ポリイミド Langmuir-Blodgett 絶縁薄膜の 超高電界における現象

正員 日野太郎 (東京工大)

正員 串田正人 (東京工大)

1. ま え が き

我々は単分子層の厚さがほぼ $4\text{\AA}$ のポリイミド Langmuir-Blodgett (LB) 超薄膜の累積に成功し⁽¹⁾, この絶縁膜が通常のポリイミド樹脂と同様な高い耐熱性や強い機械的強度を有していることを既に報告して, その工学的応用の期待されることを述べた⁽²⁾. 同時にこの超薄膜が 10^8 V/cm にも及ぶ極めて高い電界に耐えると解釈できる事実および低電界で $10^{15}\sim 10^{16}\text{ }\Omega\text{cm}$ の非常に良好な絶縁体であるが, 上記のような高電界においても $10^{10}\text{ }\Omega\text{cm}$ 程度の抵抗率を有することを実験的に確かめた。ここには極めて興味深い二つの新しい現象が含まれている。第1はポリイミド LB 膜が 10^8 V/cm に及ぶ電界に耐えることである。従来 μm オーダの通常の高分子フィルムについての絶縁破壊の強さは液体窒素温度で最高がほぼ $1\times 10^7\text{ V/cm}$ 程度であって, 室温ではほとんどの材料が $1\times 10^6\text{ V/cm}$ あるいはそれ以下に低下してしまう。我々が得た室温での 10^8 V/cm に及ぶ値は従来のものに対して2けたも高いといえる。第2は電流の小さいことである。本研究で用いたポリイミド LB 膜の厚さは $4\sim 28\text{\AA}$ ($1\sim 7$ 単分子層) であり, 誰も考えるようにトンネル電流が十分に流れる範囲である。金属-絶縁膜-金属の構造におけるトンネル電流の理論値は本研究で得られた値よりも 10^{10} 倍も大きい。

本報告では上述の極めて特異な2現象について, 理論的, 実験的な説明を示すものである。

2. 試料および測定法

(2.1) 試料 ポリイミド LB 膜はスライドガラ

New Phenomenon in Ultra High Electrical Field on Polyimide Langmuir-Blodgett Thin Insulating Films. By Taro Hino, Member & Masahito Kushida, Member (Department of Physical Electronics, Faculty of Engineering Tokyo, Institute of Technology).

日野太郎: 正員, 東京工業大学工学部電子物理工学科

串田正人: 正員, 東京工業大学工学部電子物理工学科

スの基板上に累積された。まず, ガラス基板上に Al の下部電極を蒸着し, その上にポリイミド LB 膜を累積して, 更に Au の上部電極をその上に蒸着した。Au 電極の面積は 0.2 cm^2 である。このポリイミド LB 膜の作製法については, 既に詳しく報告している⁽¹⁾。本研究の試料の構造を図1に示す。Al の下部電極は空気にさらされて自然酸化して Al_2O_3 膜を形成していて, この厚さはあとで示すようにほぼ $50\text{\AA}$ であるとみられる。また Al, Au の蒸着電極の厚さは特に制御されていない。

ポリイミド累積層については既に詳しく報告されて

図1 試料

Fig. 1. Sample.

図2 ポリイミド分子

Fig. 2. Polyimide molecule.

図 3 測定回路

Fig. 3. Schematic diagram of the measuring circuit.

いるが⁽²⁾、図 2 に示すようなポリイミド高分子がベンゼン環面をほぼ膜面に平行に保った形で累積されていると考えられる。LB 膜の累積に際して水面に展開した層の表面圧と面積のいわゆる π -A 曲線から、累積された層中でポリイミド分子の繰返し単位の占める面積が求められるが、この値は分子の構造からみた理論値とはほぼ一致し、層内で分子のパッキングが稠密に行われていると考えられる。なお、本研究試料のポリイミド LB 膜は 1~7 層 (4~28 Å) 累積されたものを用いている。

〈2・2〉 測定方法 測定法の略図を図 3 に示す。直流電源は出力インピーダンス 4 mΩ のもので、電圧を自動的に上昇させることができる。測定では約 0.6 V/min の速度で電圧を上昇させた。電流計は Keithley 610 C である。測定では電流計の内部抵抗が常に試料の 1/100~1/50 程度になるようにレンジを切換えた。従って、電源電圧はほとんど試料にかかっているとしてよい。なお Au 電極に正の電圧を印加した。

3. 測定結果

〈3・1〉 LB 膜累積の評価 作製された試料について、まずポリイミド LB 膜が正しく累積されていることを確かめるために、容量測定を行った。図 4 は膜の累積回数 n と試料の容量 C との関係で、 $1/C \sim n$ がほぼよい直線性を示していることから、これらの試料では累積 1 回ごとに 1 層 4 Å ずつポリイミド単分子層が積み重ねられていると考えられる。縦軸の切片 l は Al 下部蒸着電極の上に生じた自然酸化膜 Al_2O_3 の容量によるものと考えられ、切片の値に対して Al_2O_3 の比誘電率といわれる値 8 を用いると⁽³⁾、その膜厚はほぼ 50 Å となる。他の研究者もこの程度の自然酸化膜の生成を報告している⁽⁴⁾。

〈3・2〉 Al_2O_3 膜の特性 Al の空気中の自然酸化は止むを得ないものであり、従って試料では生じた Al_2O_3 膜の上にポリイミド LB 膜が形成されている。4~28 Å のポリイミド LB 膜と直列に入る約 50 Å の

図 4 静電容量と膜累積数との関係

Fig. 4. Relation between capacitance and number of built-up layer.

