

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

浜松研究所 RD部門(有機) 山田 均

黒鉛/樹脂複合材の物性発現機構について、画像解析の手法とパーコレーション理論による検討を行った。以下の点が明らかになった。黒鉛/樹脂複合材における高い導電性は、パーコレーション理論により説明できる。黒鉛のパーコレーション閾値は31体積%前後であり、単純立方格子の閾値と一致する。パーコレーション閾値は、体積固有抵抗の減少がかなりなだらかとなり、かつ測定ばらつきが小さくなり始める点に相当する。

1. はじめに

黒鉛等の導電性粒子を樹脂に配合した複合材は、電極材料、電磁波シールド材、面状発熱体等として重要である。しかし、その導電性発現機構については不明確な部分も多い。本稿では、黒鉛/熱硬化性樹脂複合材について画像解析、パーコレーション理論適用を行い、導電性発現機構を検討した。

2. パーコレーション

ポリマー等の絶縁体と黒鉛等の導電粒子から成る複合材は、しばしば高い導電性を示す。導電性の発現機構として、パーコレーション現象、トンネル現象、ホッピング現象等が考えられる。特に、導電粒子を多量配合した良導性複合材に関しては、パーコレーション理論に基づく考察が多数成されている¹⁻⁷⁾。

パーコレーションとは、対象とする物質が系内でどのように繋がっているか、その特徴が系の性質にどう反映しているかを対象とする理論である。ある物質が繋がって出来た集団は、クラスターと呼ばれる。パーコレーション導電理論によると、導電体が特定濃度(閾値)以上で凝集し、系全体を連なる(サイズ無限大の)クラスターが形

成されて導電性が発現する。サイズ無限大のクラスターが存在するためには、その物質の比率(濃度) p がある程度以上大きいことが必要である。そのための p の最小値 p_c を臨界パーコレーション濃度、あるいはパーコレーション閾値と言う¹⁻⁷⁾。

パーコレーション導電理論に対しては、批判的な意見もある⁸⁾。例えば、導電率 $1 \sim 10^3 \cdot \text{cm}$ 程度の複合材の顕微鏡写真図を見ると、導電粒子同士の繋がりが至るところで切れており、連続相の存在が疑わしい⁸⁾。あるいは、導電粒子を多量に用いないと閾値に達しないはずであり、その量が30%程度以下の一般的な複合材にはパーコレーション理論は適用できないと言った批判が成されている⁸⁾。しかし、良導性の複合材ではかなりの量の導電粒子が充填されていること、その結果、時として $1\text{m} \cdot \text{cm}$ 程度の極めて高い導電性が発現していることより、導電機構は主としてパーコレーション現象に基づくと予測される。本検討ではこの点を実証すべく、複合材断面からのサイズ無限大の(複合材内全体を連なる)黒鉛クラスター検出を試みた。

2.1 クラスターサイズの分布

上記のように、パーコレーション閾値は無限大クラスターの有無から判定することができる。しかし、連続した三次元クラスターであっても、二

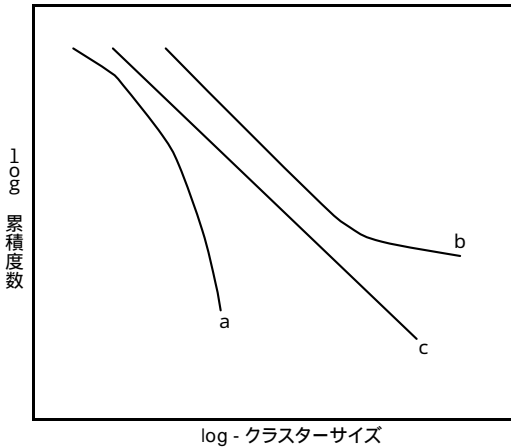


図1 クラスタサイズと累積度数

次元断面ではしばしば不連続のものとして観察される。目の粗いスポンジを想像して頂きたい。断面の観察結果から連続相の有無を判定するためには、クラスタサイズの分布について解析する必要がある。

