

グラファイト・パポスタの電気的特性 抵抗—温度特性と再現性について

大江 一行・内 藤 義 英

計測工学教室
(1969年9月10日受理)

Electrical Properties of Graphite-Papostor —on the Temperature Dependence of Resistivity and the Reproducibility of Samples—

Kazuyuki OHE and Yoshihide NAITO

Department of Fine Measurements
(Received September 10, 1969)

It was found that the mixture of graphite powder, paraffin and polyethylene shows an anomalously large positive thermal coefficient of electric resistivity. The mixture shows, for example, a continuous increase of specific resistivity from $10^3 \Omega \text{ cm}$ at room temperature to $10^{11} \Omega \text{ cm}$ at 85°C in the case of a sample composed of 3.5 parts graphite, 5.0 parts paraffin and 5.0 parts polyethylene in weight. The temperature coefficient becomes extremely high above 55°C , such that the resistivity becomes as much as 5 times by the rise of temperature of 1 degree centigrade.

The values of specific resistivity of samples prepared without special care scatter over a wide range of $10^4 \Omega \text{ cm}$ – $10^7 \Omega \text{ cm}$ (in the case of composition ratio 3.5:5.0:5.0). In order to improve this poor reproducibility, various experiments were made on the methods of sample preparation. As a result, the values of resistivity of the samples of same composition fell into the range of factor 5 when prepared as follows; melt paraffin and polyethylene, add graphite to the mixture in a metallic vessel, cool the vessel, get out a solidified ingot, slice the ingot by a lathe, melt the chip again in a metallic dish, and then solidify by quenching in water.

1. は じ め に

温度変化による電気抵抗の変化の大きい素子を得ようとする試みをしているとき、グラファイト、パラフィン、ポリエチレンの混合物が、相当大きい正の温度係数を有していることを見出し¹⁾、その後、この物質について研究を続けている。たとえば、グラファイト、パラフィン、ポリエチレンの重量混合比が、3.5:5.0:5.0のサンプルでは、温度を連続的に上昇せしめると、その体積固有抵抗も、温度とともに連続的に増加し、室温で $9.3 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ のものが、 85°C では $10^{11} \Omega \text{ cm}$ になり、約 10^7 倍の変化をする。このような大きな温度係数を持つ物質はほかにない。

一般に、電気的な絶縁体に電気伝導性をもたせようとする試みは、かなり以前からあるが²⁾、抵抗の温度係数に着目したものは、二、三を数えるにすぎない。著者らの研究に比較の類似したものとしては、ポリエチンにカーボンブラックを混合したサンプルについて、抵抗—温

度特性を求めたものがある³⁾。しかし、その変化の割合は、著者らが製作したサンプルに比較して、極めて小さい。室温から 85°C の温度変化で、約 10^2 倍程度の体積固有抵抗の変化をしているにすぎない。

著者らは、この感温素子をグラファイト、パラフィン、ポリエチレンのサーミスタの略称として、グラファイト・パポスタと称することにした。グラファイト・パポスタの電気伝導機構、および、感温機構解明のため、各種の予備的な実験をした結果、種々の興味ある性質のあることが判明した⁴⁾⁵⁾。これらの実験にあたって、まず第一に、重要なことは再現性である。すなわち、グラファイト、パラフィン、ポリエチレンの材料、および、重量混合比を同一にして作ったサンプルが、室温において、ほぼ同一の体積固有抵抗を示すべきことである。著者らの実験によれば、特別な考慮をせずに作ったサンプルでは、再現性が非常に悪く、たとえば、同じロットから切取ったサンプルの体積固有抵抗は、 $10^4 \Omega \text{ cm}$ から $10^7 \Omega$

cm にもおよぶ広い範囲に分布し、定性的な取扱いすら困難なほどである。この報告においては、再現性のあるサンプルの製法について各種の検討をした結果を述べる。

2. サンプルの製法

グラファイト・パポスタは、同一重量比で混合した一つのインゴットのサンプルにおいてすら、室温における体積固有抵抗のバラツキは極めて大きく、製法に特別な考慮をしなければ、 10^4 倍程度のバラツキを生ずるのが常である。そこで、室温での体積固有抵抗が、ある程度の再現性を示すようにするため、種々の実験を重ねた結果、次のような製法を用いれば、このバラツキを4～5倍程度におさえられることが判明した。

