

5

助成番号 0005

フィルター充填構造への高電圧印可によるセラミックスメンブレンの作製

助成研究者：岸本 昭(東京大学 生産技術研究所)

共同研究者：平野 晋吾(日本学術振興会特別研究員)

絶縁体マトリックス中に、電気伝導性のフィルターを充填させる際、充填量を増やしながら全体の電気抵抗を測定すると、フィルターの体積分率がある一定のところ抵抗値が下がりフィルターの比抵抗に近いものが得られる。これは上記体積分率(臨界体積分率： V_c)で全体への導電パスが形成されたためと考えられる(パーコレーション(浸透)理論)。パーコレーションを有する複合体は構成物の熱膨張率、弾性率の差を利用した、温度・歪みセンサーとして研究が行われてきた。臨界体積分率： V_c は構成物同士の粒径比、フィルターのアスペクト比に依存するが、後者をうまく選択すれば10%程度のフィルター充填率で導電パスを形成させることが可能である。パスがあるということはフィルター同士の接触があるということであり、この接触部分を固定化すれば充填率10%以上の網目構造を有する強固な構造体を作製できると考えられる。

我々は既に、フィルター充填構造を用い高電圧印加により、フィルター同士を結合させると同時にマトリックスを飛散させ、十分な細孔を有する支持体を作製している。より大面積で強固な支持膜作製の指針として、高電圧印加時の導電経路の見積もりを行った。

複合体に高電圧を印加し、電流値の時間依存測定すると、PTCRによる絶縁体のスイッチングがバイアス印加直後に見られる。3秒後程度から電流値は徐々に増加し、急激な電流増加によりブレークダウンにいたる。バイアスを印加してからブレークダウンに至るまでの時間は、500Vから900Vの印加電圧の範囲で、印加電圧を増加させるにつれて減少することがわかった。このようなブレークダウン時間の印加電圧依存性から、本系ではジュール熱がブレークダウンに深く関与していることが示唆される。印加電圧が大きくなると、ブレークダウンとともに大きな音響と可視領域の光を発生し、薄膜は剥離する。

ついでブレークダウン時の連続写真撮影から、ホットスポットが一方の電極/材料界面付近に生成していることがわかった。ホットスポットは時間とともに成長し、パーコレーションの伝導経路に沿って迂回しながら進展していく。やがてホットスポットはもう一方の電極に達し、連続したフィラメント状の導電領域から強い発光が観測される。局所的な熱の生成が電氣的なブレークダウンの引き金となっているという意味で、報告者らはこれを熱-電気ブレークダウンと呼んでいる。この電気フィラメントの生成が、ブレークダウン時の急激な電流増加の原因であると思われる。ホットスポットは正極、負極いずれからもあるいは双方同時に生成し、必ずどちらかの極に発生するということはなかった。これより、ブレークダウンは導電特性が不均質な部分に支配されており、ある局所的な箇所がPTCR転移温度を超えたとき発生するものと思われる。

5

助成番号 0005

フィルター充填構造への高電圧印可によるセラミックスメンブレンの作製

助成研究者：岸本 昭（東京大学 生産技術研究所）

共同研究者：平野 晋吾（日本学術振興会特別研究員）

1. 背景

有塩食品の代表である醤油の製造工程では醤油おりが発生する。醤油おりはその99%以上が製品として回収できるにも関わらず、回収により粘度が上昇するため従来の管状膜モジュールでは60%程度しか回収されてこなかった。最近、分離膜あるいは分離膜間の空隙で攪拌翼が回転する平板膜モジュールが検討されている。中でも、分離膜が回転するタイプのものは、回転翼のスピードが数百rpmにも達するため、剛性の高い材料でモジュールを組む必要がある。分離膜は活性層と支持体からなるが、支持体の剛性を高めようとするとう透過性が落ちるといった問題があった。我々は既に、高分子中へのセラミックスフィルター充填構造を用い、高電圧印加によりフィルター同士を結合させ、十分な細孔を有しながら剛性を有する支持体を作製している。これは繊維状フィルター同士の結合は部分的であっても、内部に三角形状のトラス構造を形成するためバルク体に準ずる機械特性を有するに至ったと考えられる。複合材料の分野ではセラミックスの繊維を織物としてマトリックス中に導入する手法が考案されているが、本手法はマトリックスを飛散させ、結合したフィルター集合体を用いる点でこれとは異なっている。また通常の加熱方法では、フィルター同士の結合が形成される前に、高分子マトリックスが飛散してしまい、硬化前に高分子中に構成された分散状態が保持されず凝集してしまう。これに対し高電圧印加では、抵抗の高い接触部分が優先的かつ瞬時に自己発熱するため、結合後にマトリックスが飛散する。