ある成分が低濃度であれば、大きなクラスタは生じ難くなり、サイズ毎のクラスタ数は正規分布に近くなる。それ故、クラスタサイズと累積度数（特定サイズ以上のクラスタの比率）を両対数プロットすると、図1のaのような上に凸の曲線となる。逆に、高濃度であれば、複合材内部全体を連なる（サイズ無限大の）クラスタが1個現れる^{1,3)}。その成分のクラスタの内、ある程度以上のサイズのもはこの無限大クラスタに繋がり、吸収されてしまう。それ故、高濃度成分のクラスタはサイズ無限大のものと、その間隙に点在する小サイズのものとの二極化し、度数分布は図1のbのような下に凸の曲線となる⁹⁾。パーコレーション閾値においては、この両者の中間の現象が現れる。クラスタのサイズ分布はフラクタルとなり、両対数プロット上で図1中のcのような直線となる^{1-3,9)}。尚、フラクタルとは、部分を拡大すると全体と同じような構造になる、自己相似性を有するパターンである^{2,3)}。

より定量的に記すと、三次元系のクラスタサイズsとその数 n_s の間には、体積分率pに応じて

以下の関係が成立すると仮定されている¹⁾。ここで、下式は上式から演繹される近似式、 c, C, c' は定数である。

$$p < p_c : n_s \sim s^{-3/2} \cdot \exp(-cs)$$

$$\log n_s \sim -s$$

$$p = p_c : n_s \sim s^{-c'}$$

$$\log n_s \sim -\log s + c'$$

(三次元系では $c' = 2.2$)

$$p > p_c : n_s \sim (s-1)^{-1/9} \cdot \exp(-Cs^{2/3})$$

$$\log(n_s - 1) \sim -s^{2/3}$$

$p > p_c$ の式で左辺が $n_s - 1$ となっているのは、 $p > p_c$ では無限大クラスタが1個生じること¹⁻³⁾；無限大クラスタには上式が適用されない¹⁾こと、の2点による。

上記より、黒鉛と樹脂の体積分率を変動させて画像解析に付し、図1のようなプロットを行えば、直線関係の現れる体積分率、または折れ線の傾向が逆転する両体積分率の midpoint を、パーコレーション閾値と判定できる。

2.2 浸透確率

複合材の端から端まで繋がった「無限大クラスタ」は、数の上では1個しか存在しないものの、導電性等、複合材の物性に大きく影響する。無限大クラスタが系全体に占める比率を、無限浸透網の強度または浸透確率Pと呼ぶ^{1,3)}。注目する成分の浸透確率は、その成分の濃度から閾値を引いた数値のべき乗（三次元系では0.4乗）に比例することが知られている¹⁾： $P \sim (p - p_c)^{0.4}$

但し、導電性フィラーの浸透確率が高まっても、導電パスがそれに比例して大きくなるとは限らない。導電性フィラーの連続クラスタは、不導体である樹脂クラスタ中に入り組んだ構造となる。特に p_c 付近では、「行き止まり」になっている部分を多く有し、それ故クラスタサイズが増大しても、導電パスはサイズほどには大きくなる。一方、導電性物質が高濃度となると、それまで行き止まりだった部分が繋がり合い、導電パスは一気に大きくなる。一般にパーコレーション導電においては、導電性は $(p - p_c)$ の1.5～2.0乗に比例するとの報告が成されており^{1,4,5,10)}、これは導電率の普遍則と呼ばれている。

本検討ではまた、 $(p - p_c)$ と導電率との関係に

ついても解析を行い、導電機構に関する考察を重ねる。

3. 実験方法

3.1 試料調製

2種の熱硬化性樹脂と膨張黒鉛を体積分率6%：84%～84%：6%の範囲で紛体混合した後、加熱プレスして100×100(mm)×0.7mm, 1.7mm, 3.0mmのシートに硬化成形した。樹脂としては、以下の2種を使用した。

