル酸オクタデシルの混合比が大きい物の方が分子量のばらつきが小さいからであると考えられる。また、アクリル酸オクタデシルの結晶化率が高いことも原因として考えられる。

3.4.2 表面測定 (SEM, AFM)

次に、作製したポリマー-PTC の表面を詳細に知り、構造変化の過程などについて知るために、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) , 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) を用いてサンプル表面を観察した。以下にそれぞれの結果を述べる。

● 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) による観察

まず、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) の原理を簡単に説明する。SEM とは図 3-33 に示したような、電子レンズによって収束させた電子線を測定対象試料に照射しながら二次元方向に走査し、試料から生じる二次電子、反射電子を測定することで試料の表面状態を観察する装置である[80]。

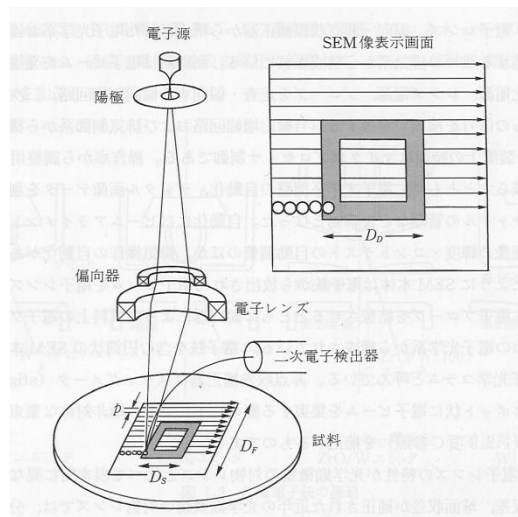


図 3-33 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) の原理[80].

第3章 実験

一般的な光学顕微鏡では光の波長の制限により、一定より微細な構造は確認することができない。しかし、SEMでは可視光より波長の小さい電子線を用いるため、より微細な構造を観察することができる。

図 3-34 に示したのは、ポリマーの SEM 像である。一般的にポリマーなどの絶縁体を SEM で観察する際には、金などの導電材料を薄く表面にコートする。これは、SEM が原理上電子を観察するため、二次電子が放出されない材料は観察が困難だからである。しかし、今回の観察対象であるポリマーは、融点が 30~40℃ と低いため金の蒸着熱によって表面形状を変えることが考えられる。そこで、照射する電子線のエネルギーをできる限り下げることによって観察を行った。

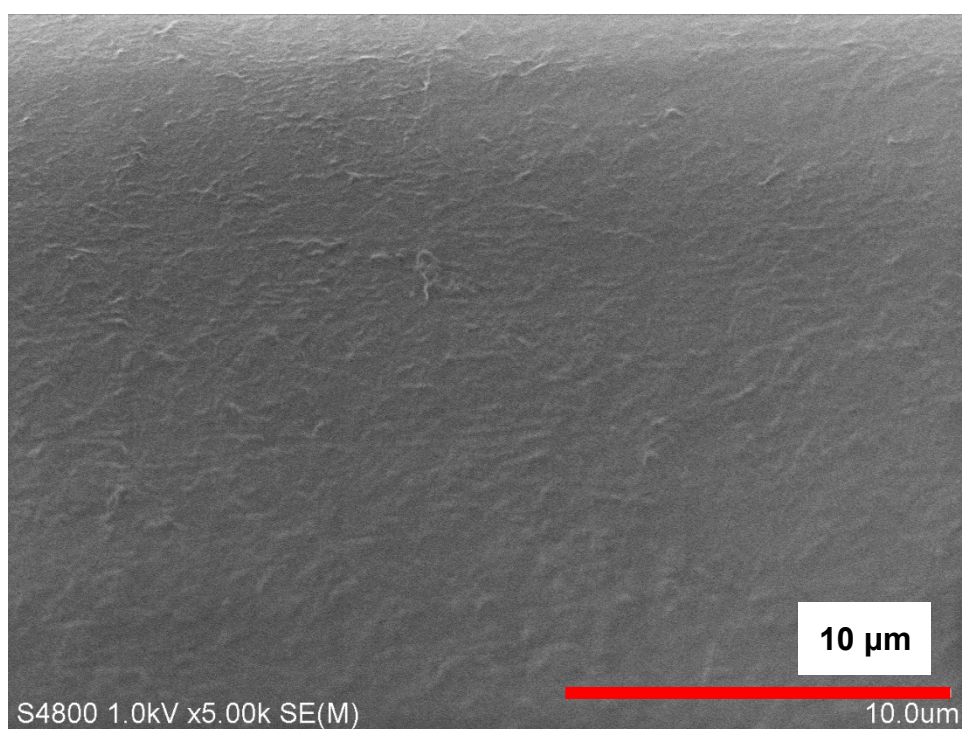
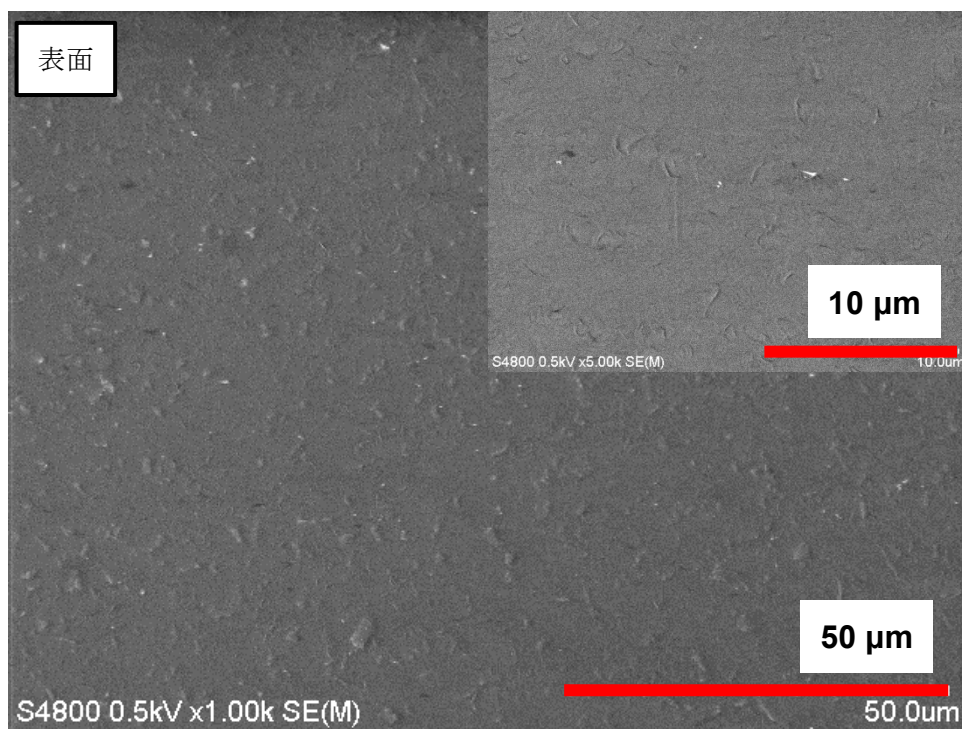


図 3-34 ポリマーの表面 SEM 像.

図 3-34 から、ポリマーの表面形状について知ることができた。しかし、SEM 像の下部がぼやけており、観察が難しことが分かる。次にポリマー-PTC の SEM 像を示す。

第3章 実験

(a)



(b)

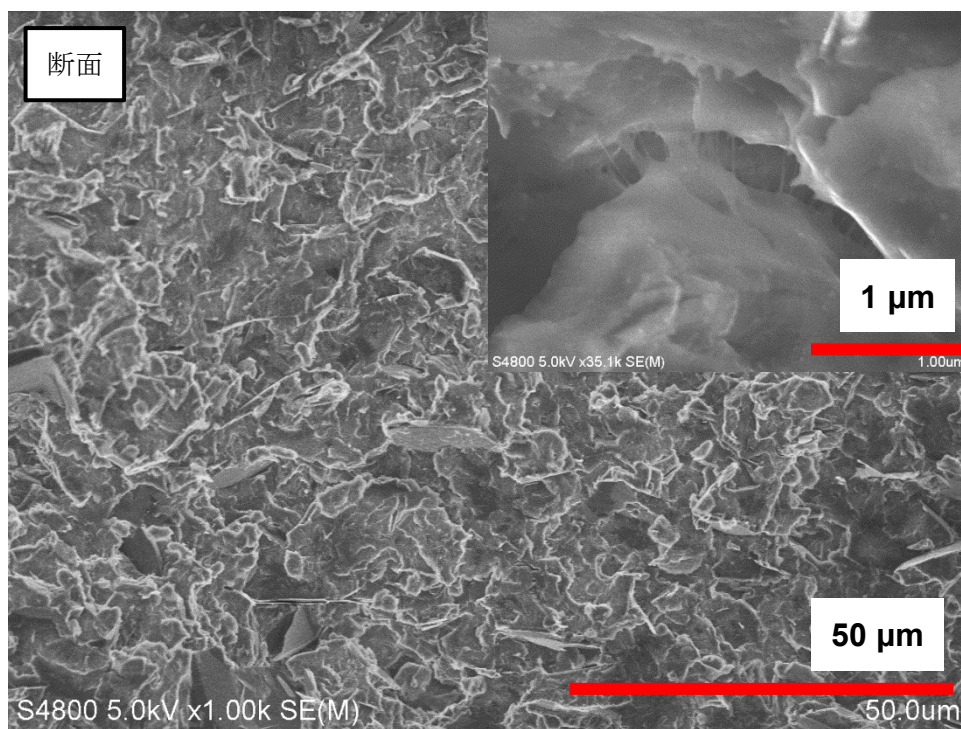


図 3-35 ポリマーPTC の SEM 像. (a)表面 SEM 像. (b)断面 SEM 像.

第3章 実験

まず、図 3-35(a), (b)から読み取れるのは、ポリマーPTC の表面及び断面は非常に均一であるということである。また、図 3-35(a)の表面観察の結果からは、25wt%のグラファイトを含んでいるにもかかわらず、図 3-34 と似たモルフォロジーとなっており、表面にグラファイトがほとんど存在しないことが分かる。

また、図 3-35 の断面をみると、グラファイト部分（明るい部分）が均一に分布していることが分かる。しかし、この断面は、冷却したサンプルを割ることで観察した。そのためフラットな断面ではなく、結晶部分とアモルファス部分が不均一に割れてしまっている可能性が考えられる。つまり、割る際の応力がアモルファス部分にのみかかり、結晶構造が露出された可能性があるということである。そこで、3.2.3 のポリマーPTC の作製手順の図 3-10 完成したポリマーPTC フィルムに示した、整形した後のポリマーPTC フィルムの側面を観察した。図 3-36 はその結果である。

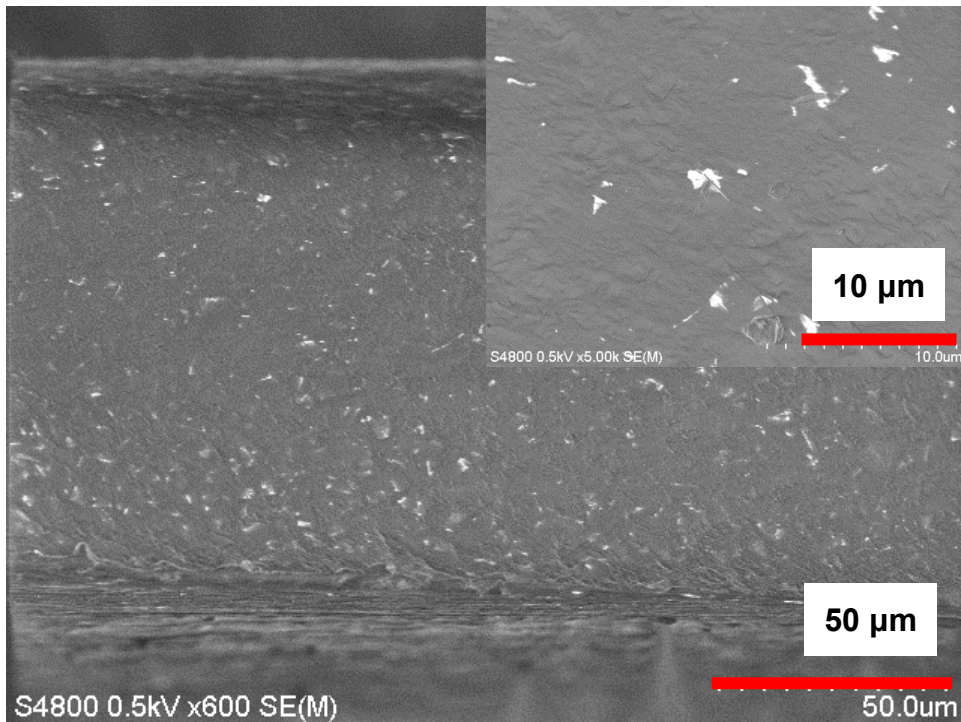


図 3-36 作製したポリマーPTC の側面の SEM 像。

図 3-36 をみると、均一であり、図 3-35(a)同様、ほとんどグラファイトが観察されていないことが分かる。また、断面の上下の端に多少の不均一な部分が見られることも分かる。この不均一な部分は、場所によってばらつきがある。例えば図 3-36 のように比較的均一な場合や、図 3-37 のように非常に不均一な場合がある。

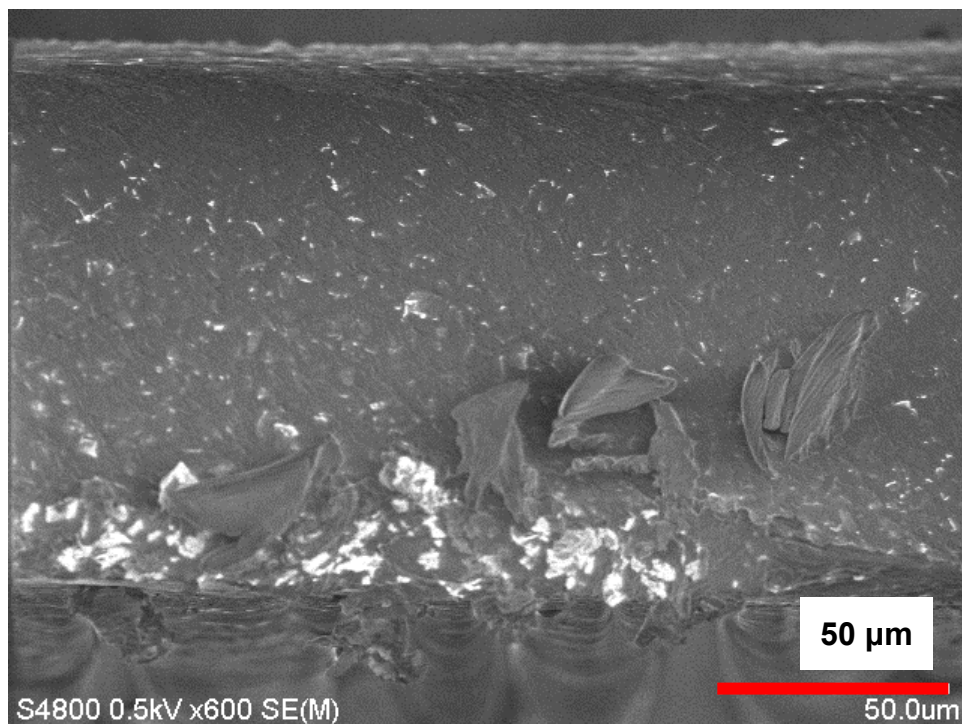


図 3-37 不均一部分が非常に大きい場所の例.

図 3-37 をみると、下の不均一な部分には明るく映しだされた部分にグラファイトが偏在していることが分かる。

【考察】

図 3-34 と図 3-35(a)が酷似していることから、グラファイトが表面にはほとんど存在しないと考えられる。その原因として考えられるのは、グラファイトがポリマーによってコートされているということである。この他に考えられるのは、固まる際にポリマー表面からが固まるので、表面には不純物であるフィラーが存在しにくいということである。また、図 3-35(b)と図 3-36 から、ポリマーは結晶状態とアモルファス状態が混在していると考えられる。また、図 3-36 においてもグラファイトはほとんど存在していないことが分かるが、これは先に述べた理由と同一の理由で説明できる。さらに、図 3-37 のような、不均一な部分が散見された。この理由は、成形したポリマー-PTC をガラス板から剥離する際に、ガラス板側にコートしたフッ素ポリマーも同時に剥離した部分である可能性が考えられる。

第3章 実験

● 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) による観察

次に原子間力顕微鏡 (AFM) による観察結果を示すが、その前に簡単に AFM の原理と特徴について述べる. AFM とは, 図 3-38(a)に示すように探針先端と試料表面との間に働く原子間力を, カンチレバー (微小な板ばね) の変異から測定し, 試料の表面形状を観測する装置である[81]. カンチレバーの変異の測定にはレーザーとフォトダイオードが用いられており, 図 3-38(b)のようにカンチレバーにレーザーを照射しフォトダイオードでその反射光を測定することでカンチレバーの変異を測定している. AFM は, 原子間力を原理としているため, 測定対象の材料を選ばないという特徴がある. また, AFM は三次元的に高分解能で試料表面を測定でき, 測定環境も大気中 (ガス中), 真空中, 液中で可能であるという特徴もある[81].