絶縁体マトリックス中に、電気伝導性のフィルターを充填させる際、充填量を増やしながら全体の電気抵抗を測定すると、フィルターの体積分率がある一定のところで抵抗値が下がりフィルターの比抵抗に近いものが得られる。これは上記体積分率（臨界体積分率： V_c ）で全体への導電パスが形成されたためと考えられる（パーコレーション（浸透）理論）図1。パーコレーションを有する複合体は構成物の熱膨張率、弾性率の差を利用した、温度・歪みセンサーとして研究が行われてきた。臨界体積分率： V_c は構成物同士の粒径比、フィルターのアスペクト比に依存するが、後者をうまく選択すれば10%程度のフィルター充填率で導電パスを形成させることが可能である。パスがあるということはフィルター同士の接触があるということであり、この接触部分を固定化すれば充填率10%以上の網目構造を有する強固な構造体を作製できると考えられる。

我々は既に、フィラー充填構造を用い高電圧印加により、フィラー同士を結合させると同時にマトリックスを飛散させ、十分な細孔を有する支持体を作製している。より大面積で強固な支持膜作製の指針として、高電圧印加時の導電経路の見積もりを行った。

2. 緒言

導電体-絶縁体無秩序複合体におけるパーコレーション(浸透)臨界組成付近の輸送現象や構造における特徴は非常に興味深い研究対象である。なぜなら、これらは工学的に重要な応用分野を含んでいるばかりでなく、理論的にも未解決な課題があるためである^{1,2)}。これまでの研究では、これら導電体-絶縁体無秩序複合体における正の抵抗温度係数(PTCR)を示すような非線形な現象が主に研究対象となってきた³⁻⁹⁾。最近ではこのような非線形の特性に加え、これらの素子はハイパワースイッチング素子としての応用を念頭にいった研究がなされている¹⁰⁻¹²⁾。しかしながら、これらの素子の詳細な物理的機構、特に、高電界下での挙動については十分に理解されているとは言えない。

無秩序系における絶縁破壊、亀裂破断、などの破壊現象は基礎物性として極めて重要であり、これまでは統計的な評価がなされてきた。Soderbergは二次元的な不均質体が高電界にさらされたときの電気的な破壊現象について考察している¹⁴⁾。この電気的な破壊に際しては、高いエネルギーを持つ領域が存在し、ここでは生成するジュール熱が多量であるためこの領域は“ホットスポット”と呼ばれている。二次元二種抵抗体モデルでは電界を印加するとこのようなホットスポットがランダムに生成するとされる。導電性複合体のような現実の無秩序複合体ではホットスポットでの発熱が非常に大きいとき、赤熱して目視しうると考えられる。報告者の知る限り、実際にこのような現象を導電体-絶縁体複合において確認した例はない。

本報告では、導電体-絶縁体無秩序複合体においてこのようなホットスポットの生成と進展を確認した。ホットスポットは最も電流を通しやすい導電パスの、複合体/電極界面の一方で生成し、全体に広がって行く様子が確認された。

ホットスポットの生成を三次元的に観察することは困難であるため、今回の研究では複合体を薄膜状に形成し、擬二次元的な系におけるブレイクダウン挙動を観察した。

3. 実験方法

ビスフェノールAタイプエポキシ樹脂(DGEBA)、ジアミン系硬化剤(ATU)、針状導電性フィラー($\text{SnO}_2(\text{Sb})\text{-CoatedTiO}_2$ 、(平均粒径; $\phi 0.3 \times 5.2 \mu\text{m}$))、1,4-ジオキササンからなるコーティング液を調製した。この際均質混

合させるために、自転公転式高速攪拌器 (MX-201, シンキー) を用いた。この攪拌器は遠心力により混合液中の気泡を排出しつつ混合するため、均質で気泡のない塗布液が得られる。