樹脂-1：耐熱性熱硬化性樹脂

樹脂-2：汎用熱硬化性樹脂（カーボンブラックを少量含有）

3.2 導電性試験-体積固有抵抗測定

3.2.1 $10^6 \cdot \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗測定

JIS K7194（導電性プラスチックの4探針法による抵抗率試験方法）に従い、成形加圧に対して垂直の方向（以後、沿層方向と言う）での抵抗率を測定した。測定は0.7mmシート上の9箇所について行い、中央5点の平均値を採用した。各複合材当たり3枚以上のシートを作製し、それぞれについて上記測定を行った。

3.2.2 $10^5 \cdot \text{cm}$ 以上の体積固有抵抗測定

ASTM D257に従い、1.7または3.0mmシートについて成形加圧方向（以後、貫層方向と言う）での測定を行った。各複合材当たり5枚のシートについて測定を行い、中央3点を採用した。

3.3 顕微鏡観察用試料作製

光学顕微鏡観察用試料は、3.1で得られたシートを樹脂中に埋め込み、切断して得られた断面を研磨することによって作製した。埋め込み用樹脂としては二液型エポキシ樹脂を、切断にはレジノイド切断砥石を、研磨には耐水研磨紙及びアルミナスラリーを使用した。尚、切断は貫層方向に行った。

3.4 光学顕微鏡観察

ニコンの写真機付光学顕微鏡OPTIPHOT-2を用い、同軸反射モードでの顕微鏡写真を撮影した。倍率は150倍とした。

3.5 画像解析

3.4で得られた光学顕微鏡写真をスキャナーで読み取り、明度に基づき二分した。明部を黒鉛の、

暗部を樹脂のクラスターとして抽出し、各クラスターのサイズ（面積、長径、短径）及び数を計測した。次に、これらをサイズに応じて16クラスに分類し、各クラスのクラスター数が全体に占める比率を算出した。解析には同一複合材当たり7種の顕微鏡写真図を用い、中央3点の平均値を用いて累積度数を計算した。また、各成分の最大クラスターサイズ（最大クラスターの断面積が、全観察領域面積の何%を占めるかを表した比率、 p_c 以上では浸透確率に等しい）を計測し、中央の3値を採用した。画像解析ソフトとしては、(株)プラネトロン社のImage-Pro-plusを使用した。

4. 実験結果と考察

4.1 パーコレーション閾値の推定

黒鉛の体積分率を6～84%の間で変動させた各種試料について、画像解析を行った。

解析した試料断面の内、代表的なものの顕微鏡写真（×150）を写真1～4に、黒鉛のクラスターサイズ（面積、長径、短径）と累積度数について解析した結果を図2a～c, 3に、それぞれ示す。

図2, 3中の折れ線下側の数値は、黒鉛の体積分率である。尚、立体の断面積は元の大きさの2/3乗に比例するが、断面がその立体を通る確率は元の大きさの1/3乗に比例する故、分散が均一であれば断面における面積分率は体積分率に等しい。また、図2, 3においては、グラフを見易く

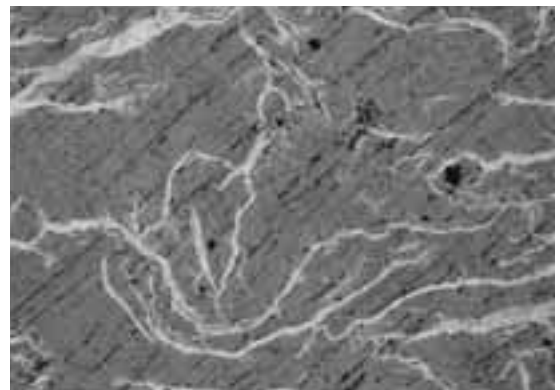


写真1 黒鉛/樹脂-1複合材(6%/94%)の断面顕微鏡写真図(×150)

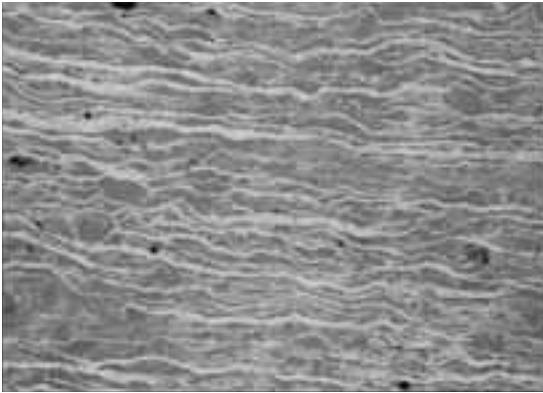


写真2 黒鉛/樹脂-1複合材(28%/72%)の断面顕微鏡写真図(×150)