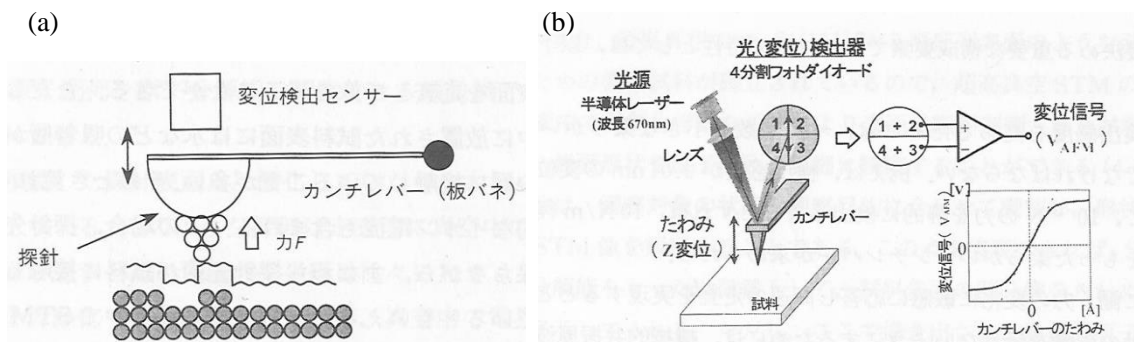


図 3-38 原子間力顕微鏡の構造図[81]. (a)カンチレバー先端付近の模式図. (b)カンチレバーの変位測定の仕事み.

この AFM を用いてポリマーおよびポリマー-PTC の表面の観察を行った. 図 3-39 に示すのはポリマー-PTC の表面の AFM 像である. 今回 AFM 測定のサンプルとして使用したのは, アクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルの比が 90wt%と 10wt%, ポリマーとフィラーの比が 75wt%と 25wt%のものである.

第3章 実験

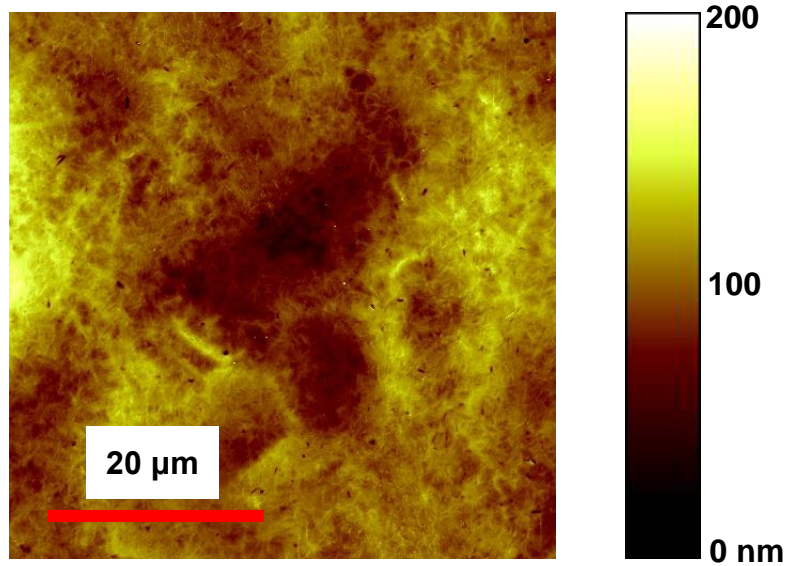


図 3-39 ポリマーPTC の AFM 像. 用いたポリマーはアクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルの比が 90wt% と 10wt% のもの. ポリマーとフィラーの比は, 75wt% と 25wt% のもの.

図 3-39 をみると, 特徴的な繊維状の構造を確認することができる. また, 表面が比較的ラフであることも分かる. 全体的に散見される点のようなものは, ポリマーPTC の作製時に用いたガラス板表面に付着していたゴミが反映されたものだと考えられる. しかし, この AFM 像を見ても, どの部分がフィラーで, どの部分がポリマーかを区別することはできない.

上で行った AFM 像の測定では, 単純に表面を測定しただけで, 温度変化による特性変化を本質とするポリマーPTC の詳細を知ることは難しい. そこで, Agilent Technology 製の AFM (Agilent 5500 AFM/SPM システム) を用いて, 加熱しながら AFM 測定を行った. これによって, 室温状態における AFM 像と高温状態における AFM 像を比較することができ, 反応温度前後でマイクロにどのような構造変化が起きるかを知る手がかりとなる. また, 再度冷却した際に元の状態に戻るかどうかを確認することで, 電気特性の繰り返し再現性が高い理由の考察の一助とすることができる. なお, 今回の測定は, 東陽テクニカ株式会社に依頼して行った. 以下にまずポリマーの表面 AFM 像の温度変化を示す.

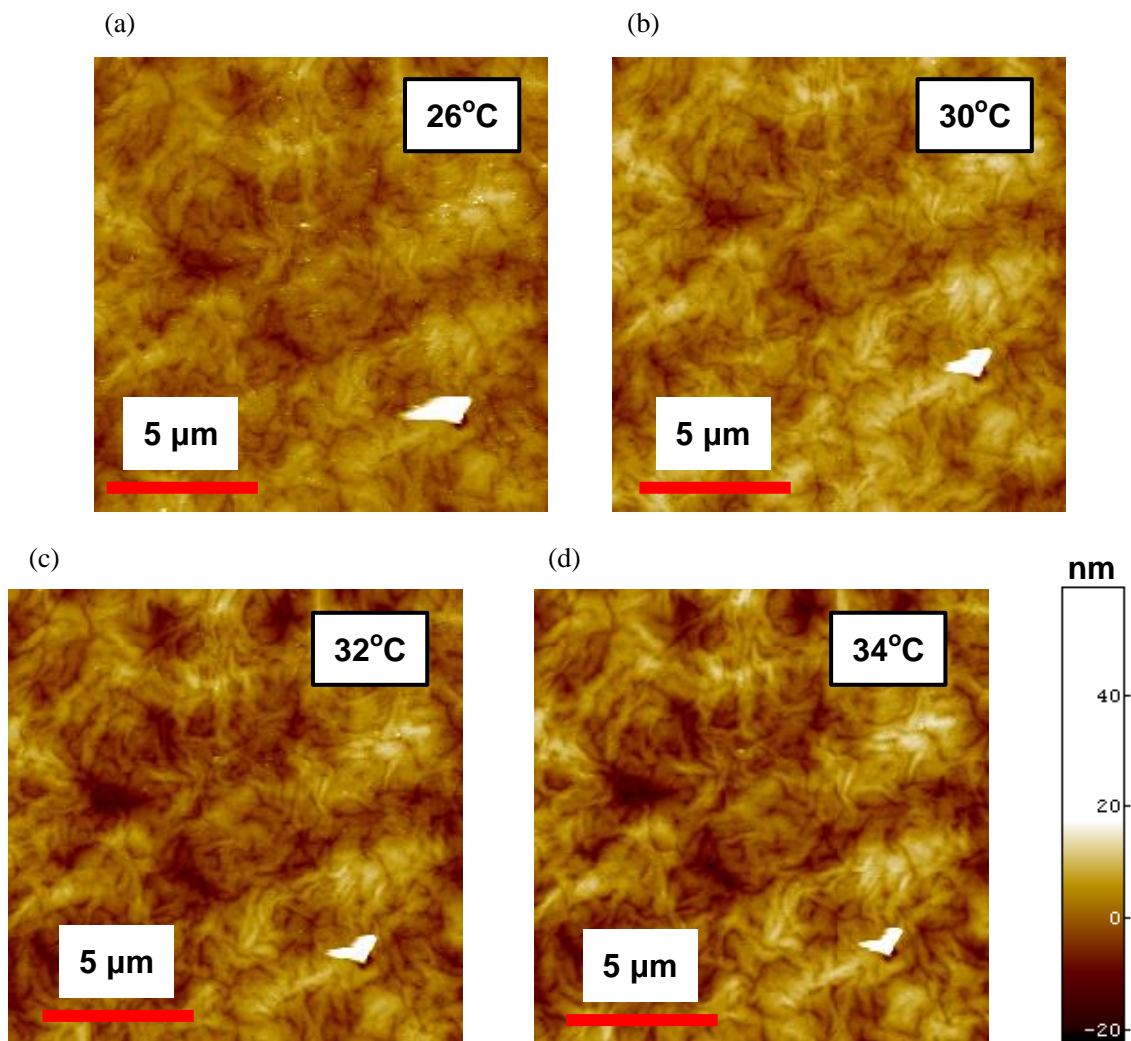


図 3-40 26°C から 34°C まで温度を変化させた時のポリマーの AFM 像. ポリマーとして用いたのはアクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルの比が 75wt% と 25wt% のもの. (a)26°C における AFM 像. (b)30°C における AFM 像. (c)32°C における AFM 像. (d)34°C における AFM 像.

図 3-40 を見ると、全ての像において右下に白いゴミのようなものが確認できる。これを目印として他の部分を比較すると、26°C から 34°C では全体的な構造はあまり変化していないことが分かる。しかし、コントラストが大きくなっていることから、最も高い部分と最も低い部分の差が温度上昇にともなって大きくなっていることが分かる。図 3-41 に、さらに温度を上げた際の AFM 像を示す。

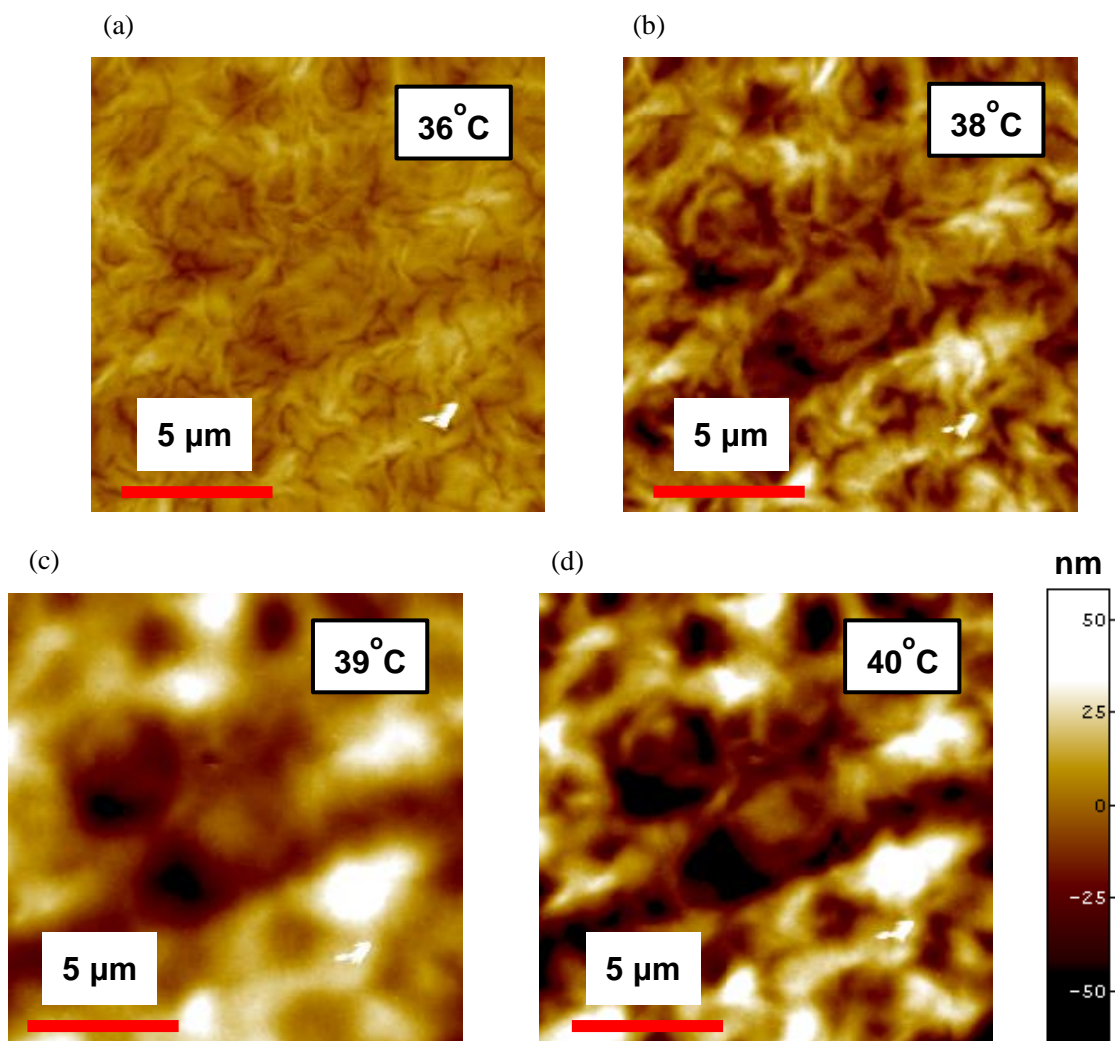


図 3-41 36°C から 40°C まで温度を変化させた時のポリマーの AFM 像. ポリマーとして用いたのはアクリル酸オクタデシルとアクリル酸 ブチルの比が 75wt% と 25wt% のもの. (a)36°C における AFM 像. (b)38°C における AFM 像. (c)39°C における AFM 像. (d)40°C における AFM 像.

図 3-41 を見ると、38°C を超えると表面の構造が劇的に変化していることも分かる. 39°C においては 26°C (図 3-40(a)) における構造をほとんど残しておらず、大きな凹凸構造のみが残っている. さらに温度を上昇させた 40°C ではさらに凹凸構造が強調され得た構造となっており、そのため 39°C とは逆にはっきりとした像が確認できる. さらに温度を上げた 41°C のときの AFM 像と、その後、自然に温度が下がるのを待ち、もう一度 30°C において測定場所付近を測定した結果を示す.

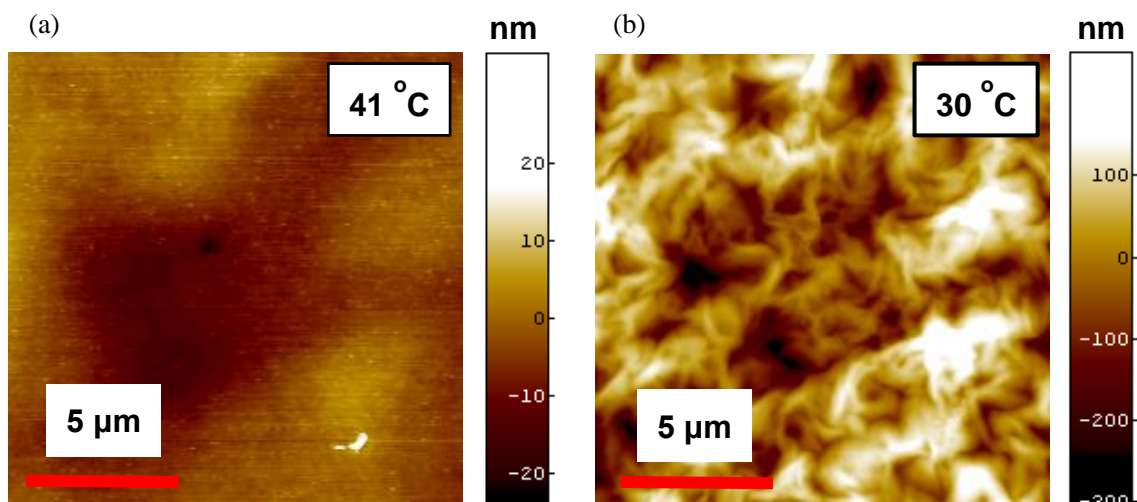


図 3-42 41°C と自然冷却後 30°C のポリマーの AFM 像. ポリマーとして用いたのはアクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルの比が 75wt% と 25wt% のもの. (a)41°C における AFM 像. (b)41°C にした後に自然冷却した後の 30°C における AFM 像.