得られた塗布液をスピンドーターにより 1600 rpm、20秒の条件でガラス基板状に塗布のち、熱硬化用オーブンに入れ、130°Cで二時間保持することにより作成した (図2)。

得られた各種組成の複合体について表面抵抗率-温度特性を、定電圧印加直流二端子法により測定した。このときは発熱を防ぐため 20 μ A以下の通電量とした。

ついで、ブレークダウン挙動を観察するため、パーコレーション臨界組成以上のフィラー充填量をもつ薄膜について、高電界を印加した。ブレークダウン観測の試料のフィラー充填量は 15.2vol%であり、シート抵抗は室温で約 100 k Ω /□であった。電極間隔は 1.5mmとした。試料形状を図3に示す。スイッチング特性の評価のためエレクトロメータ (R8340A、アドバンテスト) および定電圧電源を用いた。この系での最大出力電圧は 1 kVであり、最大電流量は 14 mAであった。また、複合体中の電流値のモニタリングはサンプリング間隔 63 Hzで行った。500V以上での高電界下での発光特性をデジタルカラービデオカメラ (DXC-537, ソニー) を用いて記録した。

4. 結果と考察

作製した複合膜の表面および破断面をSEMによって観察したところ、ボイドは認められなかったが、あるていどのフィラー凝集が見られた。膜厚はほぼ 7 μ m程度で一定であった。図4に 25°Cにおける複合膜の表面抵抗率の組成依存性を示す。フィラー体積率の増大に伴い、約 6 vol%の組成で鋭い抵抗率の減少が観察され、それ以上のフィラー添加でさらに抵抗率は減少した。これらの結果から臨界値である 6vol%以上のフィラー添加により、そのパーコレーションによる網状導電パスが絶縁性マトリクス中で形成されていることがわかる。

ランダム配向繊維-高分子複合体の場合、ネットワーク形成は主に、幾何学的因子、特に繊維のアスペクト比に依存する。実際、繊維アスペクト比の増大に伴い、ネットサー区を形成するのに必要な繊維の体積率は減少することが報告されている。本研究で用いたフィラーの平均アスペクト比は 18であり、このため球状の充填物に比べパーコレーションの臨界体積率が減少したと思われる。

図5に室温で複合体薄膜に印加する電圧を上昇させたときの電流値の変化 (I-V特性) を示す。電流-電圧の依存性は約 100 V以下ではほぼリニアであ

り通常のオーミック特性を示した。これ以上では、電流値は電圧の増加に従い減少することがわかった。180V以下の領域では電流値は2分以内に定常値に達した。我々は既に図6に示すような正の抵抗温度係数（PTCR）特性を同種の導電体-絶縁体複合薄膜について報告しており、この場合は印加電圧が小さくても雰囲気温度が130℃付近に上昇すると抵抗値の増大に伴う、電流値の減少が見られた。以上から判断して、図5における電流値の非線形性は印加電圧増大により複合膜に生成する熱量が増大し、PTC転移温度（約130℃）に到達したことによると考えられる。同様の非線形性はすでにもっと低電圧でも報告されているが¹³⁾、本研究の材料系では180V以上の印加では電流値のふらつきが見られた。

印加電圧を200V以上にすると、電流値のふらつきはより顕著となり、電流値は逆に徐々に上昇に転じる。電圧を240Vにすると電流の急激な増加を伴ったブレークダウンが電圧印加から1-4分後に認められた。このブレークダウンは高抵抗相から低抵抗相への転移であるが、薄膜がわずかに変色した程度であり、膜の剥離もそれほど激しいものではなかった。

図7には240Vを大幅に上回る900Vを室温で印加したときの電流値の時間依存性を示す。PTCRによる絶縁体のスイッチングがバイアス印加直後に見られる。3秒後程度から電流値は徐々に増加し、急激な電流増加によりブレークダウンにいたる。バイアスを印加してからブレークダウンに至るまでの時間は、500Vから900Vの印加電圧の範囲で、印加電圧を増加させるにつれて減少することがわかった。このようなブレークダウン時間の印加電圧依存性から、本系ではジュール熱がブレークダウンに深く関与していることが示唆される。印加電圧が大きくなると、ブレークダウンとともに大きな音響と可視領域の光を発生し、薄膜は剥離する。高抵抗から低抵抗に移行する際、しばしば基板が破壊することから、ブレークダウン時には相当の高温に達しており、熱衝撃を受けていると考えられる。