グラファイト、パラフィン、ポリエチレンを秤量し、オイルバスに取付けた金属製の円筒状容器で、パラフィン、ポリエチレンを溶かし、グラファイトの粉末を混合

し、攪拌する。攪拌された混合物を、オイルバスより取出し、室温中に放置して固化せしめる。次に、容器を取り、インゴットを取出す。このインゴットを旋盤にかけてチップとし、オイルバスに取付けた別の円筒状金属容器に、このチップを一定量入れ溶かす。溶解物を容器ごとオイルバスより取出し、水中で急冷して板状に固化させる。この円板より、方形のサンプルを切出し、両面に導電性銀塗料を塗り、電極とする。

3. 実験および結果

3.1 同一混合比の再現性

グラファイト、パラフィン、ポリエチレンの混合比を同じにして、サンプルを製作する場合、その処理方法によって、体積固有抵抗がどのように変化するかを検討した。この実験に用いたグラファイト、パラフィン、ポリエチレンは、Table 1に示すごとくである。

Table 1. Material list

	maufacturer	trade name	dimension	melting temp.	notes
graphite	Hitachi Chem. Co.	GP-60	15000 mesh		powder of natural crystals
paraffin	Kishida Chem. Co.			60—61° C	analytical grade
polyethylene	Sumitomo Chem. Co.	G-801	3.5mm ϕ (pellet)	84°C (softening temp.)	industrial injection uses

抵抗の測定には、真空管電圧計、および、微小電流計を抵抗計として用いた。グラファイト・パポスタでは、印加電圧を高くすると抵抗値が減少するため⁶⁾、1k Ω 以下の抵抗を除いて、印加電圧はD.C. 5Vに保って測定した。1k Ω 以下では、印加電圧を5Vにすると、自己加熱し抵抗値が大きくなるので、D.C. 1.5Vを用いた。抵抗が小さい場合には、印加電圧を変えても誤差は小さいので、5Vを1.5Vにしても、その誤差は数%にすぎない。5Vの印加電圧を用いたときの測定限界としては、 $10^{11} \Omega$ 程度である。一般に、絶縁物の抵抗測定においては、ガードリング等を用いて、サンプルの表面を流れるリーク電流の影響をさげなければならないが、 $10^{11} \Omega$ 程度の抵抗値では、表面をアルコール等で洗条すれば、その誤差は1～2%で、ほとんど無視できる。したがって、ガードリングによる測定法は用いなかった。

3.1.1. サンプルの体積固有抵抗の方向性

グラファイト、パラフィン、ポリエチレンの混合物を固化せしめたインゴットは、体積固有抵抗に方向性のあることが観測された。混合比 3.5 : 5.0 : 5.0 の混合物を、160°Cで1.0時間攪拌し、24時間室温中に放置して

固化せしめたインゴットを、容器の管壁に平行な方向と、垂直な他の二方向に切出した一辺で約6mmの立方体のサンプルを作り、Fig. 1に示すごとく、インゴットの高さ方向（a方向）と、管壁にそった方向（b方向）、および、管壁に垂直な方向（c方向）の体積固有抵抗を測定し、それぞれ、 ρ_a 、 ρ_b 、 ρ_c とし、 ρ_b/ρ_a 、 ρ_c/ρ_a を求めた。その結果をTable 2に示す。この表より明らか

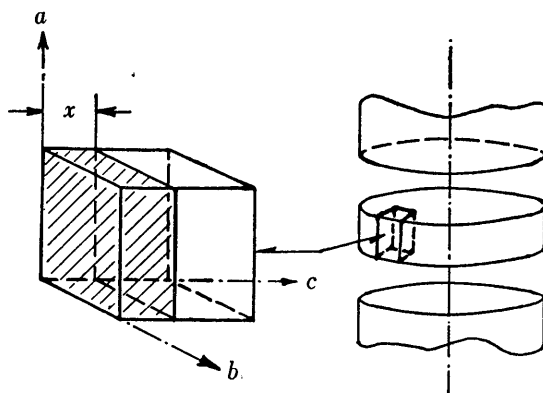


Fig. 1. Sample shaping from an ingot.