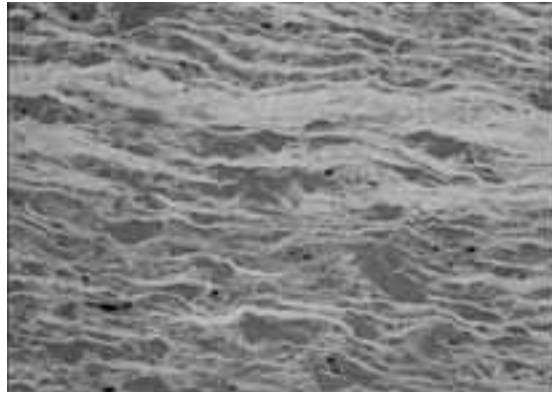


写真3 黒鉛/樹脂-1複合材(37%/63%)の断面顕微鏡写真図(×150)

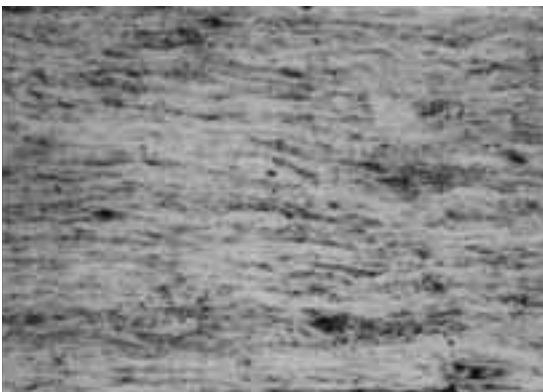


写真4 黒鉛/樹脂-1複合材(70%/30%)の断面顕微鏡写真図(×150)

する目的から、黒鉛分率の高い試料ほど、プロットを右側にずらしてある。

いずれの図においても、黒鉛分率30%前後で折れ線の傾向が逆転している。p_cはこの付近に位置すると考え、その値をより正確に求めるべく、黒鉛の体積分率をさらに細かく変動させて解析を行った。その結果を図4a~c、図5に示す。

図4a, bにおいて、黒鉛の体積分率30~32%の間で折れ線の向きが逆転している。

図5においても、体積分率31~33%の間で折れ線の向きが逆転している。尚、樹脂-2との複合材に関しては、沿層方向断面についても画像解析を行い、同様に体積分率31~33%の間で折れ線

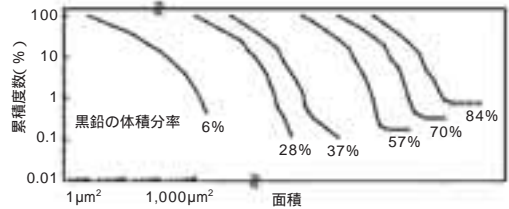


図2a 黒鉛クラスターの面積と累積度数(樹脂-1)

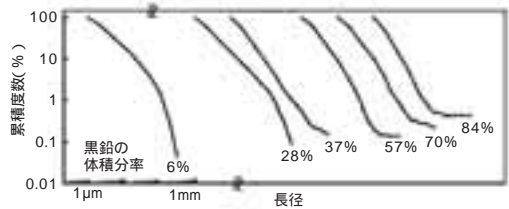


図2b 黒鉛クラスターの長径と累積度数(樹脂-1)

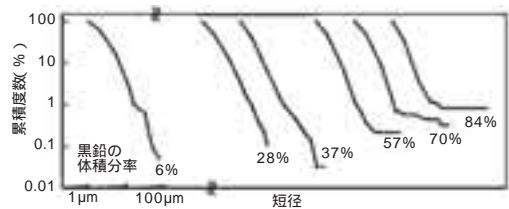


図2c 黒鉛クラスターの短径と累積度数(樹脂-1)