図8に900Vを複合薄膜に印加した際の、ブレークダウンの様子を1/60秒間隔で撮影した、連続写真を示す。ホットスポットが一方の電極/材料界面付近に生成していることがわかる。ホットスポットは時間とともに成長し、パーコレーションの伝導経路に沿って迂回しながら進展していく。やがてホットスポットはもう一方の電極に達し、連続したフィラメント状の導電領域から強い発光が観測される。局所的な熱の生成が電氣的なブレークダウンの引き金となっているといういみで、報告者らはこれを熱-電気ブレークダウンと呼んでいる。図7と8を比較するとこの電気フィラメントの生成によりブレークダウン時の急激な電流増加の原因であると思われる。ホットスポットは正極、負極いずれからもあるいは双方同時に生成し、必ずどちらかの極に発生すると言

うことはなかった。これより、ブレークダウンは導電特性が不均質な部分に支配されており、ある局所的な箇所がPTCR転移温度を超えたとき発生するものと思われる。

以上の結果より、電極／材料界面での熱の生成は他の領域よりも大きいことが示唆される。もし電極間のひとつの導電パスを一つの抵抗体で表すとすると、複合体の抵抗はこれら抵抗体が並列につらなった構造として表される。この場合、それぞれの抵抗体に加わる電圧は印加した電圧に等しい。従って、もっとも流れやすい抵抗体で生成するジュール熱が最も大きい。

次に、この最も流れやすい抵抗体での温度分布を考える。導電性フィラーは物理的に接触して導電パスを形成しているとすると、電極間の一本の導電パスは導電性を持つフィラーの抵抗、フィラー間の接触抵抗、フィラー電極界面抵抗により構成される。しかしながら、フィラーの抵抗値は後の二つより小さいと考えられるので、ジュール熱の生成を考えるときには、フィラー間の接触抵抗 (R_f) およびフィラー電極界面抵抗 (R_e) のみを考慮すればよい。

電流 I が最も流れやすい導電パスを流れるとすると、フィラー間 (H_f) および電極界面で (H_e) 生成する熱量は $R_f I^2$ および $R_e I^2$ に比例する。実験結果より、電極／材料界面での熱生成は他の領域より大きかったことより、 H_e は H_f より大きく、従って $R_e \gg R_f$ が示唆される。以上より、ホットスポットは最も流れやすい導電パスのうち、電極／材料界面に近いフィラーまたはフィラー集合体上に最初に生成すると考えられる。時間とともに、新しく生成したホットスポットが熱伝導の影響を受けて成長し、熱－電気ブレークダウンに至る。ブレークダウン以前の緩やかな電流の増加はジュール熱に誘起されたキャリア濃度の増加によるものと考えられる。

Duggal らは導電性高分子複合体における、良導体から絶縁体へのスイッチング特性は、電極／材料界面のみで起こると指摘している。報告者らの系でも熱－電気ブレークダウンは電極／材料界面の局所電気物性に依存することがわかった。ブレークダウンはバルクを貫通して起こり電気特性のスイッチングは絶縁体から良導体へ変化する点で大きくことなる。Duggal らの報告との違いは、電流密度、時間スケール、フィラーの材質、他多くの因子によるものと考えられるが何が支配的因子であるかはわかっていない。

[まとめ]

メンブレン作製の基礎研究としてブレークダウン経路を見積もった。ブレークダウンは一導電パス上に発光柱が形成される。この知見をもとに、試料の分散性を制御し、より広い面積へのメンブレン形成指針としたい。