Table 2. Deviation of resistivity in three direction

edge of ingot			center of ingot		
sample No.	ρ_c/ρ_a	ρ_b/ρ_a	sample No.	ρ_c/ρ_a	ρ_b/ρ_a
1	1.01	0.29	1	1.25	1.95
2	4.90	1.25	2	0.71	0.91
3	5.10	0.63	3	0.85	0.87
4	14.5	1.07	4	1.07	0.92
5	8.50	0.72	Notes; weight ratio; 3.5:5.0:5.0 mixing condition; 160°C, 1.0hr		
6	8.20	1.20			
7	2.23	1.15			
8	2.25	0.93			
9	7.10	0.89			
10	13.3	0.83			

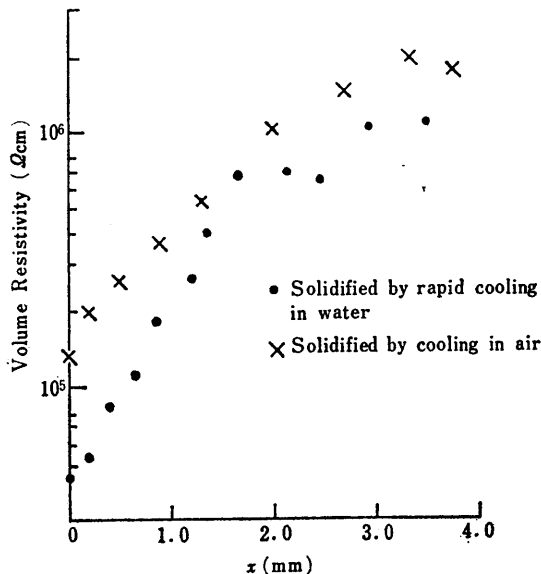
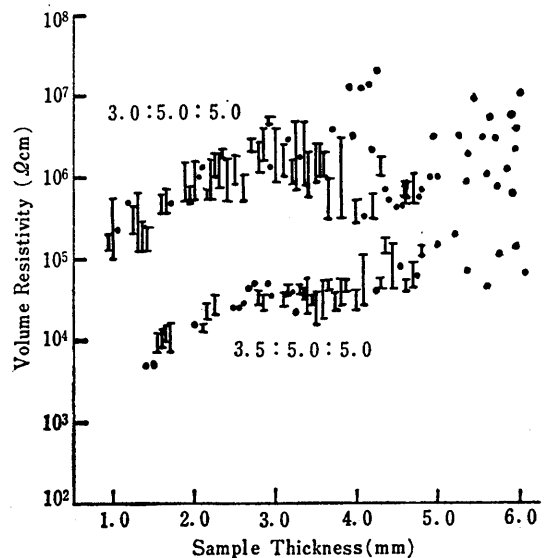
なごとく、管壁に近いところでは、 ρ_c/ρ_a は1より大きい。したがって、 $\rho_c > \rho_a$ で、体積固有抵抗に方向性があることを示している。しかし、 ρ_b/ρ_a は1より大きいものも、小さいものもあり、このような方向性は認められなかった。また、インゴットの中心部で同様な実験を行い、 ρ_b/ρ_a 、 ρ_c/ρ_a を求めたが、方向性は認められなかった。抵抗の方向性の確認のための実験として、上述と同一の混合比のインゴットを、同一の条件で作リ、旋盤を用いてチップにする。このチップをもう一度金属容器に入れて、攪拌することなく、160°Cで20間加熱し、溶解させる。これを室温中で固化させ、24時間放置しインゴ

ットを作る。これの方向性を測定した結果、上記とほぼ同一になった。したがって、この方向性は混合物の攪拌状態によって生ずるのではなく、インゴットの冷却速度に関係していることがわかる。

体積固有抵抗の方向性と結晶の異方性との関係は、単結晶を作り、a軸、b軸、c軸方向の体積固有抵抗を比較しなければわからないが、グラファイト・パボスタは混合物であり、単結晶を作ることは不可能である。そこで、上記のサンプルをC軸にそって、管壁から中心部の方向に向って、少しずつ切取ながら、残った部分の ρ_a を測定するとFig.2のようになる。インゴットは壁に近いほど抵抗が低いことを示しており、いわゆる、抵抗の局在現象であると思われる。この結果、サンプルの板を作るとき、できるだけ一様に、しか