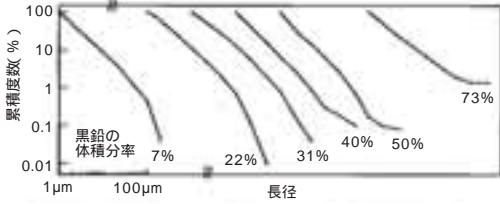


図3 黒鉛クラスターの長径と累積度数(樹脂-2)

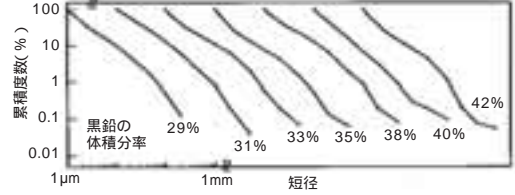


図5 黒鉛クラスターの長径と累積度数(樹脂-2)

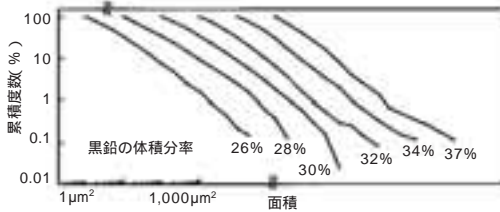


図4a 黒鉛クラスターの面積と累積度数(樹脂-1)

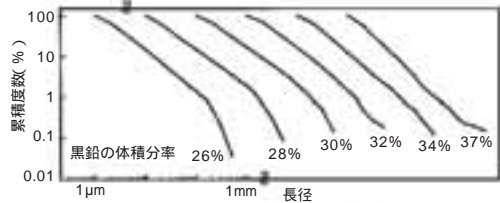


図4b 黒鉛クラスターの長径と累積度数(樹脂-1)

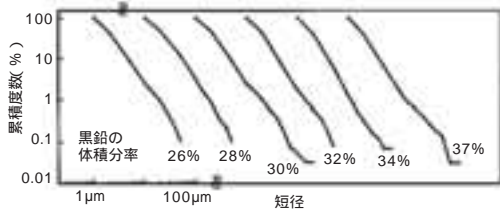


図4c 黒鉛クラスターの短径と累積度数(樹脂-1)

子のサイトパーコレーション閾値31.17%¹⁾に近い値である。尚、図4cにおいては、 p_c 前後での折れ線の向きが他の図と異なっている。観察試料間のバラつきを反映した結果と推定される。

以後、これら複合材における黒鉛の p_c を31.17体積%として、導電性発現機構に関する考察を行う。

4.2 黒鉛クラスターの浸透確率

導電性発現機構について考察するのに先立ち、黒鉛/樹脂-1複合材における浸透確率 P (p_c 以上での最大クラスターサイズ)について、考察を行った。[黒鉛の体積分率 - 31.17]と浸透確率との関係を図6に示す。

図6中の直線は、回帰式： $P = 13.12 \times (p - p_c)^{0.442}$ を表す。尚、 $r^2 = 0.96$ である。単純立方格子にお

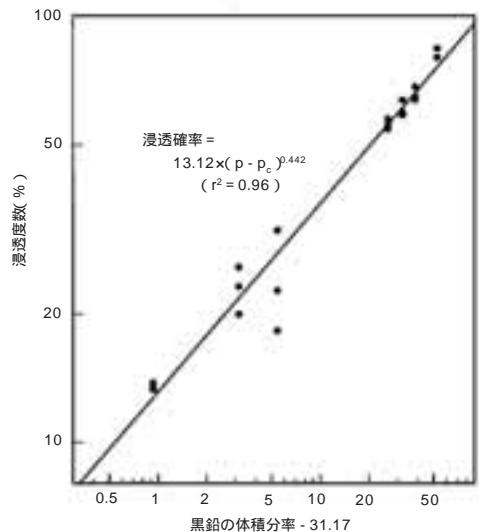


図6 黒鉛の体積分率と浸透確率(樹脂-1)