- 1) R. P. Kusy and D. T. Turner: *Nature*(London)229(1971)58.
- 2) R. Viswanathan and M.B. Heaney: *Phys.Rev.Lett.*75(1995)4433.
- 3) M. B. Heaney: *Appl.Phys.Lett.*69(1996)2602.
- 4) R. Strümpfer: *J.Appl.Phys.*80(1996)6091.
- 5) K. Ohe and Y.Naito: *Jpn.J.Appl.Phys.*10(1971)99.
- 6) J. Meyer: *Polym.Eng.Sci.*13(1973)462.
- 7) F. Carmona, E.Valot, L.Servant and M.Ricci: *J.Phys.(France)*2(1992)503.
- 8) S. Hirano and A.Kishimoto: *Appl.Phys.Lett.*73(1998)3742.
- 9) S. Hirano and A.Kishimoto: *Jpn.J.Appl.Phys.*37(1998)L1190.
- 10) A. R. Duggal and L.M.Levinson: *Appl.Phys.Lett.*71(1997)1939.
- 11) A. R. Duggal and L.M.Levinson: *J.Appl.Phys.*82(1997)5532.
- 12) A. R. Duggal and F.G.Sun: *J.Appl.Phys.*83(1998)2046.
- 13) L. Lamagnère, F.Carmona and D.Sornette: *Phys.Rev.Lett.*77(1996) 2738.
- 14) M. Söderberg: *Phys.Rev.*B35(1987)352.

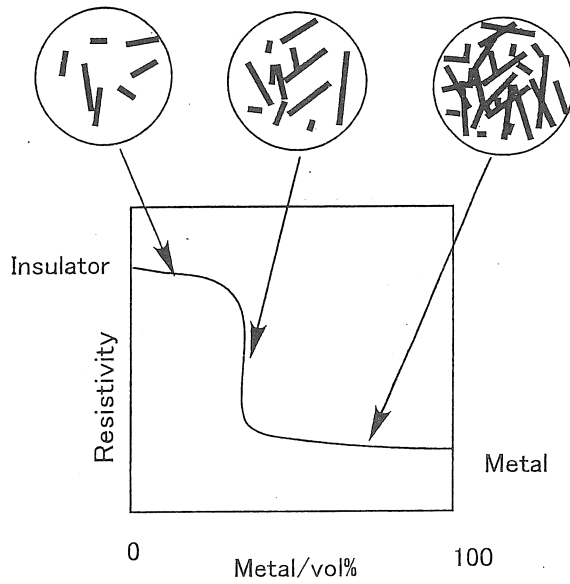


Fig. 1 Schematic illustration for resistivity as a function of metal concentration in metal/insulator mixture

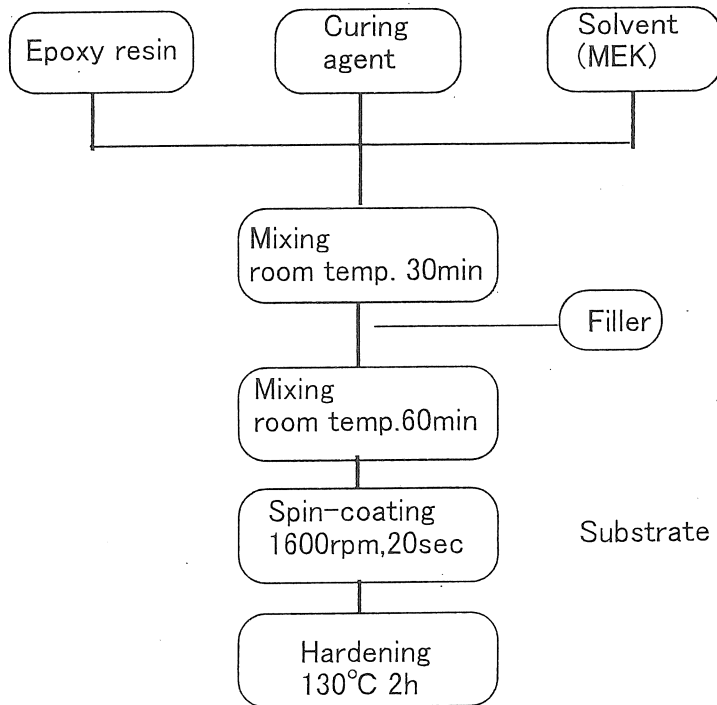


Fig.2 Flow chart for fabrication of particle-filled epoxy resin composite film.