図 3-42(a)をみると、ほとんど凹凸構造がなくなっていることが分かる。また、走査方向にノイズが存在するが、これはカンチレバーの先端が試料表面から離れにくいときに現れる現象であり、試料表面が液状であることを示している。また、図 3-42(b)は 41°C から自然に冷却したときの 30°C における試料表面である。凹凸構造は図 3-40 や図 3-41 と同様の構造を有しており、構造において再現性があることが分かる。しかし、スケールバーに注意すると凹凸の差が非常に大きくなっていることが分かる。

次に、ポリマー-PTC の AFM 結果を示す。

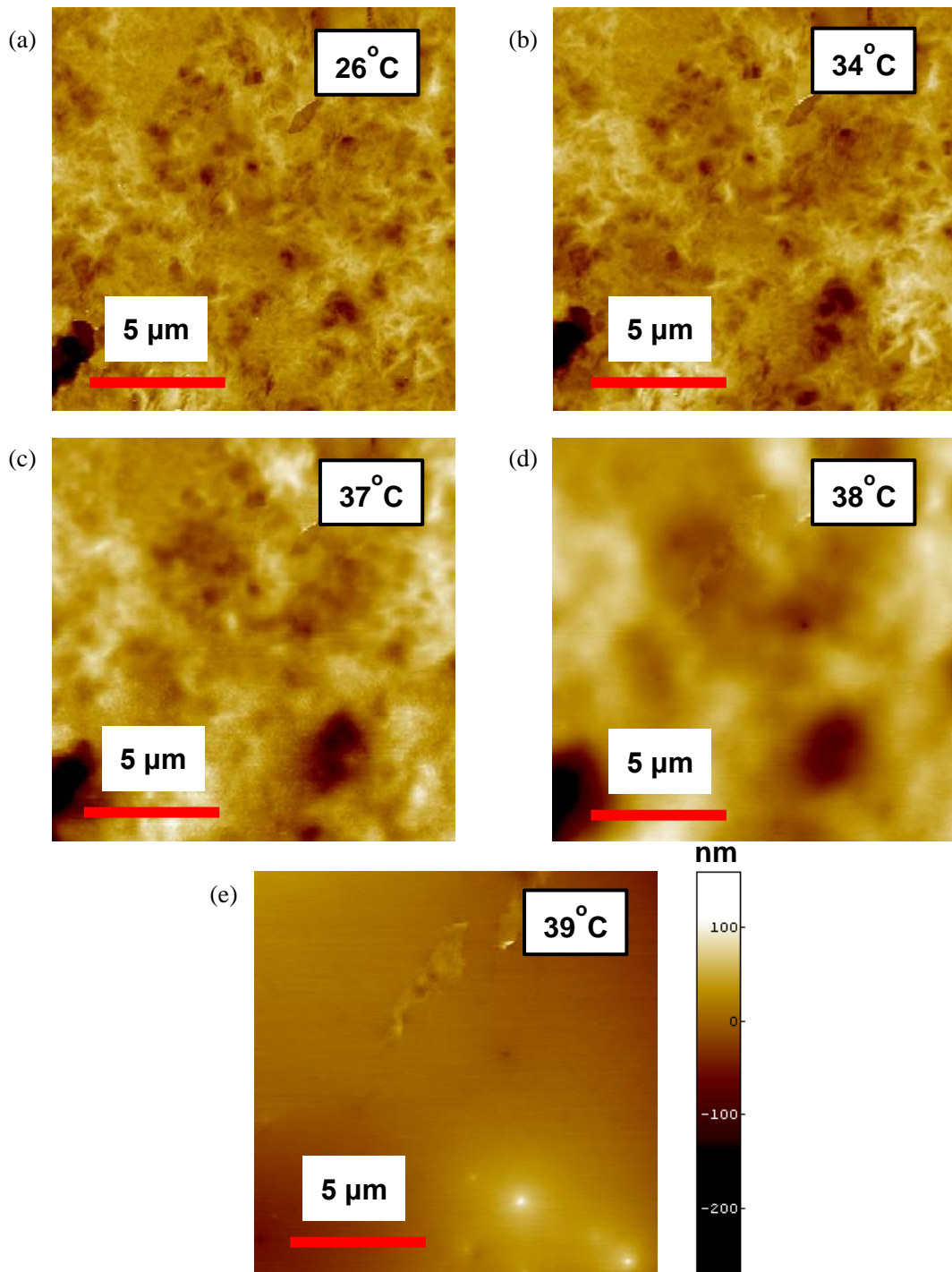


図 3-43 26°C から 39°C まで温度を変化させた時のポリマー-PTC の AFM 像. ポリマーとして用いたのはアクリル酸オクタデシルとアクリル酸 ブチルの比が 75wt% と 25wt% のもの. (a)26°C における AFM 像. (b)34°C における AFM 像. (c)37°C における AFM 像. (d)38°C における AFM 像. (e)39°C における AFM 像.

第3章 実験

図 3-43 をみると、34°C まで加熱しても構造の変化はほとんど見られないが、図 3-40 と同様凹凸の差が大きくなった。さらに加熱した場合も、ポリマーのみの場合と同様、全体がぼやける像が観察された。次に、39°C まで温度を上昇させた後、自然に冷却し 26°C において AFM 測定を行った結果を図 3-44 に示す。

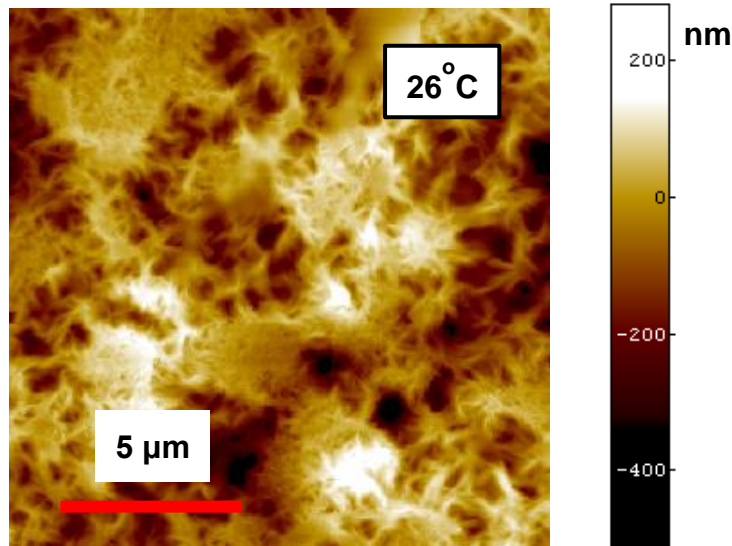


図 3-44 39°C まで加熱した後自然冷却し、26°C において測定した AFM 像。ポリマーとして用いたのはアクリル酸オクタデシルとアクリル酸 ブチルの比が 75wt% と 25wt% のもの。

図 3-44 をみると、ポリマーに熱を加えて冷却した時と同様（図 3-42(b)），凹凸構造は初期状態に戻ったが、凹凸の差大きくなるという現象が観察された。

以上の AFM 測定から、本研究で用いたポリマー、ポリマー-PTC は加熱により構造を維持しつつ高さ方向の凹凸が大きくなるが、更に温度をかけても、元の温度に戻すことでポリマー、ポリマー-PTC の構造が元に戻ることが分かる。このことから、本研究で用いるポリマーを用いたポリマー-PTC は高い再現性を有していることが微細構造の観察からも分かった。

【考察】

AFM による観察では、まず、ポリマー-PTC の反応温度付近では凹凸が深くなることが観察された。また、さらに温度を上げて自然冷却しても同様の構造を回復することも分かった。これは 3.3 電気特性の繰り返し再現性で得られた結果と一致する。また、ポリマー、ポリマー-PTC の両者において、加熱後の冷却で構造は戻るが、凹凸が大きくなるという現象が確認された。これは、初期状態はガラス板に挟まれて熱圧着されたため、表面にガラス板表面の平らな面が反映されていたが、冷却時には試料表面は自由冷却であったためポリマー、

第3章 実験

ポリマーPTCの形状がそのまま反映されたと考えられる。つまり、もう一度サンプルを加熱冷却し、30℃でAFM測定を行うと、構造・凹凸の差ともにほとんど変わらないことが予想される。

3.5 有機トランジスタの電流制御

本節では、本研究の目的である発熱保護回路への足がかりとして、ポリマーPTCと有機トランジスタを接続し、有機トランジスタの電流制御を試みた。

3.5.1 有機トランジスタの動作原理

ここでは、一般的な無機トランジスタと比較しながら、有機トランジスタの動作原理およびトランジスタの性能指標である移動度の計算方法について簡単に説明する。図 3-45 に示すのは無機および有機トランジスタの一般的な構造である。図 3-45(a)において、 $n+$ とは、電子密度が高い部分、 p とは正孔密度が高い部分である。まず、無機トランジスタ (nMOSFET) の動作原理を説明する。ゲート電極に電圧を印加すると、絶縁膜を介して p 型半導体とゲート電極がキャパシタンス構造となる。それによって p 型半導体の絶縁膜界面に電子が増え始める。さらに電圧を印加すると元々いた正孔と誘起された電子が同数となる。これ以上電圧を印加すると、 p 型半導体の絶縁膜界面に電子が誘起される。その状態でソース・ドレイン間に電位差があれば電流が流れる。次に、有機トランジスタの動作原理を説明する。無機トランジスタと同様、ゲート電極に電圧を印加すると有機半導体層の絶縁膜界面に正孔が誘起される。この状態でソース・ドレイン間に電位差があれば電流が流れる。

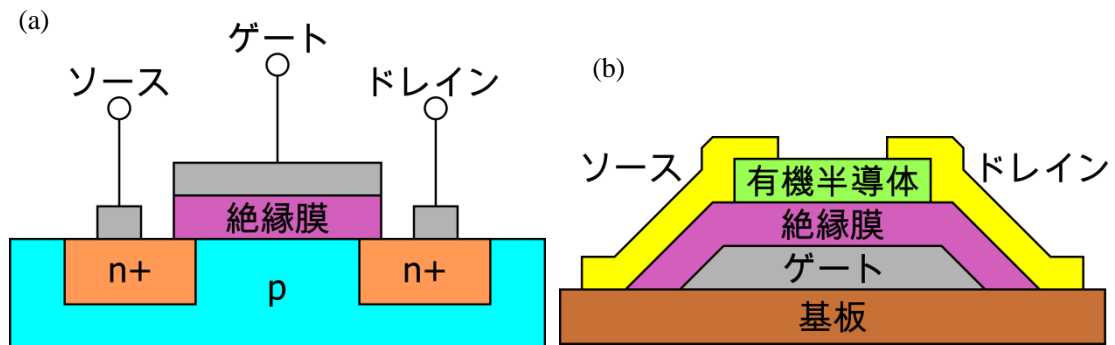


図 3-45 無機トランジスタ (nMOSFET) と有機トランジスタ (p 型) の一般的な構造. (a)無機トランジスタ (nMOSFET) . (b)有機トランジスタ

このように、ゲート電圧によってチャネルを反転させる点、 n 型半導体と p 型半導体を用いる点が無機トランジスタ特有であるが、ゲート電圧によってチャネルにキャリアを誘起するという点では両者の動作原理は同じである。

次に、トランジスタの性能指標である移動度の計算方法を説明する。上でも述べたとおり、有機トランジスタの動作原理は無機トランジスタのそれとほぼ一致する。そのため、有機ト

第3章 実験

ランジスタの移動度を計算する手法は無機ランジスタのそれが適用できる. 具体的には, 無機ランジスタの飽和領域における以下の式を用いる. ここで, μ は移動度, C_{ox} は単位面積当たりの静電容量, W, L はそれぞれチャネル幅とチャネル長である.

$$I = \frac{1}{2} \mu C_{ox} \frac{W}{L} (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (\text{式.3}).$$

$$\Leftrightarrow \sqrt{I} = \sqrt{\frac{1}{2} \mu C_{ox} \frac{W}{L}} |V_{GS} - V_{TH}| \quad (\text{式.4}).$$

測定したデータを横軸にゲート電圧, 縦軸に電流値の平方根をプロットし, 飽和領域で近似直線を引く. その傾き α と上の式を比較すると, 以下の式が導かれる.

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} \mu C_{ox} \frac{W}{L}} \quad (\text{式.5}).$$

これを変形して移動度 μ について解けば,

$$\mu = \frac{2\alpha^2 L}{W C_{ox}} \quad (\text{式.6}).$$

となる. 右辺は全て測定や計算から求めることができるので, それらを代入することで移動度を計算できる.

さて, 無機ランジスタと有機ランジスタでは元々チャネルに電荷が存在するかどうか, npn 構造をとるかどうかという点が異なるが, 動作原理はほぼ同じであることを述べた. 次に, 有機ランジスタの動作型について簡単に説明する. 無機ランジスタでは n 型, p 型は一般的にドーパした原子によって決まるが, 有機ランジスタでは, 半導体分子の最高占有軌道(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)・最低非占有軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)とソース・ドレイン電極に用いる材料の仕事関数の位置関係によって決まる. 例えば, 一般的な有機半導体であるペンタセンの HOMO は-3.0 eV, LUMO は-5.0 eV であり[82], ソース・ドレイン電極としてよく用いられる金の仕事関数は-5.1 eV である[83]. 金の仕事関数が HOMO に近いため, p 型として動作する. LUMO に近い材料, 例えばカルシウム等を用いれば, 同じペンタセンでも n 型として動作する.

3.5.2 有機トランジスタの作製

本項では、有機トランジスタの実際の作製手順について述べる。その手順は以下の通りである。

● 有機トランジスタの作製手順

1. 厚さ 75 μm のポリイミド基板にゲート電極としてアルミニウムを 100 nm 真空蒸着する。
2. アルミニウムを陽極酸化し、アルミナ被膜を成長させる。
3. 5 mM のオクタデシルホスホン酸のイソプロパノール溶液を作製する。
4. O_2 プラズマアッシングによりアルミナ表面を活性化し、3 で作製した溶液に浸漬することで自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer : SAM) を製膜する。
5. 有機半導体としてジナフトチエノチオフェン (dinaphtho[2,3-*b*:20,30-*f*]thieno[3,2-*b*]thio- phenes : DNTT) を 30 nm 真空蒸着する。
6. ソース・ドレイン電極として金を 50 nm 真空蒸着する。

このようにして、図 3-46(a)に示したボトムゲート・トップコンタクト構造の有機トランジスタを作製した。

絶縁膜の成膜に、陽極酸化法を用いることで、リーク電流の少ないアルミナ絶縁膜を成膜することができる[23, 84]。これにより非常に高い歩留まりでトランジスタを作製できる。このアルミナだけでも十分な耐圧と静電容量を有するが、この上に自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer : SAM) を成膜することでさらに絶縁性を向上することができる[85]。また、SAM には表面修飾効果があり、このあとに成膜する有機半導体の結晶性を向上させる[26, 86]。半導体として用いたジナフトチエノチオフェン (dinaphtho[2,3-*b*:20,30-*f*]thieno[3,2-*b*]thio- phenes : DNTT) は、移動度が多結晶で 2~3 cm^2/Vs 、単結晶で 8.3 cm^2/Vs と、有機半導体としては非常に高い値を示す材料である[87, 88]。また、DNTT は数ヶ月大気暴露してもペンタセンなどの有機半導体に比べてほとんど特性が変化しない大気安定な材料で[87, 89-91]、100 $^\circ\text{C}$ までほとんど移動度が変化しない熱安定性の材料でもある[22, 92]

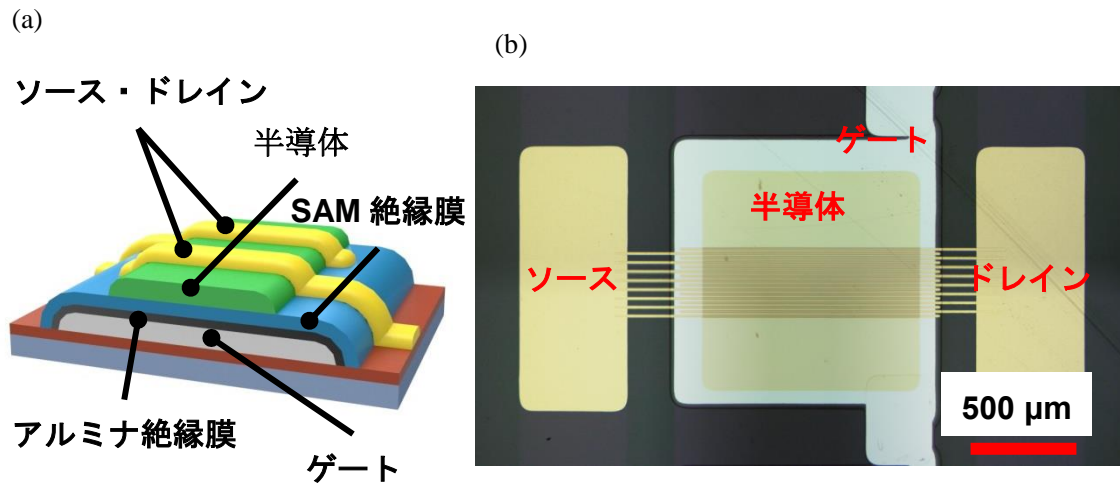


図 3-46 作製したトランジスタの模式的な構造と実際の写真. (a)トランジスタの模式図. (b) 実際に作製したトランジスタのレーザー顕微鏡による写真.