の向きが逆転することを見出している。

黒鉛のパーコレーション閾値は、樹脂-1との複合材では 31 ± 1 体積%，樹脂-2との複合材では 32 ± 1 体積%と推定される。これは、単純立方格

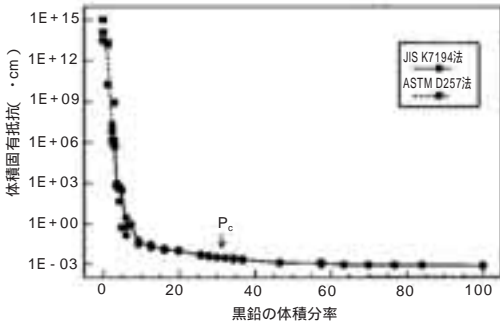


図7a 黒鉛の体積分率と体積固有抵抗 (樹脂-1)

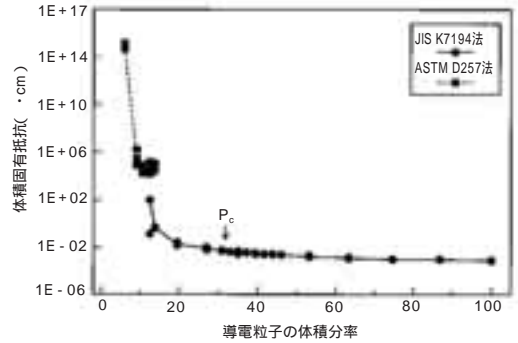


図8a 導電粒子の体積分率と体積固有抵抗 (樹脂-2)

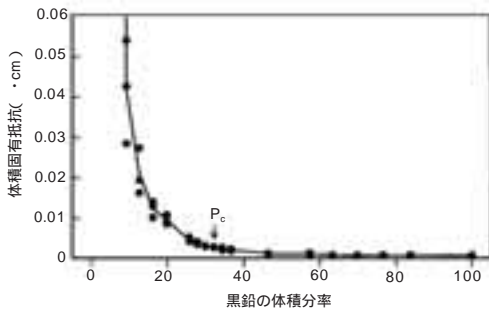


図7b 黒鉛の体積分率と体積固有抵抗 (樹脂-1)

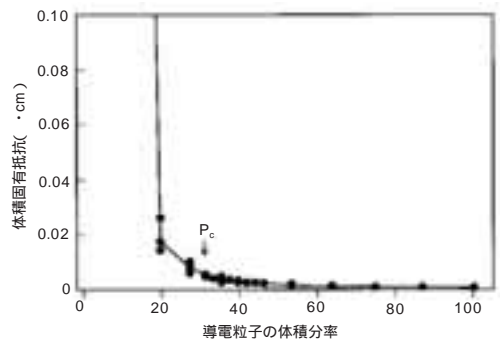


図8b 導電粒子の体積分率と体積固有抵抗 (樹脂-2)

いては $P = (p - p_c)^{0.4}$ が成り立つ¹⁾ことが知られている。今回得られた回帰式はこの理論式に近く、本解析結果の妥当性が示唆される。

4.3 導電性発現機構の推定

各複合材試料について体積固有抵抗を測定し、4.1～4.2の検討結果と併せて、導電機構に関する考察を行った。導電粒子（黒鉛）の体積分率と体積固有抵抗の関係を、図7a, b（樹脂-1の系）及び図8a, b（樹脂-2の系）に示す。尚、樹脂-2は原料自体がカーボンブラックを含有している故、図8a, bではその分を導電粒子の体積分率に含めた。

図7a, 8a（片対数プロット）において、画像解析結果から得られた31.17%と言う p_c は、体積固有抵抗値が大きく変化する位置より、かなり右側にずれている。図7b, 8b（普通方眼プロット）を見ると、導電粒子の体積分率が p_c 以上の複合材においては、体積固有抵抗の減少がなだらかとなり、かつ測定ばらつきが小さくなっていることが