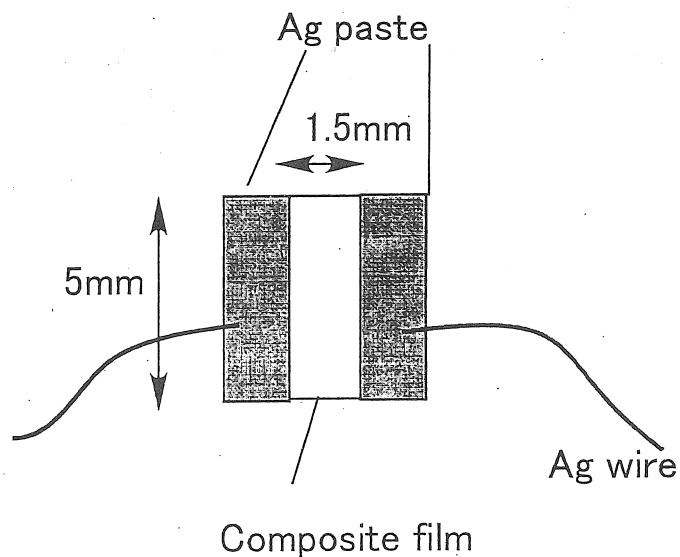


Fig.3 Schematic illustration of composite films for resistivity measurements.

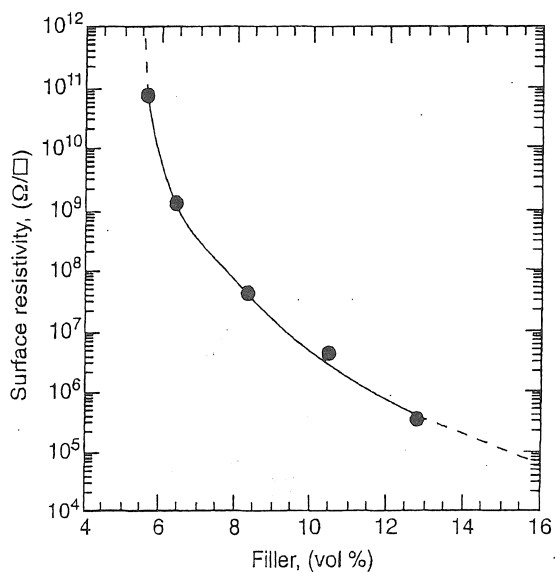


Fig.4 Composition dependence of the surface resistivity for composite films at 25°C

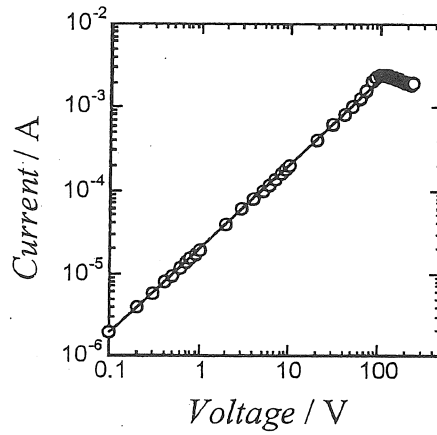


Fig.5 The current-voltage characteristics of the composite thin films at room temperature.

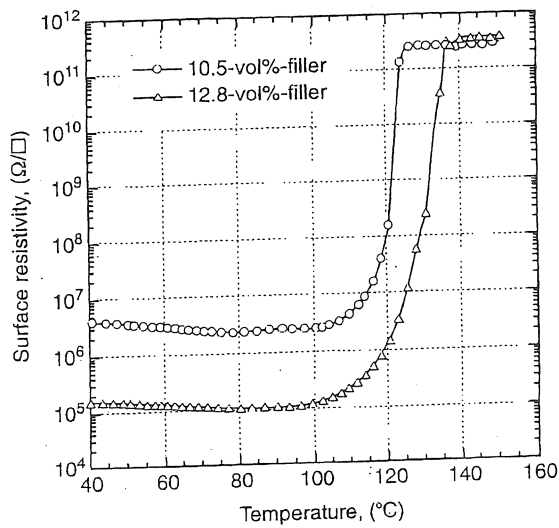


Fig.6 Temperature dependence of the surface resistivity for the composite films containing 10.5 and 12.8 vol% filler.