も、急速に冷却した方が体積固有抵抗の分布は一様になる。

次に、上記方法と同一条件で作ったインゴットを、旋盤でチップにする。これを200°Cのオイルバスの中で、金属容器に入れて10分間加熱し、溶解する。溶解物を水中に投入し固化せしめる。この方法で、1.0 mm~6.0 mmの厚さのサンプルを多量に作り、サンプルの厚さと体積固有抵抗の関係を求めた結果をFig.3に示す。同図より、サンプルの体積固有抵抗は、1.0~3.0mmの間では、厚さとともに増加するが、それ以上の厚さでは、ほぼ一定値に近づくようにみえるが、分布は広がり再現性

**Fig. 2.** Localizing of resistivity. (weight ratio; 3.5:5.0:5.0)**Fig. 3.** Dependence of resistivity on the sample thickness.

が悪くなっている。このことは、**Fig. 2**で約3.0mmの厚さまでは、抵抗が指数関数的に増加し、それ以上の厚さでは、ほぼ一定の値になっていることと一致する。したがって、再現性を吟味する場合は、抵抗の分布範囲が狭いことが必要であるから、サンプルを作るときには、3.0 mm 以下の一定の厚さに統一することが必要である。本実験においては、厚さを2.6~2.8mm程度になるよう調製した。

3.1.2 攪拌条件について、

グラファイト、パラフィン、ポリエチレンを混合するときの条件も、体積固有抵抗に大きな影響をおよぼす。まず、攪拌温度による影響を検討するため、攪拌時間を1.0時間一定とし、攪拌温度を変えたときの体積固有抵抗との関係を**Fig. 4**に示す。同図から明らかなごとく、攪拌温度が高くなるにつれて、サンプルの体積固有抵抗は高くなる。この傾向は、最初からグラファイトを、パラフィン、ポリエチレンの溶解物に混合して攪拌した場合も、パラフィン、ポリエチレンのみを1.0時間

攪拌し、そののち、グラファイトを混合して、さらに、5分間だけ攪拌した場合も、ほぼ同一の結果を示している。したがって、攪拌するときの混度が非常に大きな影響を与えることがわかる。

次に、攪拌温度をパラメータにして、攪拌時間と体積固有抵抗の関係を**Fig. 5**に示す。160°C以下の攪拌温度では、抵抗の変化は比較的少なく、攪拌時間に対して、一種の飽和曲線のような特性を示す。しかし、180°C以上で攪拌すると、その変化は指数関数的になる。

さらに、攪拌による体積固有抵抗の増加現象を確認するための実験を行った。160°Cで、1.0時間攪拌したインゴットを旋盤でチップにし、これを200°Cで融解し、攪拌することなく水中に投入して、固化せしめた板状サンプルの体積固有抵抗と、同様に、200°Cで溶解したのち、20分間攪拌し、水中に投入して固化せしめた板状サンプルのそれとを比較すると、後者の値は、前者のその約10倍になった。このことから、攪拌は抵抗を増大させることは明らかである。攪拌温度を上げること、および、長時間攪拌することは、*degradation*によって分子量を低下させることになると考えられるので、相対的にポリエチレンの量が減少したことになり、体積固有抵抗は減少すべき⁷⁾ように思われるが、実際には、これと反