ここで、作製したトランジスタの $W/L = 15000 \mu\text{m}/9 \mu\text{m}$ である. 図 3-47 に作製したトランジスタのトランジスタ特性 (図 3-47(a)) と出力特性 (図 3-47(b)) を示す.

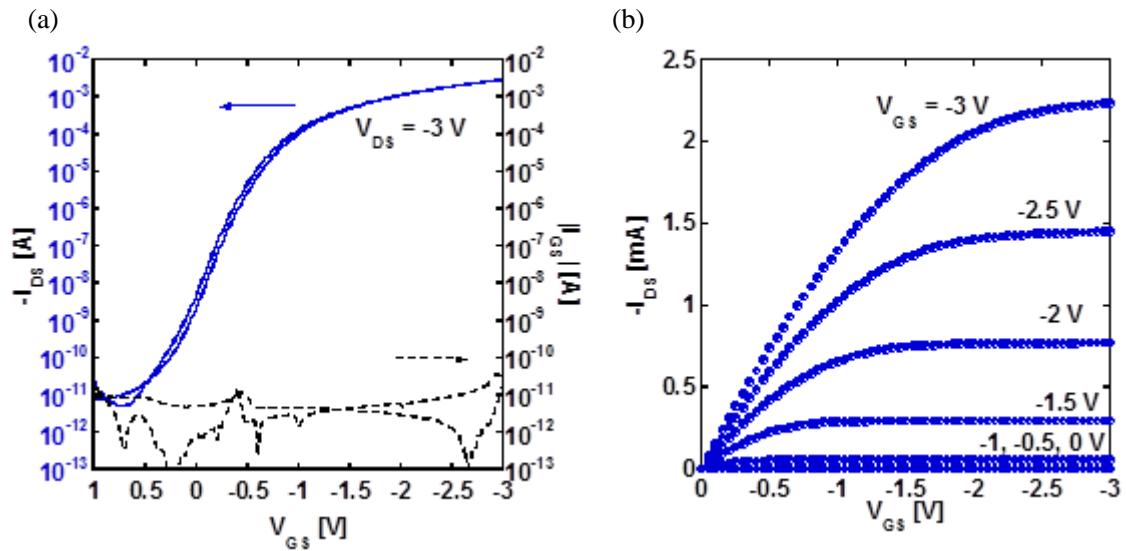


図 3-47 作製したトランジスタの特性. (a)トランジスタ特性. (b)出力特性.

図 3-47 から、今回作製したトランジスタはオンオフ比が 10^8 、飽和領域における移動度が $2.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、オン電流が 2.9 mA と、高い特性を示した. また、図 3-47 から、 -3 V という低電圧で駆動していることも分かる. さらに出力特性の線形領域において、立ち上がりの垂れ

第3章 実験

がないことから、接触抵抗も非常に小さいことが分かる。次の実験では、このトランジスタと本研究のポリマーPTCを接続することで、トランジスタの電流制御を試みる。

3.5.3 PTCと有機トランジスタの接続

前項で作製した有機トランジスタと、本研究で作製したポリマーPTCを接続し、ポリマーPTCを加熱してトランジスタの電流値の制御を試みた。回路図は図3-48に示す通りである。この回路の原理は、温度上昇とともにポリマーPTCの抵抗値が上がると、抵抗部分で大きな電圧降下が生じ、トランジスタのソース・ドレイン間に掛かる電圧が小さくなる。その結果、有機トランジスタのゲートに電圧を印加してもソース・ドレイン間を流れる電流が小さくなる。

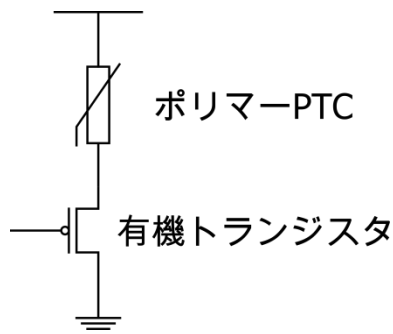


図 3-48 ポリマーPTC と有機トランジスタの接続回路。

図3-49に、ポリマーPTCの抵抗率とその時のトランジスタを流れるドレイン電流の値を示す。今回は、ポリマーPTCとトランジスタのゲートに-3Vを印加した。図3-49をみると、ポリマーPTCの抵抗率が大きくなるに連れてトランジスタの電流値が急激に小さくなっており、電流が抑制できていることが分かる。

第3章 実験

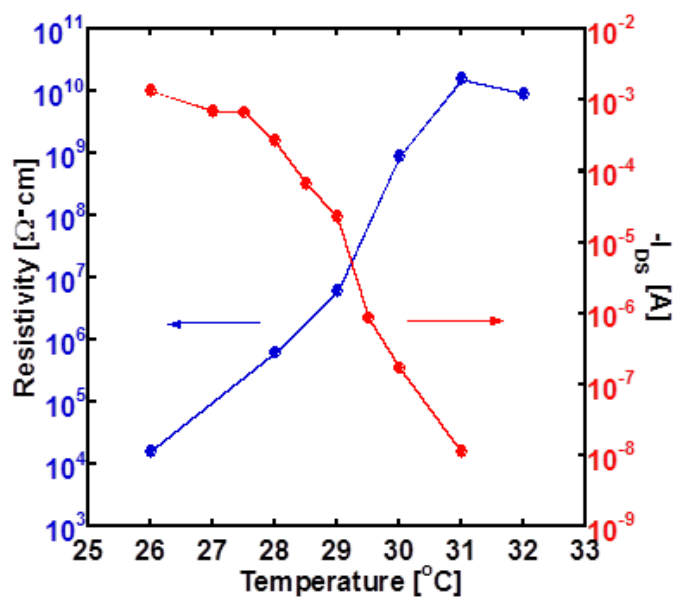


図 3-49 ポリマーPTC の抵抗率の変化とその時のトランジスタを流れる電流.

次に，図 3-50 にそれぞれの温度におけるトランジスタ特性を示す.

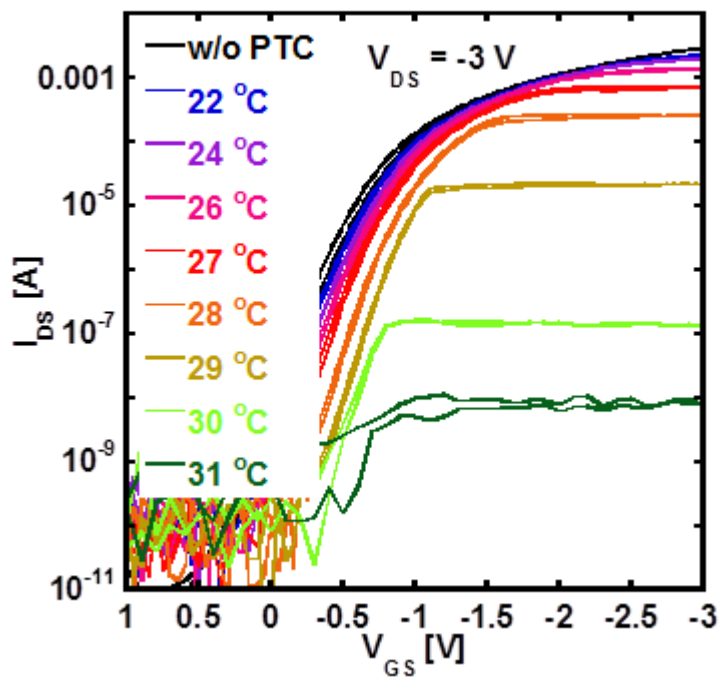


図 3-50 ポリマーPTC にかける温度毎の有機トランジスタのトランジスタ特性.

第3章 実験

図 3-49 ではポリマーPTCによってトランジスタの電流が制御できていることがわかったが、図 3-50 からは電流値を完全にオフできているわけではないということが分かる。

【考察】

ポリマーPTCによる有機トランジスタのソース・ドレイン電流の制御に成功したが、その制御効果は 10^5 と、ソース・ドレイン電流を完全にオフすることはできなかった。この理由を考察する。今、トランジスタのソース・ドレイン電流は

$$I = \begin{cases} \mu C_{ox} \frac{W}{L} \left\{ (V_{GS} - V_{TH}) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right\}, & V_{DS} < V_{GS} - V_{TH} \quad (\text{線形領域}) \\ \frac{1}{2} \mu C_{ox} \frac{W}{L} (V_{DS} - V_{TH})^2, & V_{DS} \geq V_{GS} - V_{TH} \quad (\text{飽和領域}) \end{cases} \quad (\text{式.7}).$$

と表される。また、図 3-48 から、ソース・ドレイン間電圧 V_{DS} は I とポリマーPTCの抵抗 R_{PTC} を用いて、

$$V_{DS} = V_{DD} - IR_{PTC} \quad (\text{式.8}).$$

と表すことができる。解析的にはこれらの式を I, V_{DS} について解くことで、ある R_{PTC} の時のソース・ドレイン電流を知ることができる。しかし、 V_{DS} が I によって決まるため、これを解くのは簡単ではない。そこで、出力特性のグラフに V_{DS} の式を重ね、交点の I, V_{DS} を読み取ることが一般的に行われている（負荷曲線）。図 3-51 に $V_{GS} = -3V$ の時の出力特性と、各温度における抵抗値から計算した(式.8)を重ねたグラフを示す。ただし、見やすくするために縦軸のスケールをログスケールにしている。

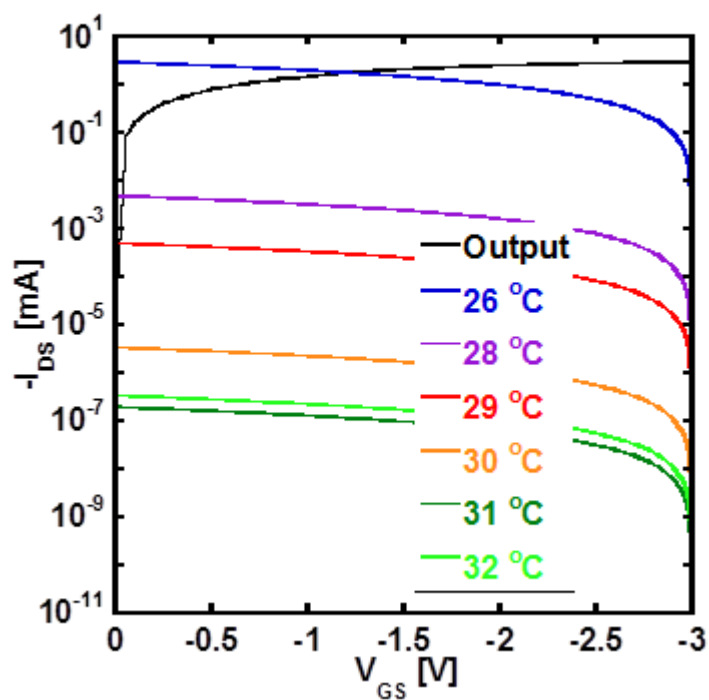


図 3-51 ログスケールの負荷曲線.

図 3-51 をみると分かる通り，電流値を完全にオフするためには負荷曲線の切片 V_{DD}/R_{PTC} が小さくなければならない．つまり，高温時の R_{PTC} ができるだけ大きいポリマー PTC を作製しなければならないことが分かる．以上のことから，ポリマー PTC の抵抗値が十分に大きくなかったことが，トランジスタを完全にオフできなかった原因だと考えられる．

第4章 考察

本章では、これまでの実験によって得られた結果において、特に重要な部分の考察を行う。特に、良好な PTC 特性が得られた理由、高い繰り返し再現性が得られた理由、印刷によるポリマー-PTC の方が高い再現性を示した理由について考察する。

4.1 良好な PTC 特性が得られた理由

今回のポリマー-PTC ではよい PTC 特性が得られた。その理由として考えられるのは、ポリマーマトリックスに導電フィラーがよく混合したことである。これは 3.4.2 表面測定 (SEM, AFM) の SEM による観察からも分かる。また、小さい温度変化で PTC 良好な PTC 特性を得られたのは、ポリマーの体積膨張率が大きいことが理由だと考えられる。第 9 章付録の体積膨張率測定で計算された体積膨張率と一般的なポリマーであるポリ塩化ビニル、ポリマー-PTC のポリマーマトリックスとしてよく用いられるポリエチレン、液体の代表として水の体積膨張率をそれぞれ比べると表 4-1 のようになる。

表 4-1 代表的な材料と今回作製したポリマーの体積膨張率[93].

材料	体膨張率 [$10^{-4}/K$]
ポリエチレン	2.78
ポリ塩化ビニル	1.91
水	20.6
今回作製したポリマー	35.5

表 4-1 から今回作製したポリマーが大きな体積膨張率を有していることが分かる。これにより、小さい温度変化で良好な PTC 特性が得られたのだと考えられる。

更に、今回用いたポリマーの結晶化率が高かったことも良好な PTC 特性を示した理由だと考えられる。しかし、結晶化率については今回の研究では測定できなかったため、今後の課題とする。

4.2 高い繰り返し再現性が得られた理由

高い繰り返し再現性を示したのは、今回用いたポリマーが形状回復能力に優れているからであると考えられる。これは、3.4.2 表面測定 (SEM, AFM) の AFM において、融点以上の温度をかけた後でも形状を回復したことから言える。つまり、今回作製したポリマーに形

第4章 考察

形状記憶作用があったということである。実際に、今回用いたアクリル酸オクタデシルとアクリル酸ブチルは、片方または両方を材料とした形状記憶ポリマーが報告されている[76, 94]。形状記憶ポリマーの原理は、一般的にはポリマー同士を架橋し、その架橋構造が形状を記憶するというものである。アクリル酸ステアリルを用いた形状記憶のメカニズムは図 4-1 に示すものである。

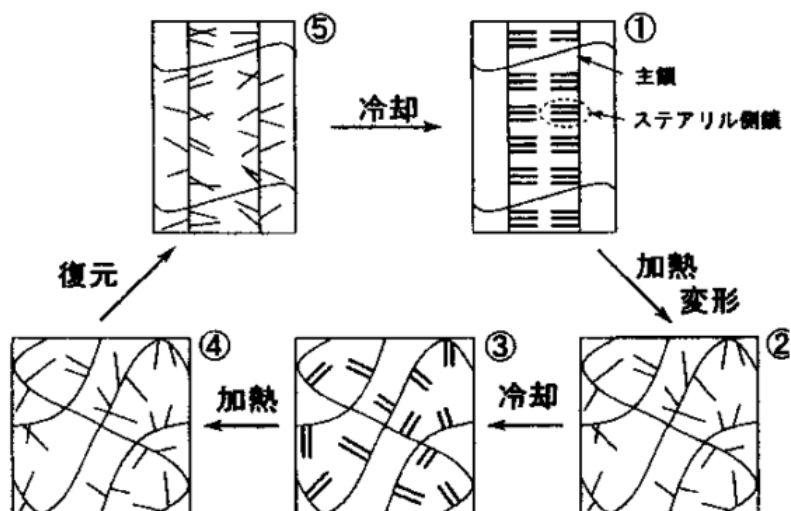


図 4-1 アクリル酸ステアリルを用いた形状記憶ポリマーのメカニズム[76].