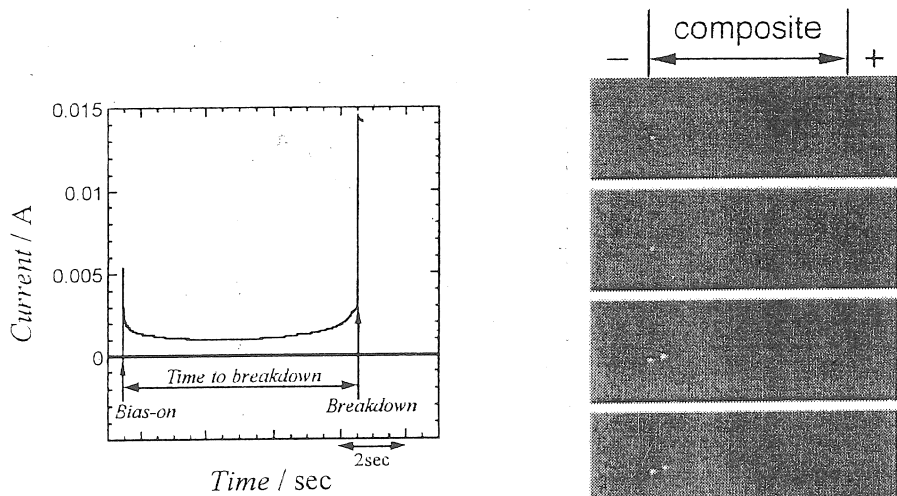


Fig.7 The current versus time behavior of the composite thin films with an applied electric field of 900V. The current switching behavior immediately after the bias is applied is due to the PTCR effect. The start of the progressive current increase is observed after approximately three seconds. Subsequently, explosive current development occurs, leading to breakdown.

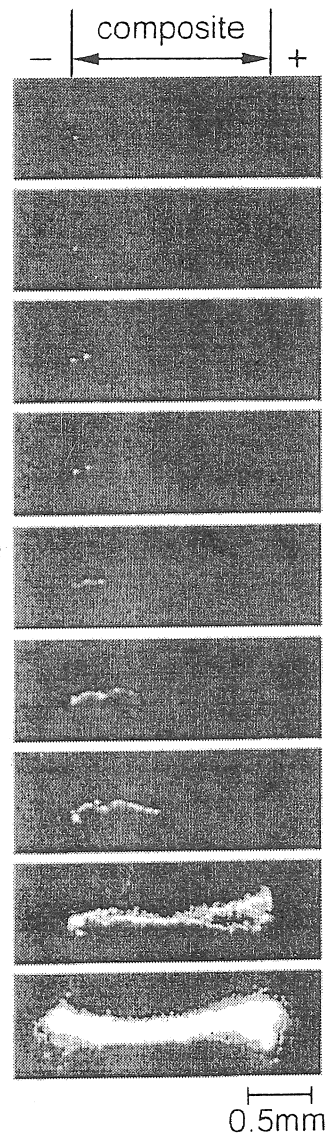


Fig.8 Successive images showing the thermal -electrical breakdown behavior of the composite thin films at 900V. The time interval for one image was 1/60s. The hot spot first begins in the negative electrode thin film interface region. The spot grows as a function of time on one of the percolative conduction pathways.

Fabrication of ceramic membrane applying a high voltage on conductive filler loaded epoxy matrix composites.

Akira KISHIMOTO

Institute of Industrial Science, University of Tokyo

Shingo HIRANO

Research Fellow, Japan Science Promotion Council

Summary

We present the first observations of thermal-electrical breakdown in disordered conductor-insulator composites with a high electric field. This differs from simple electrical breakdown governed by local heat. When a large current flows through the most conductive pathway in a composite, the constriction of the current at the most electro-resistive point in the pathway increases the Joule heat dissipation, and a localized thermal-electrical domain or hot spot appears on the composite.

The hot spot clearly begins in one of the metallic electrode/material interface regions. The spot grows with time, following a zigzagging percolative conduction pathway. Finally, when the hot spot connects both electrodes it acts as an electric filament through the film and the remarkable visible light emission is observed. The thermal-electrical breakdown of the disordered conductor-insulator composite results from the local conductivity; the hot spot starts at the most resistive point on one of the most conductive pathways and the breakdown progresses as the hot spot evolves.