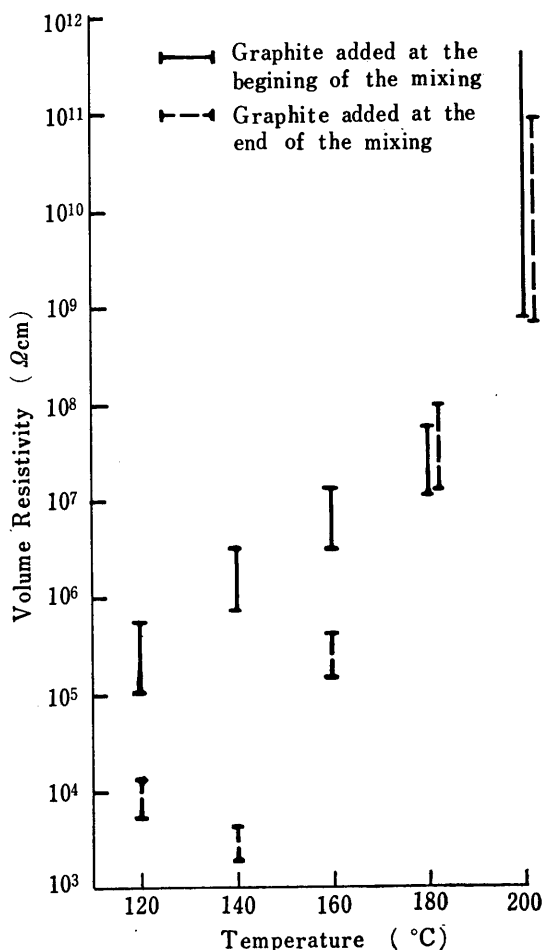


Fig. 4. Influence of mixing temperature on the resistivity. (weight ratio; 3.0:5.0:5.0)

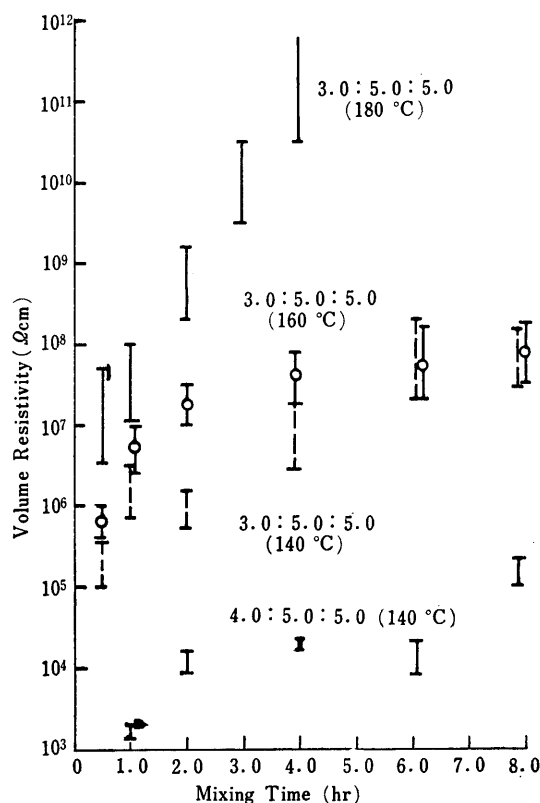


Fig. 5. Influence of mixing time on the resistivity.

対の結果となった。

以上のように、攪拌条件(温度、時間)は、体積固有抵抗、および、その分布に大きな影響をもつので、よい再現性を期待するには、攪拌時間、攪拌方法、攪拌温度を一定にしてサンプルを作らなければならない。

3.1.3 インゴットの各種の処理について

インゴットの処理によって、体積固有抵抗がどのような影響を受けるかを測定した。混合比が 3.0:5.0:5.0 のものについて、160°C で 1.0 時間攪拌し、室温中で固化して、24 時間放置したインゴットで、インゴットからサンプルを作るまでの日数と体積固有抵抗の関係、および、旋盤でチップにするときの、チップの大きさと抵抗の関係を測定した。その結果、これらはサンプルの体積固有抵抗に、ほとんど影響がないことが判明した。

次に、インゴットを旋盤でチップにする回数、および、加熱と冷却の繰返回数による体積固有抵抗への影響を測定した。まず、混合比 2.5:5.0:5.0 のインゴットを作り、旋盤でチップにする。これを一定量秤り、金属容器で溶解して、厚さ一定のサンプルを作る。残ったチップを攪拌しないで、160°C、20 分間加熱、溶解し、放冷して固化しインゴットを作る。これと同一の操作を繰返し、それぞれの操作時で、サンプルを作り体積固有抵抗を測定すると、Fig. 6 のごとくなる。この操作により、抵抗は徐々に減少するが、6 回ぐらいの操作で最小になる。しかし、分布はチップにする回数が増加しても、特によくなっているようには観測されなかった。上記の処理操作は、インゴットの加熱と冷却の繰返でもあるから、体積固有抵抗が減少するのは、この加熱と冷却