まず、主鎖同士が架橋した①のような長方形の状態を考える。これに熱を加えるとステアリル側鎖が容易に融解する(②)。応力を加えてその状態で冷却することで、応力を取り除いてもポリマーはその形状を維持している(③)。これを再び軟化温度以上に加熱すると(④)、ポリマーは元の形状を復元し、冷却することで①の状態を回復する。このように考えると主鎖同士が架橋していることが形状記憶ポリマーのメカニズムに重要な役割を果たしていることが分かる。しかし、本研究で用いたポリマーは架橋を行っていない。このようなポリマーがなぜ形状記憶効果を有するのかについて考える。今回用いた材料であるアクリル酸ステアリルをモノマーとしたポリマーの側鎖が図 4-2 のような構造をとっているという報告がある[95]。今回作製したポリマーが図 4-2 のような構造をとっているとすると、ステアリル側鎖同士が分子間力により固定していることが考えられる。この固定作用が、架橋と同じ役割を果たし、形状記憶ポリマーの効果が発現したと考えられる。このような弱い力は形状記憶ポリマーとしては不十分だが、熱による体積膨張を回復するには十分な力であったと考えられる。



図 4-2 無架橋のステアリル側鎖の構造[95]. 横に伸びている太い線がポリマー主鎖, 上下に伸びているのがステアリル側鎖. 丸いのはジビニルベンゼンを表す.

4.3 印刷ポリマー-PTC が高い再現性を示した理由

3.3.7 印刷性において, それまで作製したポリマー-PTC よりも印刷によって作製したポリマー-PTC の方が高い再現性を示した. この理由として考えられるのは, 印刷によって作製したポリマー-PTC の方が電極構造的に有利であるということである. 3.3.7 印刷性でも示したが, 通常のポリマー-PTC の電極構造は, 図 4-3(a)に示すサンドイッチ型の構造を採用した. 一方で, 印刷で作製したポリマー-PTC の電極構造は図 4-3(b)に示す並列型の構造を採用した.

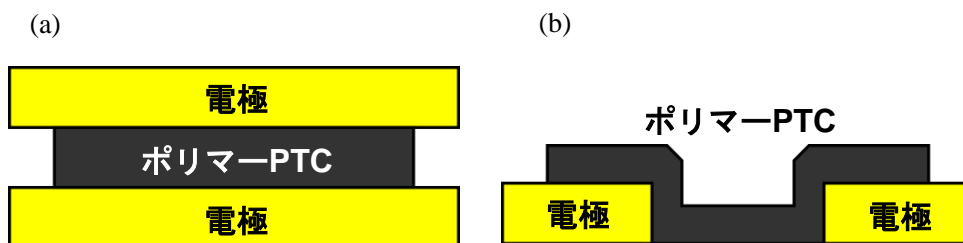


図 4-3 通常のポリマー-PTC の電極構造と印刷で作製したポリマー-PTC の電極構造. (a)通常のポリマー-PTC の電極構造. (b)印刷で作製したポリマー-PTC の電極構造.

第4章 考察

ポリマーPTCに熱が加えられて軟化すると、図 4-3(a)に示した構造では電極の自重による変形が懸念される。この他にも、測定のためにヒーターに固定したり固定を外したりするプロセスにおいても、図 4-3(a)の構造の方が、機械的負荷がかかりやすいと考えられる。

電極構造以外に、印刷によるポリマーPTCの方が良い繰り返し再現性を示した理由として考えられるのは、溶媒の影響で導電フィラーがよく拡散したということである。図 4-4に示すのは、通常のポリマーPTCの表面と印刷によって作製したポリマーPTCの表面の顕微鏡比較である。図 4-4をみると、通常のポリマーPTC表面（図 4-4(a)）よりも、印刷によって作製したポリマーPTC表面（図 4-4(b)）の方が導電フィラーであるグラファイトがよく分散しているように見える。つまり、白い塊のようなものが印刷によって作製したポリマーPTC表面の方が少なく、均一に見えるということである。これに関してはレーザー顕微鏡による観察しか行うことができなかつたため、SEMなどによる観察でより詳細に比較することが今後の課題である。

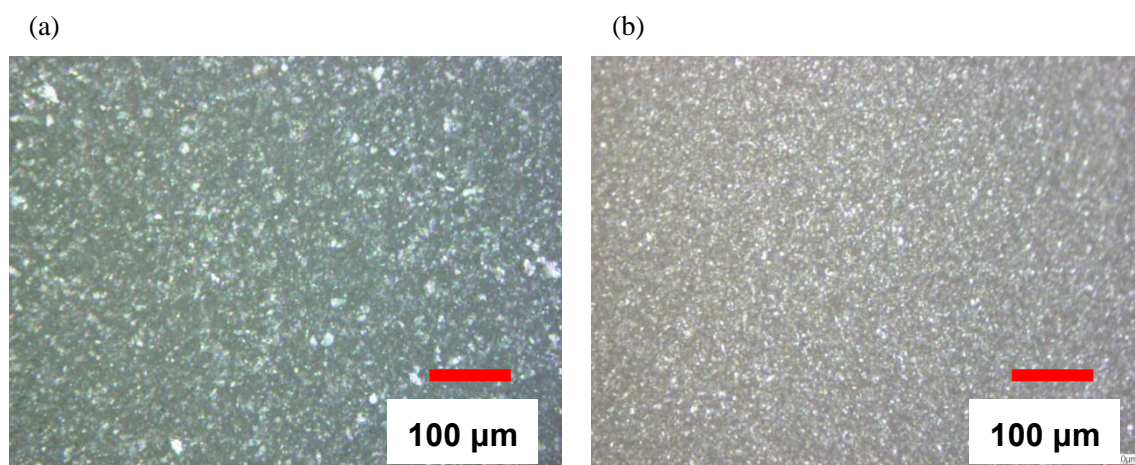


図 4-4 通常のポリマーPTC表面と印刷によって作製したポリマーPTC表面の顕微鏡比較。
(a)通常のポリマーPTCの表面レーザー顕微鏡図。(b)印刷によって作製したポリマーPTCの表面レーザー顕微鏡図。

第5章 まとめと今後の展望

5.1 まとめ

以下に、本研究で得られた結果についてまとめる。

1. ポリマーPTCの薄膜化

ポリマーPTCの25 μm までの薄膜化を達成した。この結果は、ポリマーPTCとしては報告されている中で、世界で最も薄い結果である。

2. 繰り返し再現性

今回作製したポリマーPTCは、100回の再現性を示した。この実験は2014年2月5日も継続中である。なお、この結果はポリマーPTCとして報告されている中で世界一である。

3. 印刷によるポリマーPTCの作製

今回作製したポリマーPTCが印刷プロセスによっても作製可能であることを示した。並列型構造電極上に印刷によって作製したポリマーPTCの抵抗変化率は、 $10^4 \sim 10^5$ とサンドイッチ型のそれよりも一桁から二桁小さいものとなった。しかし、印刷によって作製したポリマーPTCは200回を超える高い繰り返し再現性を示した。

4. 有機トランジスタの電流制御

今回作製したポリマーPTCと有機トランジスタを接続し、ポリマーPTCによる温度センシングを行った結果、ポリマーPTC温度を加えてトランジスタの電流値を抑制することに成功した。

本研究で作製したポリマーPTCの特性と報告されている研究の比較を表 5-1 に示す。

第5章 まとめと今後の展望

表 5-1 報告されている最高性能との比較.

研究	[51]	[52]	[54]	[58]	本研究 (印刷)
ポリマー	PE/PEO	LMUPE/ UHMPE	エステル樹脂	HDPE	SA/BA
フィラー	Ni	CF	C, Metal	MWCNT	CB
厚さ	1 mm	1.5 mm	-	0.2 mm	0.025 mm (0.14 mm)
抵抗比	10^7	10^9	10^3	10^5	$10^6(10^5)$
再現性	100 回	4 回	-	-	100 回 (>300 回)
印刷性	-	-	✓	-	✓

表 5-1 から、複数の項目で世界最高性能のものと並ぶ、もしくは超えるポリマーPTC が作製できたと言える。

5.2 今後の展望

本研究から、体温付近に反応温度を持つ薄膜で高性能なポリマーPTC の作製に成功した。さらに有機トランジスタと接続してその電流制御が可能であることも示した。今後はこのポリマーPTC をトランジスタアレイと接続し温度分布を計測することや、各点を温度で制御することが試みられると考えられる。また、生体応用を見据えて曲面での動作についても研究が行われると考えられる。その後、実際に生体応用がなされると考えられる。

さらに、今回の研究結果から形状記憶ポリマーのポリマーPTC のポリマーマトリックスへの応用の可能性が拓かれた。今後は形状記憶ポリマーをポリマーマトリックスとしたポリマーPTC の研究が行われると考えられる。これにより、ポリマーPTC の問題点であった低い繰り返し再現性が克服されることが期待される。

第6章 実績リスト

1. (Oral) Yuki Terakawa, Martin Kaltenbrunner, Tomoyuki Yokota, Tsuyoshi Sekitani, and Takao, Someya, “Planarization layer effect on organic transistors on 1.2-um-thick film”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Symposium V 20a-M1-9, Doshisha University, Japan, September 16-20, (2013).
2. (Poster) Tomoyuki Yokota, Yuki Terakawa, Shigeyoshi Ito, Martin Kaltenbrunner, Hagen Klauk, Ute Zschieschang, Tsuyoshi Sekitani, and Takao Someya, “Ultra flexible organic pseud-CMOS circuits with low operation voltage”, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Symposium V 18p-PM6-23, Doshisha University, Japan, September 16-20, (2013).
3. (Poster) Tomoyuki Yokota, Yuki Terakawa, Tsuyoshi Sekitani, Wakako Yukita, Mari Koizumi, Hiroshi Fuketa1, Kazuaki Yoshioka, Masaki Sekino, Makoto Takamiya, Takayasu Sakurai, and Takao Someya, “Organic Transistor Based Wireless Sensor System with ESD Protection Circuit”, 2014 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, April 21-25 (2014).
4. (発表予定) 横田知之, 寺川雄貴, 雪田和歌子, 小泉真里, 更田裕司, 吉岡和顕, 関野正樹, 高宮 真, 桜井 貴康, 関谷毅, 染谷 隆夫, “有機ショットキーダイオードを用いた静電気保護回路”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学, 3 月 17-20 日 (2014).
5. 本研究の内容は温度センサ (特願 2014-021767) として特許出願中である.

第7章 参考文献

- [1] J. A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V. R. Raju, V. Kuck, H. Katz, K. Amundson, J. Ewing, and P. Drzaic, "Paper-like electronic displays: large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks.", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **98**, 4835 (2001).
- [2] S. S. Kim, H.-J. Kwon, S. S. Y. Lee, H. Shim, Y. Chun, W. Choi, J. Kwack, D. Han, M. Song, S. Mohammadi, and I. Kee, "Low-power flexible organic light-emitting diode display device.", *Adv. Mater.*, **23**, 3511 (2011).
- [3] L. Zhou, A. Wanga, S.-C. Wu, J. Sun, S. Park, and T. N. Jackson, "All-organic active matrix flexible display", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 083502 (2006).
- [4] V. Subramanian, P. C. Chang, J. B. Lee, S. E. Molesa, and S. K. Volkman, "Printed organic transistors for ultra-low-cost RFID applications", *IEEE Trans. Components Packag. Technol.*, **28**, 742 (2005).
- [5] M. Jung, J. J. Kim, J. Noh, N. Lim, C. Lim, G. Lee, H. Kang, K. Jung, A. D. Leonard, J. M. Tour, and G. Cho, "All-Printed and Roll-to-Roll-Printable 13.56-MHz-Operated 1-bit RF Tag on Plastic Foils", *IEEE Trans. Electron Devices*, **57**, 571 (2010).
- [6] T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, "Conformable, flexible, large-area networks of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrixes.", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **102**, 12321 (2005).
- [7] B. Yoon, D.-Y. Ham, O. Yarimaga, H. An, C. W. Lee, and J.-M. Kim, "Inkjet printing of conjugated polymer precursors on paper substrates for colorimetric sensing and flexible electrothermochromic display.", *Adv. Mater.*, **23**, 5492 (2011).
- [8] T. Sekitani, T. Yokota, U. Zschieschang, H. Klauk, S. Bauer, K. Takeuchi, M. Takamiya, T. Sakurai, and T. Someya, "Organic nonvolatile memory transistors for flexible sensor arrays.", *Science*, **326**, 1516 (2009).
- [9] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, "Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability.", *Nat. Mater.*, **9**, 1015 (2010).

第7章 参考文献

- [10] D.-H. Kim, N. Lu, R. Ma, Y.-S. Kim, R.-H. Kim, S. Wang, J. Wu, S. M. Won, H. Tao, A. Islam, K. J. Yu, T. Kim, R. Chowdhury, M. Ying, L. Xu, M. Li, H.-J. Chung, H. Keum, M. McCormick, P. Liu, Y.-W. Zhang, F. G. Omenetto, Y. Huang, T. Coleman, and J. A. Rogers, "Epidermal electronics.", *Science*, **333**, 838 (2011).
- [11] J. Viventi, D.-H. Kim, L. Vigeland, E. S. Frechette, J. A. Blanco, Y.-S. Kim, A. E. Avrin, V. R. Tiruvadi, S.-W. Hwang, A. C. Vanleer, D. F. Wulsin, K. Davis, C. E. Gelber, L. Palmer, J. Van der Spiegel, J. Wu, J. Xiao, Y. Huang, D. Contreras, J. A. Rogers, and B. Litt, "Flexible, foldable, actively multiplexed, high-density electrode array for mapping brain activity in vivo.", *Nat. Neurosci.*, **14**, 1599 (2011).
- [12] H. Park, Y. Kim, E. S. Jung, and S. Kwon, "Implantable hybrid chrome silicide temperature sensor for power MEMS devices", *Micro Nano Lett.*, **6**, 895 (2011).
- [13] F. Doljack, "PolySwitch PTC Devices-A New Low-Resistance Conductive Polymer-Based PTC Device for Overcurrent Protection", *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, **4**, 372 (1981).
- [14] R. Strumpler, J. Skindhøj, J. Glatz-Reichenbach, J. H. W. Kuhlefeldt, and F. Perdoncin, "Novel medium voltage fault current limiter based on polymer PTC resistors", *IEEE Trans. Power Deliv.*, **14**, 425 (1999).
- [15] J. Skindhøj, J. Glatz-Reichenbach, and R. Strumpler, "Repetitive current limiter based on polymer PTC resistor", *IEEE Trans. Power Deliv.*, **13**, 489 (1998).
- [16] T. Kimura and S. Yasuda, "Self-temperature-control heaters by graphite-poly(ethylene glycol) mixed systems: mechanism of electrical conduction", *Polymer*, **29**, 526 (1988).
- [17] マイクロプロセッサを支える最新テクノロジーの世界, [Online]: <http://japan.intel.com/contents/museum/processor/> (2014年1月現在).
- [18] 新誠一, 「要点 カーエレクトロニクス・テクノロジー 進化する自動車技術」, 株式会社工業調査会 (2009).
- [19] J. LILIENFELD, "Method and apparatus for controlling electric currents", *US Pat. 1,745,175* (1930).

第7章 参考文献

- [20] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, "Electrical properties of polyacetylene/polysiloxane interface", *J. Appl. Phys.*, **54**, 3255 (1983).
- [21] C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaro, "Organic thin-film transistors: A review of recent advances", *IBM J. Res. Dev.*, **45**, 11 (2001).
- [22] K. Kuribara, H. Wang, N. Uchiyama, K. Fukuda, T. Yokota, U. Zschieschang, C. Jaye, D. Fischer, H. Klauk, T. Yamamoto, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Sekitani, Y.-L. Loo, and T. Someya, "Organic transistors with high thermal stability for medical applications.", *Nat. Commun.*, **3**, 723 (2012).
- [23] M. Kaltenbrunner, T. Sekitani, J. Reeder, T. Yokota, K. Kuribara, T. Tokuhara, M. Drack, R. Schwödauer, I. Graz, S. Bauer-Gogonea, S. Bauer, and T. Someya, "An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics.", *Nature*, **499**, 458 (2013).
- [24] M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Glowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Sariciftci, and S. Bauer, "Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility.", *Nat. Commun.*, **3**, 770 (2012).
- [25] M. S. White, M. Kaltenbrunner, E. D. Glowacki, K. Gutnichenko, G. Kettlgruber, I. Graz, S. Aazou, C. Ulbricht, D. A. M. Egbe, M. C. Miron, Z. Major, M. C. Scharber, T. Sekitani, T. Someya, S. Bauer, and N. S. Sariciftci, "Ultrathin, highly flexible and stretchable PLEDs", *Nat. Photonics*, **7**, 811 (2013).
- [26] 徳原健富, "塗布型有機半導体のトランジスタ応用と安定性試験", 東京大学工学部電気電子工学科卒業論文 (2011).
- [27] 高谷慎也, "自己組織化単分子膜を絶縁膜に用いたフレキシブル有機トランジスタ", 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻修士論文 (2009).
- [28] H. Fuketa, K. Yoshioka, Y. Shinozuka, K. Ishida, T. Yokota, N. Matsuhisa, Y. Inoue, M. Sekino, T. Sekitani, M. Takamiya, T. Someya, and T. Sakurai, "1 μ m-thickness 64-channel surface electromyogram measurement sheet with 2V organic transistors for prosthetic hand control", in *2013 IEEE International Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers*, **1**, 104 (2013).
- [29] 横田知之, "有機薄膜トランジスタの微細化と高周波増幅器への応用", 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士論文 (2013).