分かる。すなわち、導電粒子の体積分率を p_c 以上とすると、高い導電性が安定して発現する。

パーコレーション導電理論によれば、導電体が p_c 以上で連続相を形成して導電性が発現する。単純に考えると、 p_c 付近で体積固有抵抗値が劇的に変化するように思える。そのため、導電連続相の有無を確認せずに、抵抗値が減少し始める点あるいは傾きが最大となる点を p_c とする研究者も多い。一方、比誘電率の変化、電流の電界依存性及び導電率の臨界指数に関する検討から、抵抗値の減少がなだらかになり始める点を p_c とした報文もある⁵⁾。図7b, 8bに示されるように、我々の検討結果は後者の結論と一致する。

画像解析と電気学的計測と言う、異なる手法から得られた知見が一致したことより、以下のように結論できる。

・導電粒子を p_c 以上含む複合材の高い導電性は、

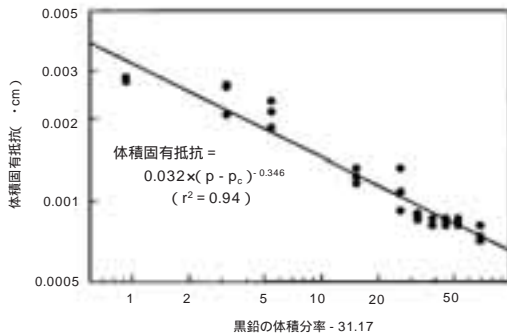


図9 体積固有抵抗値とべき乗則(樹脂-1)

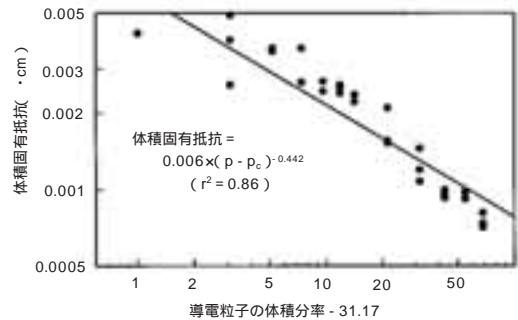


図10 体積固有抵抗値とべき乗則(樹脂-2)

パーコレーション理論によって説明できる。

・ p_c は抵抗値の減少がなだらかになり、高い導電性が安定して発現し始める点に相当する。

尚、前掲の引用文献⁵⁾によると、 p_c 未満の領域ではトンネル導電が主体であり、導電体充填に伴うトンネルギャップの変化によって抵抗値が急激に低下する。導電挙動は p_c 未満ではオームの法則に従わず、 p_c 以上ではオームの法則に従う。

本複合材の導電性がパーコレーションによって説明できることをさらに検証すべく、「べき乗プロット」を行った。パーコレーション理論に従う様々な系では、物理量が $(p - p_c)$ のべき乗に比例する^{1,3)}。複合材の体積固有抵抗値を、[導電粒子の体積分率 - p_c] に両対数プロットしたグラフを、図9, 10に示す。尚、図10において、樹脂-2原料中のカーボンブラックを導電粒子の体積分率に含めてある。

図9, 10中の直線は、最小二乗法に基づく以下の回帰式である。

図9 (樹脂-1の系): 体積固有抵抗 (\cdot cm) = $0.0032 \times (p - p_c)^{-0.346}$ ($r^2 = 0.94$)

図10 (樹脂-2の系): 体積固有抵抗 (\cdot cm) = $0.0060 \times (p - p_c)^{-0.442}$ ($r^2 = 0.86$)

これら回帰式はべき乗則を満たし、パーコレーション導電の発現を強く示唆する。

今回求められたべき指数 - 0.346, - 0.442は、単純立方格子での浸透確率の理論式 $P(p - p_c)^{0.4}$ におけるべき指数の負数に近く、本複合材の導電性は浸透確率に依存することが示唆される。2.2.