Al_2O_3 層の影響は無視できないものであって、これら両者の膜を含めて試験結果を考えねばならない。

ガラス基板に Al 電極を蒸着してポリイミド LB 膜をその上に累積するが、 Al_2O_3 の特性を調べるために次のような試料を作製した。すなわち、ポリイミドの成膜分子を水槽に展開することなく、LB 膜作製と同じプロセスで基板を水中に出し入れし、更にその後の処理 (ポリイミド LB 膜作製では膜累積後溶液中で脱水処理をする) も同じに施して、最後に十分乾燥後 Al の上部蒸着電極をつけたものを作った。これはただ LB 膜が欠除していることと、上部電極として Au の代りに Al を用いただけがポリイミドの試料と異なっている。

この Al- Al_2O_3 -Al 構造試料の電流 $I \sim$ 電圧 V 特性の例を図 5 に示すが、抵抗値はかなり低い値である。また、図よりわかるように、室温と液体窒素温度で電流値にそれ程差がない。これは恐らく Al_2O_3 の中に多くの局在準位があって、この間の hopping 電導が行われているものと思われる。このような低抵抗の Al_2O_3 膜の上にポリイミド LB 膜を数層累積すると、図に示すように抵抗値はたちまち 10^5 倍程度上昇してしまう。ポリイミド LB 膜は低電界では $10^{15} \sim 10^{16}$ Ωcm 程度の良好な絶縁性をもっている⁽¹⁾ので、当然の結果とも考えられるが、この両者の抵抗値の差異が最初に述べたポリイミド LB 膜が極めて高い電界に耐えること、そのときトンネル電流がよくおさえられる事実と深く関係していると考えられる (後述)。

〈3・3〉 Al- Al_2O_3 -ポリイミド LB 膜-Au 構造の導電特性 本研究のポリイミド LB 膜試料の構造は

図 5 ポリイミド (PI) LB 層と Al_2O_3 層との電流-電圧特性の比較

Fig. 5. Comparison of current vs. voltage characteristics between polyimide (PI) LB layer and Al_2O_3 layer.

図 7 電流-電圧特性 (Fowler-Nordheim プロット)

Fig. 7. Current vs. voltage characteristics (Fowler-Nordheim plot).

図 6 電流-電圧特性 (Fowler-Nordheim プロット)

Fig. 6. Current vs. voltage characteristics (Fowler-Nordheim plot).

Al の自然酸化膜を含むので、結局、Al- Al_2O_3 -ポリイミド LB 膜-Au の形である。図 6 には試料の電流-

電圧特性の一例を示した。この試料はポリイミド単分子層を 2 層累積したもの (厚さ 8 Å) で、特性は $\log(I/V^2) \sim 1/V$ となり、Fowler-Nordheim⁽⁵⁾ 形のトンネル伝導のプロットをしてある。まず、図にみられるように、かなり明確な 4 つの区間に分かれている。低電圧の A 区間では、挿入図に示したように $\log I \sim V$ が直線的となる。第 2 の B 区間では、 $\log(I/V^2) \sim 1/V$ の直線関係が得られ、Fowler-Nordheim 機構のトンネル電流が流れていると考えられる。第 3 の C 区間はこの上の導電機構がくずれてゆく範囲である。C 点での急激な電流上昇はポリイミド膜の絶縁破壊が生じたためと考えられる。C 点以上の D 区間はより高電圧印加の場合である。なお図中の点線は後述する数値計算の結果である。

図 6 の 4 区間にみられるような特徴は他の試料にも共通したものであって、その例を図 7 にあげる。A ~ D の 4 区間に分けられると共に、B 区間では $\log(I/V^2) \sim 1/V$ の明らかな直線関係がみられ、やはり図 6 と同様なトンネル電流と考えられる。これについて C 区間では電流の急増がみられ、これもポリイミド (PI) LB 膜の絶縁破壊と考えられるが、D 区間の特性、電流急増量などからみて完全な破壊が生じてしまったか