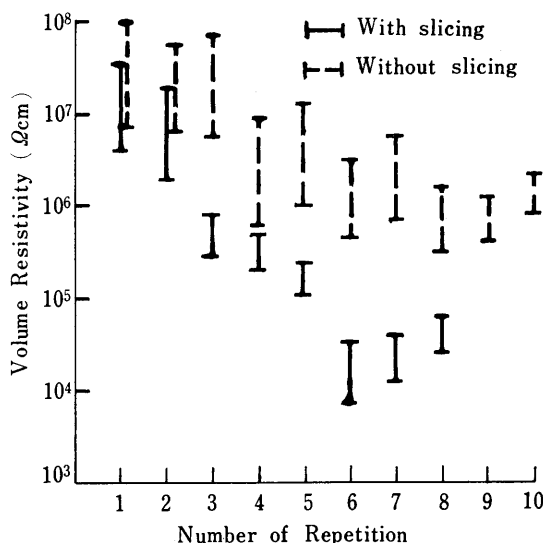


Fig. 6. Resistivity under the influence of repetition of melting and solidification with and without slicing.

(Weight ratio; 2.5:5.0:5.0)

の操作によるものとも考えられる。そこで、上記と同一の混合化のインゴットを作り、一度だけチップにし、これを10個の容器に分配し、それぞれ、加熱と冷却の過程のみを繰返す。この回数と体積固有抵抗の関係を求めると、同図の破線です特性になる。この操作によっても体積固有抵抗は減少するが、前述の操作による場合より小さい。しかし、同じように、6~7回の操作で最小になることが認められた。これらの結果より、インゴットを旋盤でチップにする回数、および、加熱と冷却の回数も一定に保つ必要があるが、分布を一様にすることに注目すれば、一回だけチップにし、サンプルを作るようにすれば、再現性を改善することができる。

3.1.4 抵抗の経時変化

体積固有抵抗の経時変化の一例を Fig. 7 に示す。他の

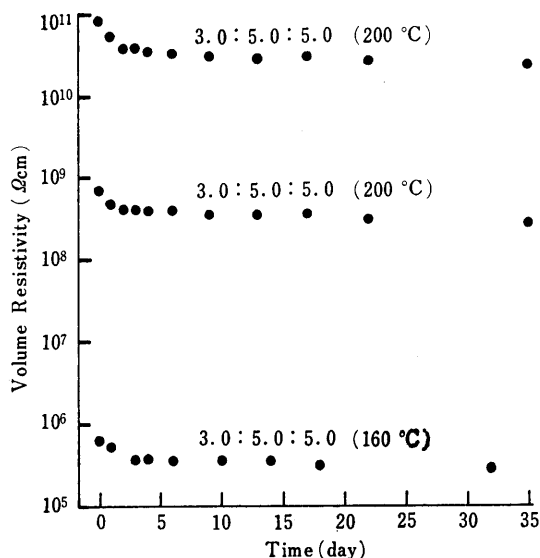


Fig. 7. Time decay of resistivity.

サンプルの経時変化も、これと大同小異である。経時変化は、上述の3.1.1~3.1.3の条件ほど大きな影響はない。また、サンプルを作って、1~2日間の変化は比較的大きいが、3~4日すれば、変化は非常に小さくなり、ほぼ一定値におちつく。したがって、3~4日経過してから、体積固有抵抗を測定すればよいことがわかった。

3.1.5 サンプルの製法の決定

以上の実験により、サンプルの製法によって、体積固有抵抗は、極めて大きな影響を受けることがわかった。実際に、どのように異なるかを Fig. 8 に示す。再現性をよくするには、グラファイト、パラフィン、ポリエチレンの材料はもとより、製法についても、十分注意しなければならない。これらのことを考慮して、次の製法を用いれば、再現性が相当大幅に改善されることがわかった。

(1) 精度 0.1% の化学天秤で、グラファイト、パラフィ

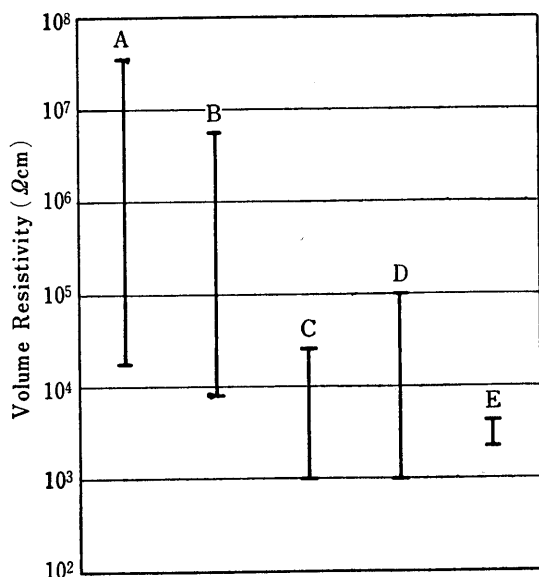


Fig. 8. Relationship between resistivity distribution and the method of sample preparation. (weight ratio; 3.5:5.0:5.0)

A; solidified in atmosphere.