第7章 参考文献

- [30] H. Fuketa, K. Yoshioka, T. Yokota, W. Yukita, M. Koizumi, M. Sekino, T. Sekitani, M. Takamiya, T. Someya, and T. Sakurai, "Organic-Transistor-Based 2kV ESD-Tolerant Flexible Wet Sensor Sheet for Biomedical Applications with Wireless Power and Data Transmission Using 13.56MHz Magnetic Resonance", in *2014 IEEE International Solid-State Circuits Conference* (2014).
- [31] T. Ota, "特集 高分子のパーコレーション・フラクタル解析 導電性フィラー充てん高分子の PTC 特性とパーコレーション「PTC Characteristic and Percolation of Conductor-Filled Polymers」", *日本ゴム協会誌*, **77** (2004).
- [32] H. Tang, Z. Y. Liu, J. H. Piao, X. F. Chen, Y. X. Lou, and S. H. Li, "Electrical behavior of carbon black-filled polymer composites: Effect of interaction between filler and matrix", *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1159 (1994).
- [33] M. Narkis, A. Ram, and F. Flashner, "Electrical properties of carbon black filled polyethylene", *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 649 (1978).
- [34] S. L. Jiang, Y. Yu, J. J. Xie, L. P. Wang, Y. K. Zeng, M. Fu, and T. Li, "Positive temperature coefficient properties of multiwall carbon nanotubes/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 838 (2009).
- [35] H. P. Xu, Y. H. Wu, D. D. Yang, J. R. Wang, and H. Q. Xie, "STUDY ON THEORIES AND INFLUENCE FACTORS OF PTC PROPERTY IN POLYMER-BASED CONDUCTIVE COMPOSITES", *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **27**, 173 (2011).
- [36] 妹尾学・栗田公夫・矢野彰一郎・澤口孝志, 「基礎 高分子科学」, 共立出版株式会社 (2000).
- [37] F. Kohler, "Resistance element", *US Pat.* 3,243,753 (1966).
- [38] K. Matsushige, K. Kobayashi, N. Iwami, T. Horiuchi, E. Shitamori, and M. Itoi, "Nanoscopic analysis of the conduction mechanism in organic positive temperature coefficient composite materials", *Thin Solid Films*, **273**, 128 (1996).
- [39] K. Ohe and Y. Naito, "A New Resistor Having An Anomalously Large Positive Temperature Coefficient", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 99 (1971).
- [40] J. Meyer, "Glass transition temperature as a guide to selection of polymers suitable for PTC materials", *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 462 (1973).

第7章 参考文献

- [41] J. Meyer, "Stability of polymer composites as positive-temperature-coefficient resistors", *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 706 (1974).
- [42] C. Klason and J. Kubát, "Anomalous behavior of electrical conductivity and thermal noise in carbon black-containing polymers at T_g and T_m", *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 831 (1975).
- [43] H. M. Al - Allak, A. W. Brinkman, and J. Woods, "I-V characteristics of carbon black-loaded crystalline polyethylene", *J. Mater. Sci.*, **28**, 117 (1993).
- [44] W. Jia, X. Chen, and S. Li, "Effects of irradiation on PTC performance of LDPE/EPDM blends filled with carbon blacks", *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2317 (1996).
- [45] X. He, L. Wang, and X. Chen, "PTC effect in carbon black-filled ethylene-propylene-diene terpolymer systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1571 (2001).
- [46] H. Xie, P. Deng, L. Dong, and J. Sun, "LDPE/carbon black conductive composites: Influence of radiation crosslinking on PTC and NTC properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2742 (2002).
- [47] E.-S. Park, L. Wook Jang, and J.-S. Yoon, "Resistivity and thermal reproducibility of carbon black and metallic powder filled silicone rubber heaters", *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 1122 (2005).
- [48] E.-S. Park, "Resistivity and Thermal Reproducibility of High-Density Polyethylene Heaters Filled With Carbon Black", *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 690 (2006).
- [49] I. Mironi-Harpaz and M. Narkis, "Thermo-electric behavior (PTC) of carbon black-containing PVDF/UHMWPE and PVDF/XL-UHMWPE blends", *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 205 (2001).
- [50] M. Narkis, A. Ram, and Z. Stein, "Electrical properties of carbon black filled crosslinked polyethylene", *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 1049 (1981).
- [51] J. Jeon, H.-B.-R. Lee, and Z. Bao, "Flexible wireless temperature sensors based on Ni microparticle-filled binary polymer composites.", *Adv. Mater.*, **25**, 850 (2013).
- [52] Y. Xi, H. Ishikawa, Y. Bin, and M. Matsuo, "Positive temperature coefficient effect of LMWPE-UHMWPE blends filled with short carbon fibers", *Carbon*, **42**, 1699 (2004).
- [53] S. Bhadrakumari and A. Rabiya, "Electrical properties of composite temperature: dependent resistors", *Compos. Interfaces*, **21**, 173 (2014).

第7章 参考文献

- [54] 近藤清・伊藤洋哉・森口千賀, "PTC 特性を有する樹脂組成物", *日本国特許 特許第3312600号* (1998).
- [55] J.-W. Zha, W.-K. Li, R.-J. Liao, J. Bai, and Z.-M. Dang, "High performance hybrid carbon fillers/binary-polymer nanocomposites with remarkably enhanced positive temperature coefficient effect of resistance", *J. Mater. Chem. A*, **1**, 843 (2013).
- [56] 寺川雄貴, "1 マイクロメートル厚高分子フィルム上の有機トランジスタ", 東京大学工学部電気電子工学科卒業論文 (2012).
- [57] 北之迫浩輝, "薄膜フィルム基板の表面修飾と有機トランジスタの電気特性", 東京大学工学部電気電子工学科卒業論文 (2013).
- [58] X. J. He, J. H. Du, Z. Ying, and H. M. Cheng, "Positive temperature coefficient effect in multiwalled carbon nanotube/high-density polyethylene composites", *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 062112 (2005).
- [59] D. スタウファー著 小田垣孝訳, 「浸透理論の基礎」, 吉岡書店 (1988).
- [60] D. スタウファー・A. アハロニー著 小田垣孝訳, 「パーコレーションの基本原理 (原著第2版・修訂版)」, 吉岡書店 (2001).
- [61] M. O. Lisunova, Y. P. Mamunya, N. I. Lebovka, and A. V. Melezhyk, "Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites", *Eur. Polym. J.*, **43**, 949 (2007).
- [62] 山田均, "<技術レポート>パーコレーション理論による導電性複合材の物性発現機構", *ニチアス技術時報*, **5** (2002).
- [63] Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, and E. V. Lebedev, "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders", *Eur. Polym. J.*, **38**, 1887 (2002).
- [64] T. Takahashi, T. Yasuda, T. Ookubo, H. Awano, and K. Yonetake, "「カーボンナノチューブと高分子の複合機能化」 Functionalization of carbon nanotube/polymer composite", *TANSO*, **223**, 194 (2006).
- [65] J. F. Feller, I. Linossier, and Y. Grohens, "Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties", *Mater. Lett.*, **57**, 64 (2002).

第7章 参考文献

- [66] C. Zhang, C.-A. Ma, P. Wang, and M. Sumita, "Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction", *Carbon*, **43**, 2544 (2005).
- [67] 小沢美奈子, 「高分子学会編 高分子化学の基礎 第2版」, 株式会社 東京化学同人 (1994).
- [68] 遠藤剛・澤本光男・上垣外正己・佐藤浩太郎・青島貞人・金岡鐘局・平尾明・杉山賢次, 「高分子の合成 (上) ラジカル重合・カチオン重合・アニオン重合」, 講談社 (2010).
- [69] 井本稔, 「ラジカル重合論」, 株式会社 東京化学同人 (1987).
- [70] デジタルマルチメータの測定テクニックおよび測定定義 - National Instruments, [Online]: <http://www.ni.com/white-paper/3296/ja/#toc5> (2014年1月現在).
- [71] デジタル・マルチメータの使い方 - 横河メータ&インスツルメンツ (2014), [Online]: <http://www.yokogawa.com/jp-yimi/tm/TI/keimame/digital/sokutei.htm> (2014年1月現在).
- [72] "デジタル・マルチメータの測定誤差シリーズ デジタル・マルチメータの抵抗、DC電流、AC電流、周波数、周期測定誤差", *Appl. note*, **1389-2** (2012).
- [73] 南谷晴之・福田誠, 「基本を学ぶ 電気電子計測」, 株式会社 オーム社 (2013).
- [74] 中本高道, 「新板 電気・電子計測入門」, 実教出版株式会社 (2012).
- [75] H. Tang, J. Piao, X. Chen, Y. Luo, and S. Li, "The positive temperature coefficient phenomenon of vinyl polymer/CB composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1795 (1993).
- [76] 吉田昌充・堀川弘善・勝世敬一・岩越睦郎・吉田・光則・長田 義仁・Jiang Ping Gong・金子達雄・北井一史・長島洋一・加藤成弘・乾雅宏・八幡一宏・加川美香・金澤浩志・高橋春雄・小泉紀生, "形状記憶高分子ゲルの開発と応用に関する研究(第1報) - 形状記憶高分子ゲルの合成と成形加工 -", 北海道立工業試験場報告, **298** (1999).
- [77] T. Araki, T. Sugahara, M. Nogi, and K. Suganuma, "Effect of Void Volume and Silver Loading on Strain Response of Electrical Resistance in Silver Flakes/Polyurethane Composite for Stretchable Conductors", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 11PD01 (2012).
- [78] 齋藤安俊, 「物質科学のための 熱分析の基礎」, 共立出版株式会社 (1990).

第7章 参考文献

- [79] 泉美治・小川雅彌・加藤俊二・塩川二郎・芝哲夫, 「第2版 機器分析のてびき(3)」, 株式会社 化学同人 (2001).
- [80] 日本電子顕微鏡学会関東支部, 「走査型電子顕微鏡」, 共立出版株式会社 (2000).
- [81] 日本表面科学会編, 「表面分析技術選書 ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡」, 丸善株式会社 (2002).
- [82] 岩佐義宏・竹延大志, "基礎講座 <有機分子エレクトロニクスの基礎と応用>有機トランジスタ", 応用物理学会, **77**, 432 (2008).
- [83] H. Ibach・H. Lüth, 「固体物理学 新世紀物質科学への基礎」, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1998).
- [84] A. I. Mardare, M. Kaltenbrunner, N. S. Sariciftci, S. Bauer, and A. W. Hassel, "Ultra-thin anodic alumina capacitor films for plastic electronics", *Phys. Status Solidi*, **209**, 813 (2012).
- [85] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik, "Ultralow-power organic complementary circuits.", *Nature*, **445**, 745 (2007).
- [86] K. Fukuda, T. Hamamoto, T. Yokota, T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, and T. Someya, "Effects of the alkyl chain length in phosphonic acid self-assembled monolayer gate dielectrics on the performance and stability of low-voltage organic thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 203301 (2009).
- [87] T. Yamamoto and K. Takimiya, "Facile synthesis of highly pi-extended heteroarenes, dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]chalcogenopheno[3,2-*b*]chalcogenophenes, and their application to field-effect transistors.", *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2224 (2007).
- [88] S. Haas, Y. Takahashi, K. Takimiya, and T. Hasegawa, "High-performance dinaphtho-thieno-thiophene single crystal field-effect transistors", *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 022111 (2009).
- [89] U. Zschieschang, F. Ante, T. Yamamoto, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, K. Kern, and H. Klauk, "Flexible low-voltage organic transistors and circuits based on a high-mobility organic semiconductor with good air stability.", *Adv. Mater.*, **22**, 982 (2010).
- [90] U. Zschieschang, F. Ante, D. Kälblein, T. Yamamoto, K. Takimiya, H. Kuwabara, M. Ikeda, T. Sekitani, T. Someya, J. B.- Nimoth, and H. Klauk,

第7章 参考文献

- "Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) thin-film transistors with improved performance and stability", *Org. Electron.*, **12**, 1370 (2011).
- [91] K. Takimiya, T. Yamamoto, H. Ebata, and T. Izawa, "Design strategy for air-stable organic semiconductors applicable to high-performance field-effect transistors", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **8**, 273 (2007).
- [92] 内山直哉, "ジナフトチエノチオフェンを利用した自己組織化単分子絶縁膜上の有機トランジスタ", 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻修士論文 (2010).
- [93] 日本物理学会編, 「物理データ事典」, 朝倉書店 (2006).
- [94] T. TONG, "SHAPE MEMORY POLYMERS FORMED BY SELF-CROSSLINKING OF COPOLYMERS", *WO Pat. 2,009,146,352*, **1** (2009).
- [95] S. Livshin and M. S. Silverstein, "Crystallinity and Cross-Linking in Porous Polymers Synthesized from Long Side Chain Monomers through Emulsion Templating", *Macromolecules*, **41**, 3930 (2008).
- [96] 佐々木聰・雨宮隆・鴨下顕彦・露本伊佐男・中田聡, 「よみがえれ!科学者魂: 研究はひらめきと寄り道だ」, 丸善株式会社 (2009).
- [97] 大塚徳勝, 「そこが知りたい物理学」, 共立出版株式会社 (1999).

第8章 謝辞

本研究は多くの方のご支援とご協力により達成することができました。この場を借りて、心より感謝致します。

染谷隆夫教授には、普段お忙しい中でも多くの研究室ミーティングを通じて様々なアドバイスを頂きました。特に研究の進捗がないときなどは、毎回のミーティングは大変でしたが、そういった困難を経験せずに、自堕落な研究生活を送っていたとしたら、このように謝辞を書くことはできなかったと思います。心より感謝しております。

指導教員の関谷毅准教授には、実験テーマの方向性や実験方法について様々なアドバイスを頂きました。また、実験室でたまたまお会いした時には、お忙しいにも関わらず私の実験の進捗について真剣に耳を傾けて頂きました。様々なことに興味を持ち、次々と着想してはそれを実行に移していく発想力と行動力は、研究者としてだけでなく人として尊敬できるものでした。

研究推進主任である酒井真理様にも、企業出身者ならではの視点から研究に対するアドバイスを頂きました。心より感謝しています。

横田知之特任助教には、公私ともに非常にお世話になりました。その幅広い経験や知識、深い実験から研究の芽を見付けてくる能力は目標としたいと考えておりました。また、修士論文の大詰めの際に非常にお世話になったことは感謝してもしきれません。本当にありがとうございました。

東京工業大学資源化学研究所無機資源部門福島研究室の、梶谷孝特任講師、石割文崇助教には、DSCの測定でお世話になりました。DSC測定について素人である私の拙い質問にも、書籍を紹介しながら教えていただきましたことを心より感謝致します。

東陽テクニカ株式会社様には、温度を変えながらのAFM像という興味深いデータの測定を行っていただきました。本当にありがとうございました。

島津製作所の原田日出男様には、体積膨張率の測定を行っていただきました。慌ただしい測定依頼にも、心よく測定を行ってくださったことに心より感謝致します。ありがとうございました。

研究室の先輩である、栗原一徳氏、加藤裕氏、平田郁恵氏、徳原健富氏、永井（旧姓：三浦）純氏には大変お世話になりました。特に、栗原一徳氏には、公私ともにお世話になりました。分からないことがあるとすぐに人に聞く癖のある私に、丁寧に指導してくださいました。このことは、幾度と無く行き詰まりかけた実験の助けとなりました。本当にありがとうございました。加藤裕氏には、研究室に配属された学部4年の時に指導を賜りました。実験装置の使い方から実験の進め方まで研究の基本のキを教えてくださいました。ありがとうございました。

第8章 謝辞

同期である伊藤篤義氏，武直矢氏，松久直司氏とは，学部時代から同じ研究室で切磋琢磨することができました。同期達と過ごす中で自らの間違いに気付くことや，異なる価値観に触れることができ，私自身成長できたと感じております。本当にありがとうございました。

研究室の後輩である北之迫浩輝氏，志立練氏，平井宏光氏，李元領氏，依田玲央奈氏，甚野裕明氏，山本直人氏，Luangprasert Philipda 氏には，指導の中で自分の理解の不十分な点に気付くことができました。大変感謝しております。

外国人研究員である Martin Kaltenbrunner 氏，Lee Sung Won 氏，Chloé Bois 氏，Anna Cyganowski 氏，Jonathan Reeder 氏，Changjian Zhou 氏，Yiying Zhao 氏には，研究だけでなく，各国の文化などについて触れる機会を頂きました。ありがとうございました。特に，Martin Kaltenbrunner 氏には研究における的確なアドバイスを頂きました。ありがとうございました。また，Jonathan Reeder 氏には，本研究の肝となっているポリマーの紹介を始め，化学的な立場から様々な研究アドバイスを頂きました。ありがとうございました。

技術補佐員である雪田和歌子氏，小泉真里氏，立花勇太郎氏にも研究の手伝いなど様々にお世話になりました。ありがとうございました。

最後になりましたが，私の研究生生活を影で支えてくださった研究室秘書の鷹野玲美様，三浦真帆様，田代陽子様，山崎祥子，松岡一代様にも深く感謝しております。

2014年2月 寺川雄貴

第9章 付録

9.1 パーコレーションシミュレーション

2.4 パーコレーション理論で述べた通り，正方格子は $p_c = 0.6$ 付近でパーコレートする．これを確認するために $p = 0.5, 0.6, 0.7$ におけるパーコレートシミュレーションを行った．シミュレーションにはMicrosoft Excelマクロを用いた．プログラムの指針は次に示すものである [96]．

パーコレートシミュレーションのプログラム指針

1. 乱数を用いて左上から順に，各セルを確率 p_c で占有セルとする．
2. 隣り合う占有セルを同一クラスターとみなし，同じクラスター番号を付ける．
(ア) 自分が非占有セルであれば何もせずに次のセルに進む．
(イ) 自分が占有セルである場合，
 - ① 上と左が非占有セルである場合，自分に新しくクラスター番号を付ける．
 - ② 上と左のいずれかが占有セルである場合，その専有セルのクラスター番号と同じ番号を自分に付ける．
 - ③ 上と左が共に占有セルである場合，それらのクラスター番号の小さい方を自分に付け，さらに大きいクラスター番号が付いているセルを全て小さい方のクラスター番号で置き換える．
3. 全てのセルをソートした後，一行目と最終行の各セルを比べ，同じクラスター番号のものがあればパーコレートしたとみなす．

Tips1.