節に記したように、連続相中には「行き止まり」部分が多数存在する故、導電パスは連続相のサイズに比例するとは限らない。導電率は通常、 $(p - p_c)$ の1.5 ~ 2乗に、従って抵抗値はその負数に比例する。回帰式と理論式の相違は、1) プレス成形によって層状構造が出来、無限大クラスター中に「行き止まり」個所が生じ難かった; 2) 低い抵抗値は沿層方向で測定した故、「行き止まり」部分の影響を受け難かった等の理由によると考えられるが、詳細については今後の検討課題としたい。

5. おわりに

今回の検討により、黒鉛/樹脂複合材の導電性に関連する以下の知見が得られた。

- ・ 黒鉛/樹脂複合材における高い導電性は、パーコレーション理論によって説明できる。
- ・ 黒鉛の連続相が生じて導電パスを形成し、高い導電性が発現する。
- ・ 黒鉛のパーコレーション閾値は、31体積%前後に存在する。

これは単純立方格子における閾値と一致する。

- ・ パーコレーション閾値は、体積固有抵抗の減少がかなりなだらかとなり、かつ測定ばらつきが小さくなり始める点に相当する。

体積固有抵抗が減少し始める点や傾きが最大となる点とは異なる。この結果は、三重大学グループの電気学的計測に基づく結論⁵⁾と一致する。

表1 高導電性複合材の物性

項目		実測値
体積固有抵抗 ($\mu \cdot \text{cm}$)		1,210
接触抵抗 ($\text{m} \cdot \text{cm}^2$)		9
曲げ強さ (MPa)	25	32
	100	20

・体積固有抵抗値は [黒鉛の体積分率 - p_c] のべき乗にほぼ比例する。べき指数の絶対値は、樹脂-1の系では0.346, 樹脂-2の系では0.442と、導電率の普遍則の値 (1.5 ~ 2) よりも浸透確率に関するべき指数の値 (0.4) に近い。

・クラスターサイズの分布に基づく解析は、パーコレーション閾値の判定に有用である。

31.17% という数値が、ベースポリマーや成形法の異なる材料にどこまで適用できるかは不明である。しかし、黒鉛/樹脂複合材において、高い導電性を安定して発現させるためには、黒鉛を少なくとも32体積%充填するのが好ましいと推定される。

我々は上記の他、黒鉛/樹脂-1複合材における樹脂クラスターについても同様の解析を行い、樹脂-1のパーコレーション閾値も30 ~ 33体積%に存在すること、 p_c 以下では曲げ強さや硬度が急激に小さくなること等を見出している。

当社では既に、黒鉛及び熱硬化性樹脂をいずれも35体積%以上配合した高強度高導電性複合材を開発済みである。物性の一例を表1に示す。

この材料について上記と同様の解析を行い、黒鉛、樹脂相とも連続相を形成していることを確認

している。このように、パーコレーション及び画像解析は、複合材の物性推定や配合設計に援用できる、有用な手法と考えられる。

本稿に対するご意見、ご要望、ご示唆等頂ければ幸いです。

参考文献

- 1) 浸透理論の基礎, Stauffer 著, 吉岡書店
- 2) 吉野, 藤井, 電気材料技術雑誌, 2巻1号, p3 (1993年)
水野, 寺下, 宮南, 化学工学論文集, 19巻1号, p21 (1993年)
- 3) フラクタル, 高安秀樹著, 朝倉書店
フラクタル, J.フェダー著, 啓学出版
- 4) M.T. Connor, S. Roy, T.A. Ezquerre, F.J. Balta, Phys. Rev. B, 57 (4), p2286 (1998年)
- 5) 中村, 齋藤, 澤, 北川, A.Snarskii, 電学論A, 117巻4号, p371 (1997年)
中村, 齋藤, 澤, 北川, 電学論A, 118巻3号, p281 (1998年)
S. Nakamura, K. Saito, G. Sawa, K. Kitagawa, JPN J. Appl. Phys., 36, p5163 (1997年)
- 6) パーコレーションの科学, 小田垣孝著, 裳華房
- 7) ランダム系の物理学, 日本物理学会編, 培風館
- 8) 渡辺, 機能材料, 17 (12), p32 (1997年)
白鳥, 渡辺, ポリファイル, 1997年10月号, p37
- 9) 稲角, 金属, 1993年2月号, P4
- 10) S. Kirkpatrick, Reviews of Modern Physics, 45 (4), P574 (1973年)

筆者紹介



山田 均

浜松研究所

RD部門 (有機)

チームリーダー