B; solidified in water.

C; sliced, heated, and then solidified in atmosphere.

D; sliced, heated, and then solidified in water.

E; sliced, heated, and then solidified into thin plate in water.

ン, ポリエチレンを秤量する。

- (2) 薄い金属製の円筒状容器 (内径: 約 55 mm ϕ , 高さ: 70 mm) を, オイルバスに取付け, 温度を 160°C とし, パラフィン, ポリエチレンを溶解する。これにグラファイト粉末を混合し, 1.0 時間攪拌する。使用したミキサーは, 攪拌速度; 334 r. p. m. 攪拌棒; 1 本 (5 mm ϕ) 腕の長さ; 25 mm である。
- (3) 上記の混合物をオイルバスから取出す。攪拌棒を取除いたのち, 容器ごと室温中に放置し固化せしめ, 24 時間放置する。
- (4) 固化したインゴットを取出し, 旋盤で厚さ; 0.1 mm, 幅; 1.2 mm 程度の薄い帯状にスライスする。これを手で砕き, 断面積; 1.4 mm², 厚さ; 0.1 mm 程度のチップにする。
- (5) 上記のチップを, 別のオイルバスに取付けた直径 100 mm の短円筒状金属容器に入れ, 200°C で, 10 分間加熱し, 溶解する。このとき, サンプルの厚さを 2.6~2.8 mm 程度に保つため, チップを約 20 g 入れる。
- (6) 溶解物を, 容器ごとオイルバスより取出し, 水中に投じて, 急冷し, 円板状のサンプルの板を作る。

(7) この円板から, 面積 8.0 mm² の方形サンプルを切出す。この両面に導電性銀塗料を塗り, 電極とする。

3.2 抵抗-温度特性

グラファイト・パポスタは非常に大きい正の温度係数を有する。抵抗-温度特性の測定は, 次のようにして行った。まず, 導電性銀塗料を塗ったサンプルの両面から, 電極を取出すため, リード線をハンダ付けした薄い銅板をベークライト板にはり付けたものを二板作り, この二板のベークライトの板の間にサンプルをはさみ込み, ビス, ナットで固定し支持する。これを空気恒温槽に入れ, 電気ヒータによって, 温度を上昇, あるいは, 下降せしめながら抵抗を測定する。この際, 温度測定は水銀温度計を用いた。温度の上昇, および, 下降の速度は 0.5°C/min 程度になるようにした。抵抗-温度特性は, たとえば, 混合比が 3.5:5.0:5.0 のサンプルでは, Fig. 9 に示すごとく, 温度が 25°C より 85°C に上昇す

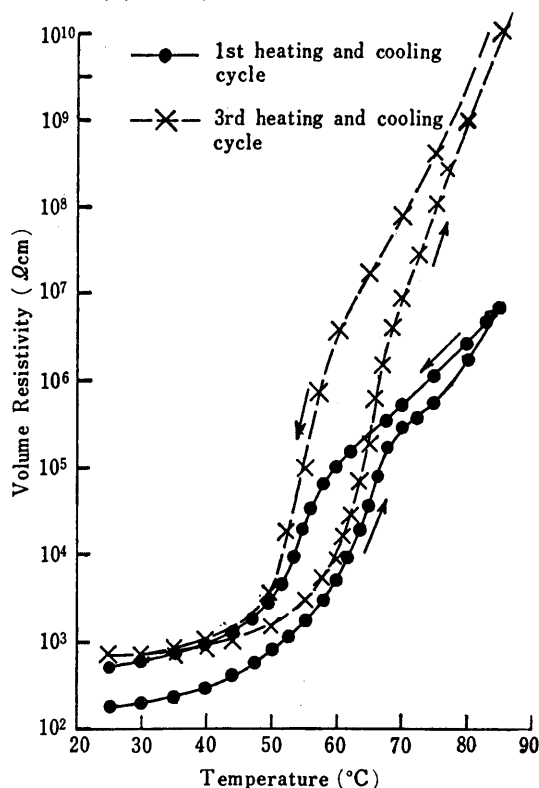


Fig. 9. Temperature dependence of resistivity. (weight ratio; 3.5:5.0:5.0)