セルに直接書き込むと処理が非常に遅いので，はじめは内部配列で計算を行うべし．

以下の図 9-1 は 100x100 の正方格子におけるシミュレーションの結果である．灰色，黒で着色された部分が各クラスターを示しており，黒で着色された部分がパーコレートした最大のクラスターである．

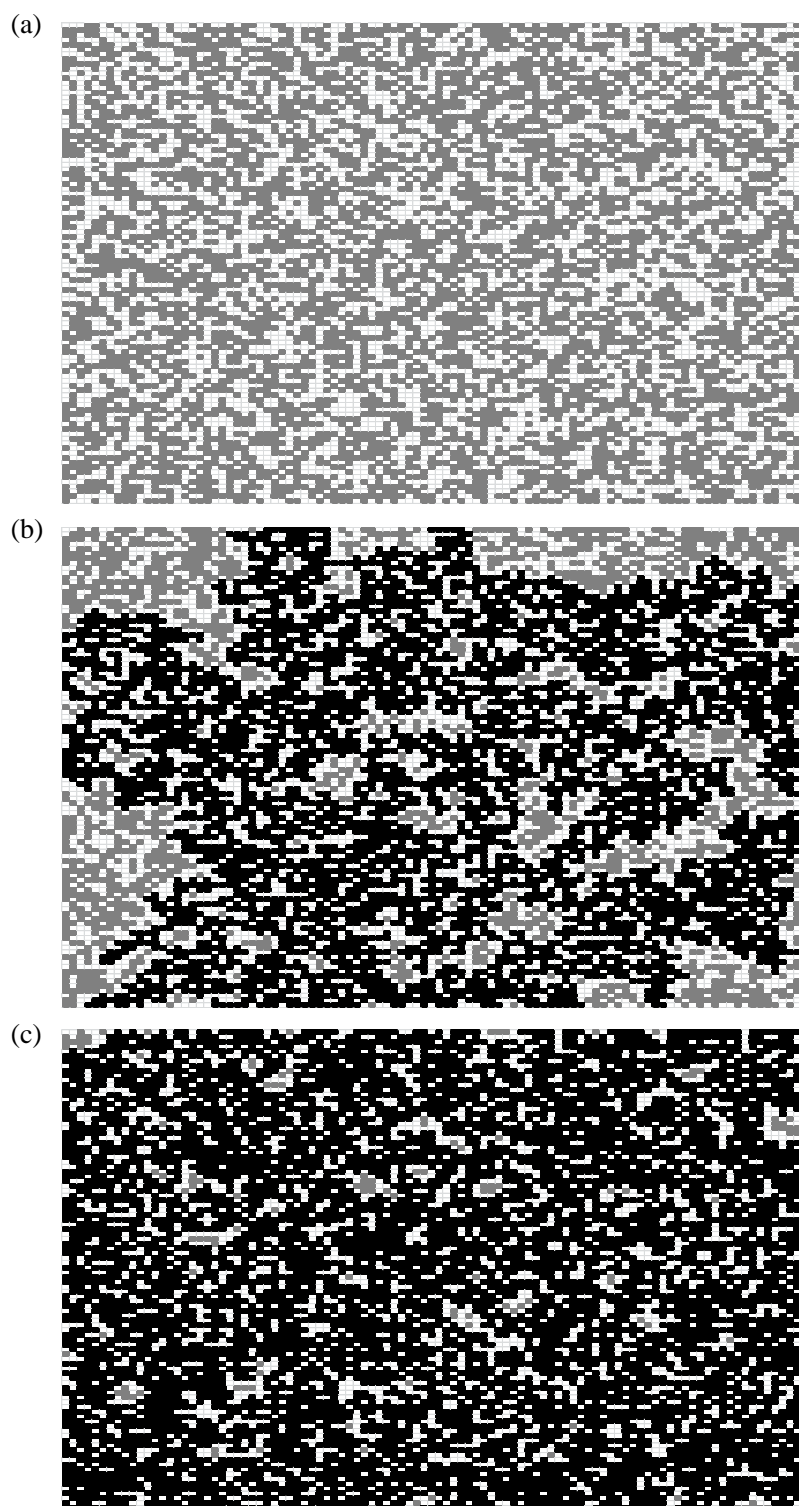


図 9-1 パーコレーションのシミュレーション.灰色・黒で着色された部分がクラスターで, 黒で着色された部分がパーコレートしたクラスター. (a) $p = 0.5$ のときのシミュレーション. (b) $p = 0.6$ のときのシミュレーション. (c) $p = 0.7$ のときのシミュレーション

第9章 付録

一般的に言われている通り, $p = 0.6$ 以降でパーコレートクラスターが観察された. 参考までに 1024×1024 の正方格子で $p = 0.6$ とした時のシミュレーション結果を図 9-2 に示す.

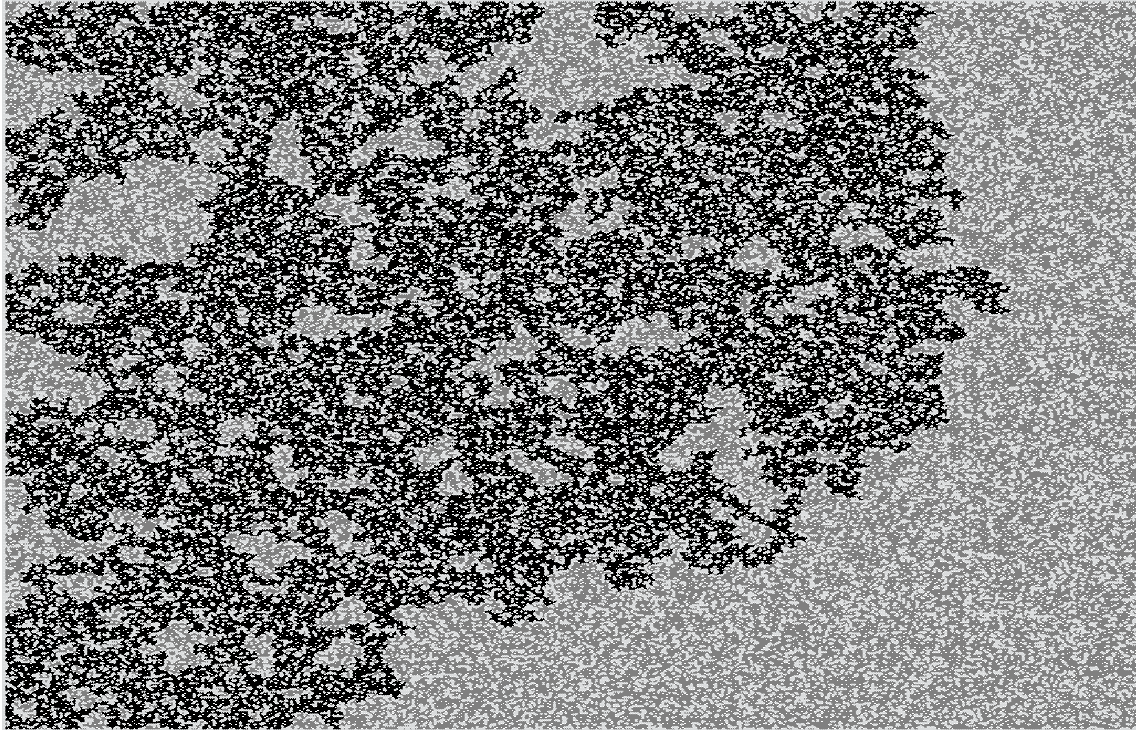


図 9-2 1024×1024 の正方格子, 密度 $p = 0.6$ のパーコレートシミュレーション結果. 灰色・黒で着色された部分がクラスターで, 黒で着色された部分がパーコレートしたクラスター.

では, $p = 0.6$ 付近ではパーコレートするクラスターが出現する確率はどのような値を取るのでしょうか. 以下にそのシミュレーション結果を示す. シミュレーションは, 100×100 の正方格子で行い, $p = 0 \sim 1$ において, 0.05 刻みで変化させ, パーコレートするかどうかを調べることにより行った. この試行を 100 回繰り返し, パーコレートした回数をパーコレート確率とした.

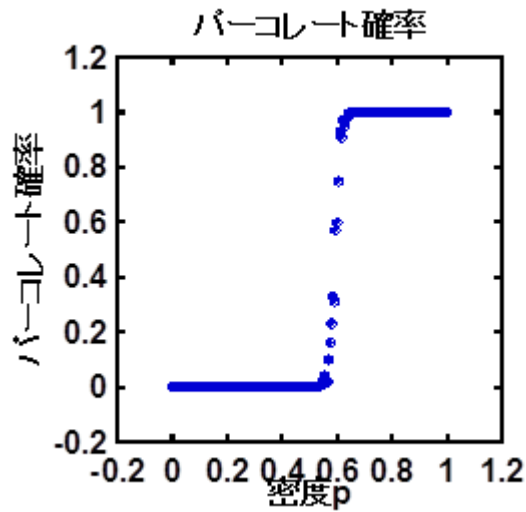


図 9-3 占有密度 p とパーコレート確率の関係のシミュレーション.

上の図に示された通り、密度が 0.6 付近でパーコレート確率が急激に上昇していることが分かる. このことから、正方格子におけるパーコレート閾値が 0.6 付近に存在することがシミュレーションによっても明らかとなった.

9.2 パーコレートシミュレーションの VBA コード

9.1 パーコレーションシミュレーションで行ったシミュレーションのソースコードを示す.

- パーコレートシミュレーションのソースコード

```
Sub パーコレーションシミュレータ()
    "*****入力待ち*****"
    "正方格子の大きさ"
    Dim size As String
    Do
        size = Application.InputBox(Prompt:="正方格子の大きさ", Default:="50", Type:=1)
        If size = "False" Then Exit Sub
    Loop While size < 1 And size <> Int(size)
    '横 M, 縦 N の正方格子
    M_ = size
```

```

N_ = size
'内部で使う縦横の変数
M = M_ + 1
N = N_ + 1
"密度
Dim density As String
    Do
        density = Application.InputBox(Prompt:="密度 (0~1) ", Default:="0.6", Type:=1)
        If density = "False" Then Exit Sub
    Loop While density > 1
'Cells(縦,横)
'内部で使用する配列
ReDim inCells(1 To N, 1 To M) As Variant
'クラスタ番号
cluster_num = 1
'パーコレートクラスタ数
perCluster = 0
'密度
p = density

.....プログラム本体.....
'シートを一旦クリア
Cells.Clear
startTime = Time
Application.StatusBar = "処理実行中..."
'外枠に 0 を代入
For i = 1 To M: inCells(1, i) = 0: Next i
For i = 1 To N: inCells(i, 1) = 0: Next i
'パーコレート閾値より大きければセルをクラスタ番号で埋める
For i = 2 To N
    For j = 2 To M
        If p >= Rnd() Then
            inCells(i, j) = 1
            GoSub NumCluster
        Else

```

```

        inCells(i, j) = 0
    End If
Next j
Next i
'inCells の値をセルに入れる
For i = 2 To N
    For j = 2 To M
        Cells(i, j) = inCells(i, j)
        If inCells(i, j) > 0 Then Cells(i, j).Interior.Color = RGB(128, 128, 128)
    Next j
Next i
'パーコレートを確認し, パーコレートしたクラスタに色づけ
For j = 1 To cluster_num - 1
    For i = 2 To M
        If inCells(2, i) = j Then
            For k = 2 To M
                If inCells(N, k) = j Then
                    perCluster = perCluster + 1
                    GoSub Color
                    GoTo Skip
                End If
            Next k
        End If
    Next i
End If
Next i
Skip:
Next j
runTime = Time - startTime
runHour = Hour(runTime)
runMinute = Minute(runTime)
runSecond = Second(runTime)
If runHour > 0 Then
    msg = runHour & "時間" & runMinute & "分" & runSecond & "秒かかりました"
ElseIf runMunite > 0 Then
    msg = runMinute & "分" & runSecond & "秒かかりました"
Else: msg = runSecond & "秒かかりました"
End If

```

```

If perCluster > 0 Then
    MsgBox msg & vbCrLf & perCluster & "個のクラスタがパーコレート"
Else: MsgBox msg & vbCrLf & "パーコレートしたクラスタはありません"
End If
Cells = ""
Application.StatusBar = False
Exit Sub
Exit Sub

""""""クラスタ番号を付ける""""""
NumCluster:
'上と左の格子の状態によって場合分け
top_cell = inCells(i - 1, j)
left_cell = inCells(i, j - 1)
'上と左が共に空の時
If top_cell = 0 And left_cell = 0 Then
    inCells(i, j) = cluster_num
    cluster_num = cluster_num + 1
End If
'どちらか一方が空の時
If top_cell = 0 Xor left_cell = 0 Then
    inCells(i, j) = Application.WorksheetFunction.Max(top_cell, left_cell)
End If
'両方埋まっている時
If top_cell > 0 And left_cell > 0 Then
    minVal = Application.WorksheetFunction.Min(top_cell, left_cell)
    maxVal = Application.WorksheetFunction.Max(top_cell, left_cell)
    inCells(i, j) = minVal
    '大きい方を小さい方に合わせる
    For k = 2 To i
        For l = 2 To M
            If inCells(k, l) = maxVal Then: inCells(k, l) = minVal
        Next l
    Next k
End If

```

```
Return

""""""パーコレートクラスタに色づけ""""""
Color:
Dim e As Object
    For Each d In Range(Cells(2, 2), Cells(N, M))
        If d.Value Like j Then
            d.Interior.Color = RGB(0, 0, 0)
            d.Font.Color = RGB(255, 255, 255)
        End If
    Next d
Return
End Sub
```

● パーコレート確率シミュレーションのソースコード

```
Sub パーコレート確率シミュレータ()
""""""""""入力待ち""""""""""
"横 M, 縦 N の正方格子
Dim size As String
    Do
        size = Application.InputBox(Prompt:="正方格子の大きさ", Default:="50", Type:=1)
        If size = "False" Then Exit Sub
    Loop While size < 1 Or size <> Int(size)
M_ = size
N_ = size
'内部で使う縦横の変数
M = M_ + 1
N = N_ + 1

"試行回数
Dim tryNum As String
    Do
        tryNum = Application.InputBox(Prompt:="パーコレートシミュレーション回数",
Default:="10", Type:=1)
        If tryNum = "False" Then Exit Sub
```

```

Loop While tryNum < 1 Or tryNum <> Int(tryNum)

"密度の分解能
Dim resolution As String
    Do
        resolution = Application.InputBox(Prompt="密度の分解能 (10～) ", Default="10",
Type:=1)
        If resolution = "False" Then Exit Sub
    Loop While resolution < 10 Or resolution <> Int(resolution)

"*****プログラム本体*****"
'Cells(縦,横)
startDate = Date
startTime = Time
Application.StatusBar = "処理実行中..."
Columns(1).Clear
Columns(2).Clear
Cells(1, 1) = "密度"
Cells(1, 2) = "パーコレート確率"
Cells(2, 1) = 0
Cells(2, 2) = 0
For pNum = 1 To resolution - 1
    p = pNum / resolution
    'パーコレート回数
    perNum = 0
    For a = 1 To tryNum
        'クラスタ番号
        cluster_num = 1
        'パーコレートクラスタ数
        perCluster = 0
        '内部で使用する配列
        ReDim inCells(1 To N, 1 To M) As Variant
        '外枠に 0 を代入
        For i = 1 To M: inCells(1, i) = 0: Next i
        For i = 1 To N: inCells(i, 1) = 0: Next i

```

密度より大きければ inCells をクラスタ番号で埋める

```

For i = 2 To N
  For j = 2 To M
    If p >= Rnd() Then
      inCells(i, j) = 1
      GoSub NumCluster
    Else
      inCells(i, j) = 0
    End If
  Next j
Next i
'パーコレーションを確認
For j = 1 To cluster_num - 1
  For i = 2 To M
    If inCells(2, i) = j Then
      For k = 2 To M
        If inCells(N, k) = j Then
          perCluster = perCluster + 1
          GoTo Skip
        End If
      Next k
    End If
  Next i
  Skip:
Next j
If perCluster > 0 Then
  perNum = perNum + 1
End If
Next a
Cells(pNum + 2, 1) = p
Cells(pNum + 2, 2) = perNum / tryNum
Next pNum
Cells(resolution + 2, 1) = 1
Cells(resolution + 2, 2) = 1
startDate = Date
runDate = DateDiff("d", startDate, Date)

```



```

runTime = Time - startTime
runHour = Hour(runTime)
runMinute = Minute(runTime)
runSecond = Second(runTime)
If runDate > 0 Then
    msg = runDate & "日" & runHour & "時間" & runMinute & "分" & runSecond & "秒かかり
    ました"
ElseIf runHour > 0 Then
    msg = runHour & "時間" & runMinute & "分" & runSecond & "秒かかりました"
ElseIf runMunite > 0 Then
    msg = runMinute & "分" & runSecond & "秒かかりました"
Else: msg = runSecond & "秒かかりました"
End If
MsgBox "シミュレーションが終了しました" & vbCrLf & msg
Application.StatusBar = False
Exit Sub

""""""クラスタ番号を付ける""""""
NumCluster:
'上と左の格子の状態によって場合分け
top_cell = inCells(i - 1, j)
left_cell = inCells(i, j - 1)
'上と左が共に空の時
If top_cell = 0 And left_cell = 0 Then
    inCells(i, j) = cluster_num
    cluster_num = cluster_num + 1
End If
'どちらか一方が空の時
If top_cell = 0 Xor left_cell = 0 Then
    inCells(i, j) = Application.WorksheetFunction.Max(top_cell, left_cell)
End If
'両方埋まっている時
If top_cell > 0 And left_cell > 0 Then
    minVal = Application.WorksheetFunction.Min(top_cell, left_cell)
    maxVal = Application.WorksheetFunction.Max(top_cell, left_cell)

```

```

inCells(i, j) = minVal
'大きい方を小さい方に合わせる
For k = 2 To i
    For l = 2 To M
        If inCells(k, l) = maxVal Then: inCells(k, l) = minVal
    Next l
Next k
End If
Return
End Sub

```

9.3 温度データ処理用 Excle マクロの VBA コード

ホットプレートのログファイルから、実験開始時間からの経過時間と温度の行列に変換するマクロのソースコードを示す。

```

Sub 温度マクロ()

    Path = ThisWorkbook.Path
    ChDrive Path
    ChDir Path

    txtFileName = Application.GetOpenFilename(FileFilter:="テキストファイル(*.txt),*.txt",
Title:="温度測定結果の TXT ファイルの選択", MultiSelect:=False)
    If txtFileName = 0 Then: Exit Sub

    '出力用ブックの定義
    Dim mainbook, mainsheet As String
    mainbook = "温度" & ".xls"
    Application.SheetsInNewWorkbook = 1
    Workbooks.Add
    ActiveWorkbook.SaveAs Filename:=mainbook

    '出力用シートの準備

```

```

Workbooks(mainbook).Activate
ActiveSheet.Range("A1").Value = "Time(Temp.)"
ActiveSheet.Columns(1).NumberFormatLocal = "HH:mm:ss"
ActiveSheet.Columns(1).ColumnWidth = 10.88
ActiveSheet.Range("B1").Value = "Time [min]"
ActiveSheet.Columns(2).NumberFormat = "0.00"
ActiveSheet.Columns(2).ColumnWidth = 12.13
ActiveSheet.Range("C1").Value = "Temperature [degC]"
ActiveSheet.Columns(3).ColumnWidth = 17.75

i = 2
Dim buf As String, str As Variant
Open txtFileName For Input As #1
Do Until EOF(1)
Line Input #1, buf
str = Split(buf, " ")
If i = 2 Then
    Cells(2, 1) = TimeValue(str(1))
    Cells(2, 2) = 0
    Cells(2, 3) = str(0)
Else
    Cells(i, 1) = TimeValue(str(1))
    '日マタギの処理
    '前が 23 時台で現在が 0 時台
    If Hour(Cells(i - 1, 1)) = 23 And Hour(Cells(i, 1)) = 0 Then
        intervalTime = (DateValue("2013/10/29") + Cells(i, 1)) - (DateValue("2013/10/28")
+ Cells(i - 1, 1))
        Cells(i, 2) = Cells(i - 1, 2) + (Hour(intervalTime) * 60 * 60 + Minute(intervalTime) *
60 + Second(intervalTime)) / 60
        Cells(i, 3) = str(0)
    Else
        intervalTime = Cells(i, 1) - Cells(i - 1, 1)
        Cells(i, 2) = Cells(i - 1, 2) + (Hour(intervalTime) * 60 * 60 + Minute(intervalTime) *
60 + Second(intervalTime)) / 60
        Cells(i, 3) = str(0)
    End If
End If

```

```

End If
i = i + 1
Loop
Close #1
ActiveWorkbook.Save
End Sub

```

9.4 抵抗計算用 Excel マクロの VBA コード

半導体パラメタアナライザの電流電圧特性ファイル群からそれぞれの抵抗値を計算し、時間と抵抗のデータに変換するためのマクロのソースコードを示す。

```

Sub 抵抗計算マクロ()

    .....準備.....

    '変数定義
    Dim csvFileName As Variant
    Dim path As String
    Dim startRow, startColumn, endRow As Variant

    path = ThisWorkbook.path
    ChDrive path
    ChDir path
    '複数ファイルパス名を取得
    csvFileName = Application.GetOpenFilename(FileFilter:="CSV ファイル(*.csv),*.csv",
    Title:="IV 測定結果の CSV ファイルの選択", MultiSelect:=True)

    'ファイルパス取得できなかったら
    If IsArray(csvFileName) = False Then
        Exit Sub
    End If

    'ファイルの個数
    numFile = UBound(csvFileName)

```

```
ReDim inCells(1 To numFile + 1, 3 To 4)
```

'出力用ブックの定義

```
Dim mainbook, mainsheet As String
```

```
mainbook = "抵抗" & ".xls"
```

```
Application.SheetsInNewWorkbook = 1
```

```
Workbooks.Add
```

```
ActiveWorkbook.SaveAs Filename:=mainbook
```

'出力用シートの準備

```
Workbooks(mainbook).Activate
```

```
ActiveSheet.Range("A1").Value = "Date"
```

```
ActiveSheet.Range("B1").Value = "Time"
```

```
ActiveSheet.Range("C1").Value = "Time [min]"
```

```
ActiveSheet.Range("D1").Value = "Resistance [Ohm]"
```

```
ActiveSheet.Columns(1).ColumnWidth = 11
```

```
ActiveSheet.Columns(3).NumberFormat = "0.00"
```

```
ActiveSheet.Columns(3).ColumnWidth = 12.13
```

```
ActiveSheet.Columns(4).NumberFormat = "0.00"
```

```
ActiveSheet.Columns(4).ColumnWidth = 15.88
```

```
.....プログラム本体.....
```

'ファイル名から日付と時間をシートに書き込む

```
i = 2
```

```
For Each Filename In csvFileName
```

```
    Cells(i, 1) = FileName2Date(dir(Filename))
```

```
    Cells(i, 2) = FileName2Time(dir(Filename))
```

```
    i = i + 1
```

```
Next
```

'一つファイルを開いてどこに ID,VD が格納されているかを調べる

```
Workbooks.Open csvFileName(1)
```

```
startRow = Cells.Find(What:="DataName", LookAt:=xlWhole).Row + 1
```

```
startColumn = Cells.Find(What:="DataName", LookAt:=xlWhole).Column + 1
```

```
endRow = ActiveSheet.UsedRange.Rows.Count
```

第9章 付録

```
With Application
    Set rx = .ActiveSheet.Range(Cells(startRow, startColumn + 1), Cells(endRow,
startColumn + 1)) 'X
    Set ry = .ActiveSheet.Range(Cells(startRow, startColumn), Cells(endRow, startColumn))
'Y
    inCells(2, 4) = Abs(.WorksheetFunction.Index(.WorksheetFunction.LinEst(ry, rx, Ture,
False), 1))
End With
ActiveWorkbook.Close SaveChanges:=False
Workbooks(mainbook).Activate
Cells(2, 3) = 0
inCells(2, 3) = 0
Cells(2, 4) = inCells(2, 4)

' それぞれのファイルを開いて
For i = 2 To numFile
    Workbooks.Open csvFileName(i)
    抵抗を計算
    With Application
        Set rx = .ActiveSheet.Range(Cells(startRow, startColumn + 1), Cells(endRow,
startColumn + 1)) 'X
        Set ry = .ActiveSheet.Range(Cells(startRow, startColumn), Cells(endRow,
startColumn)) 'Y
        inCells(i + 1, 4) = Abs(.WorksheetFunction.Index(.WorksheetFunction.LinEst(ry, rx,
Ture, False), 1))
    End With
    ActiveWorkbook.Close SaveChanges:=False
    '時間を計算
    intervalTime = (Cells(i + 1, 1) + Cells(i + 1, 2)) - (Cells(i, 1) + Cells(i, 2))
    inCells(i + 1, 3) = inCells(i, 3) + (Hour(intervalTime) * 60 * 60 + Minute(intervalTime) *
60 + Second(intervalTime)) / 60
    Next i

' 出力用シートに Time と Resistance を入力
Workbooks(mainbook).Activate
For i = 2 To numFile + 1
```

```

        For j = 3 To 4
            Cells(i, j) = inCells(i, j)
        Next j
    Next i
    ActiveWorkbook.Save
End Sub

''''''''''ファイル名を日付に変換する''''''''''
Function FileName2Date(name As String)
    underbarDate = Left(name, 10)
    FileName2Date = Replace(underbarDate, "_", "/")
End Function

''''''''''ファイル名を時間に変換する''''''''''
Function FileName2Time(name As String)
    underbarTime = Right(Left(name, 19), 8)
    FileName2Time = Replace(underbarTime, "_", ":")
End Function

```

9.5 体積膨張率測定(差し替え時に加えたデータ)

2.2 ポリマーPTCの動作原理で述べたとおり、ポリマーPTCの動作には、温度上昇時のポリマーの体積膨張が深く関わっている。そこで、作製したポリマーの体積膨張率を測定した。測定には図9-4に示すマイクロメリテックス乾式自動密度計 アイキュピックII 1340を用いた。実際の測定は島津製作所に協力・依頼して行った。



図 9-4 マイクロメリティックス乾式自動密度計 アイキュピック II 1340.

マイクロメリティックス乾式自動密度計 アイキュピック II 1340 の測定原理を簡単に説明する。まず体積が既知で環境に対して形状変化しづらいチャンバー内に試料を入れ、ガスを充満させてガス圧を測定する。次に、これをもう一つのチャンバーにつなぎ、その時のガス圧を測定する。チャンバー同士を繋ぐ前後の圧力、両チャンバーの体積から次のように試料の体積を測定することができる。ここで、 V_{samp} , V_1 , V_2 はそれぞれ、試料の体積、最初に試料を入れたチャンバーの体積、後で接続したチャンバーの体積であり、 P_1 , P_2 はそれぞれ最初のガス圧力、チャンバーを接続した圧力である。

$$V_{samp} = V_1 - \frac{V_2}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (\text{式.9.})$$

さらにこの機器には精密な重量計が付いており、重量を体積で割ることにより密度を算出する。これはこの機器の原理上、同一サンプルで温度を上げて体積を測定することが不可能であり、密度または比容（単位重量あたりに占める体積のことで、密度の逆数）で体積変化を比較するためである。

上記の機器を用いて、23°C と 33°C におけるポリマーの密度を測定した。表 9-1 に測定結果を示す。

表 9-1 ポリマーの体積膨張率測定結果

試料名	密度 [g/cm ³]	体積 [cm ³]	試料重量 [g]
ポリマー(23°C)	0.9803	0.6832	0.6697
ポリマー(33°C)	0.9467	0.6772	0.6411

表 9-1 の結果をみると、過熱することにより比容が 3.5% 増加していることが分かる。次に、今回作製したポリマーと一般的な物質の膨張率を比較する。熱膨張を表す数値としては、線

第9章 付録

膨張率と体膨張率が一般的に用いられる。線膨張率とは、温度を 1°C 上げた時にどれだけ材料が伸長するかを表した係数で、体膨張率とは、温度を 1°C 上げた時にどれだけ体積が膨張するかを表した係数である。以下に、上で得られた結果から体膨張率の計算方法および計算結果を示す。まず、体膨張率 β は次のように定義される。

$$\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (\text{式.10}).$$

ここで、 V は体積、 T は温度である。日常的な温度範囲では固体・液体の体積膨張率 β は小さく、温度によらず一定とみなせるため、固体・液体の体積は次のように表される[97]。

$$V = V_0(1 + \beta t) \quad (\text{式.11}).$$

ここで、 V_0 は基準温度における体積、 t は基準温度からの温度変化である。さらに、重量が温度によらず一定と仮定すると、上式は密度 ρ を用いて次のように表すことができる。

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} (1 + \beta t) \quad (\text{式.12}).$$

今回の測定では 23°C と 33°C で体積の測定を行ったため、基準温度を 23°C とすると、 $t = 10$ と決まる。これらの数値と表 9-1 に示した結果を上式に代入し、 β を計算すると以下のようになる。

$$\beta = \frac{\frac{\rho_0}{\rho} - 1}{t} = \frac{\frac{0.9803}{0.9467} - 1}{10} = 0.003549 \dots = 35.5 \times 10^{-4} \text{ [}^\circ\text{C]} \quad (\text{式.13}).$$

一般的にポリマーは、複雑に絡み合った構造をしているため異方性はなく、そのような場合には線膨張率を α 、体膨張率を β とすると次の式が成り立つ。

$$\beta = 3\alpha \quad (\text{式.14}).$$

よって、線膨張率 α は次のように求まる。

$$\alpha = \frac{\beta}{3} = 1183 \times 10^{-6} [/^{\circ}\text{C}] \quad (\text{式.15}).$$

表 9-2 に一般的な物質の膨張率と、今回作製したポリマーの膨張率を示す。

表 9-2 様々な材料と今回作製したポリマーの膨張率[93, 97].

物質名	体膨張率 [$10^{-4} /^{\circ}\text{C}$]	線膨張率 [$10^{-6} /^{\circ}\text{C}$]
アルミニウム		23.1
金		14.2
グラファイト (<i>a</i> 軸)		-1.2
グラファイト (<i>c</i> 軸)		25.9
ポリエチレン	2.78	
ポリ塩化ビニル	1.91	
水	20.6	
今回作製したポリマー	35.5	1183

本来、膨張率は測定方法が JIS によって規格化されており、今回用いた測定方法および計算はそれに則っているわけではないため、単純な比較はできない。しかし、表 9-2 をみると、今回作製したポリマーの線膨張率が他の物質に比べて非常に大きいことがわかる。

【考察】

今回、この測定から得られた膨張率は他の材料に比べて非常に大きいものとなった。これは今回作製したポリマーが小さい温度変化で堆積を容易に膨張するということである。これは本研究で作製したポリマー PTC が比較的小さい温度範囲で反応することと一致する。