ると, 85°C のときの体積固有抵抗は, 25°C のときの 10⁷ 倍にも達する。抵抗の変化は 50°C から 85°C の間で最も大きく, 最大感度の点では, 1°C 当りの変化の割合は約 5 倍に達する。同図には, 同じサンプルについて, 最初の加熱と冷却の場合の抵抗-温度特性, および, 3 回目の場合の特性が示されている。最初のときと, 2 回目のときとは, 特性はかなり異なるが, 2 回目と 3 回目と

は、ほとんど同じ結果になった。このことから、最初の温度上昇、下降の過程でサンプルがアニーリングされることが考えられる。このアニーリングによって、最初と2回目の特性は異なるが、2回目以降の過程では、ほぼ同一の特性が得られたものと思われる。また、グラファイト・パポスタの抵抗—温度特性には、かなりのヒステリシスがあることが認められた。このヒステリシスは温度上昇、および、下降の速度を変えて測定しても残る。温度の上昇、下降速度を、 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ より速くすれば、特性がくずれヒステリシスはさらに大きくなるが、遅くすれば、ほとんど変らなくなる。この結果より、ヒステリシスは伝熱の遅れによるものではなく、本質的なものと思われる。特性曲線はパラフィンの融点附近で勾配が変わるが、これはパラフィンの融点の影響である。

4. ま と め

グラファイト、パポスタは抵抗の温度係数が非常に大きく、温度が室温から 85°C まで上昇すると、体積固有抵抗の変化は約 10^7 倍にも達する。しかし、この素子はグラファイト、パラフィン、ポリエチレンの混合物であるため、サンプルの製造条件によって、体積固有抵抗が非常に異なり、しかも、非常に広範囲に分布する。このバラツキの改善方法を試みた結果、次のことがわかった。

(1) サンプルを製作するとき、冷却速度を大きくすると、体積固有抵抗は小さく、バラツキも小さい。しかし、冷却速度を小さくすると、体積固有抵抗は大きくなり、バラツキも大きくなる。したがって、バラツキを小さくし、再現性のあるサンプルを得るためには、 3 mm 以下の厚にそろえて、急速に冷却して作る必要がある。

(2) グラファイト、パラフィン、ポリエチレンを混合するとき、攪拌条件も体積固有抵抗に大きな影響をもつので、攪拌の速度、方法、温度等を一定にしなければならない。

(3) グラファイト・パポスタはインゴットを、一度チップにしてから、再び、溶解し固化せしめる操作を行うと、体積固有抵抗の分布は大幅に改善される。再溶解に際しては、攪拌すると抵抗値は増大し、バラツキも増すので、攪拌は避けるべきである。

(4) チップを再溶解してサンプルを成形するときに、サンプルを薄い板状に固化せしめるとバラツキが小さい。これは冷却速度が大きいためと考えられる。

終りに、この研究が着手されたのは昭和40年頃であるが、その間、江口信彦、盛田昌之、佐川忠明、伊藤広司、白川明敏、後藤三郎、牧野秀則、高柳慎の諸氏、ならびに、その他の研究室の方々に負うところが大きい。ここに、記して謝意を表わす。

参 考 文 献

- 1) 内藤、大江：昭和41年、第13回応用物理関係連合会、講演予稿集、P 405. (1966)
- 2) 例えば、有森；プラスチック、vol. 9. No. 11. P 17. (1958)
- 3) W. B. Wartgotz. *et al*; Polymer. Eng. Sci. Jan. P. 63 (1967)
- 4) 内藤、清水、大江；昭和43年、第15回応物関係連講演会 講演予稿集、P 240 (1968)
- 5) 内藤、江口、大江；同上 P 241 (1968)
- 6) 内藤、大江；(1)と同じ P 406 (1966)
- 7) 内藤、大江；計測学会第5回講演会、講演予稿集 P 1 (1966)
- 8) 内藤、大江；同上 P 3 (1966)