どうかは不明である。

4. ポリイミド LB 膜にかかる高電界とトンネル伝導の機構

(4・1) 試料のポテンシャル図とトンネル伝導

図5に示したように、 Al_2O_3 膜とポリイミド膜の抵抗には極めて大きな差があって、 $50\text{\AA}$ の厚さの Al_2O_3 膜上にわずか $4\text{\AA}$ のポリイミド LB 膜を数層累積することによって、抵抗値は $10^2\Omega$ 程度から $10^7\Omega$ と 10^5 倍も上昇する。このことを考慮すると試料のポテンシャル図は図8のようになるであろう。ここで Al と Au の仕事関数は 1eV 程度 Au の方が大きい。従って両電極の電位差がないときは図の(a)のようになる。

次に $eV < \phi_0$ のような比較的低い電圧 V を Au 電極を正極性にして印加したときは、抵抗の低い Al_2O_3 層にはほとんど電位差が発生せず、大部分の電圧がポリイミド LB 膜にかかり、図の(b)のようになる。この場合、薄く高抵抗率のポリイミド層を通過する電流はトンネル伝導が主体となろう。そしてトンネル障壁の幅は電圧 V により変化することなく、ポリイミドの層の厚さ d である。

金属電極で挟まれた絶縁膜の高さ $V(x)$ のポテンシャル障壁を電子が通過するトンネル確率 $D(E_x)$ はよく知られた WBK 近似によって1次元 x 方向に次のように示されている。

$$D(E_x) = \exp \left[-\frac{4\pi}{h} \int_{x_1}^{x_2} 2m \{V(x) - E_x\}^{1/2} dx \right] \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $E_x = mv_x^2/2$ は入射電子のエネルギーの x 成

分で、 v_x は電子の x 方向の速度成分、 h はプランクの定数、 m は電子の質量、 x_1 と x_2 は $V(x_1) = V(x_2) = \text{フェルミ単位となる障壁の両端の位置である}$ 。すなわち $(x_2 - x_1)$ がフェルミ単位における障壁の厚さである。また、 x 方向に一方の電極から他の電極へ単位時間に障壁を通過してゆく電子の数 N は

$$N = \int_0^{v_m} v_x n(v_x) D(E_x) dv_x \\ = \frac{1}{m} \int_0^{E_m} n(v_x) D(E_x) dE_x \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで v_m は電極中の電子の速度 v_x の最大値、 $n(v_x) dv_x$ は x 方向の速度が v_x と $v_x + dv_x$ の間にある単位体積中の電子数である。この式を図の(d)のような矩形ポテンシャル障壁に適用すると、金属電極中の電子の速度分布を等方的とし、電子の Fermi-Dirac エネルギー分布を用いて、 $eV < \phi_0$ のような電圧 V に対し次式のようなトンネル電流密度 I の式が導かれている⁽⁶⁾。

$$I = A \left\{ \left(\phi_0 - \frac{eV}{2} \right) \exp \left\{ -\frac{4\pi d}{h} (2m)^{1/2} \right. \right. \\ \times \left(\phi_0 - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \Big\} - \left(\phi_0 + \frac{eV}{2} \right) \\ \times \exp \left\{ -\frac{4\pi d}{h} (2m)^{1/2} \left(\phi_0 + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right\} \Big\} \\ A = \frac{e}{2\pi h d^2} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし、(2)式は一方向に通過する電子であるが、(3)式はもちろん逆方向通過の電子も考えて導かれている。 ϕ_0 は図の(d)に示すように両電極を同種の金属としたときのポテンシャル障壁の高さであるが、我々の測定図の(a)に示した ϕ_0 を ϕ_0 に等しいとして議論してゆく。

(3)式で $\phi_0 = 3.5\text{eV}$ とし電流 I と電圧 V の関係を図6のA区間について計算すると点線のようにになり、更に挿入図に示したように $\log I \sim V$ の直線関係がみられ、計算と実測の直線の傾斜も合っている。ただし、電流の計算値は任意目盛にしてあるが、測定値は理論値よりも 10^{-10} 倍ほど極めて小さい。このことは測定試料における式(3)の A の値が理論値の $A = e/(2\pi h d^2)$ よりはるかに小さいことによると考えられるが後に検討する。ただし、B区間はもとよりであるが、より電界の低いA区間でも式(3)の右辺第2項の逆方向の電流は大変小さく、第1項の電流の 10^{-3} 以下なので、反対の電極からのトンネル電子は少なく、無視できることになる。

更に電圧を上昇し $eV > \phi_0$ となると、これは図8

図8 エネルギーバンド図

Fig. 8. Energy band diagram.

(c)の状態に当るが、電圧 V の上昇とともに電子の通過する障壁の幅が減少し、よく知られた Fowler-Nordheim の式⁽⁵⁾⁽⁶⁾

$$\frac{I}{V^2} = B \exp \left[- \left\{ \frac{8\pi(2m)^{1/2}}{3he} d \phi_0^{3/2} \right\} / V \right] \quad \left\{ \begin{array}{l} B = \frac{e^3}{4\pi h \phi_0 d^2} \end{array} \right. \quad \dots\dots\dots(4)$$

が成立する範囲となる。図6のB区間では、上述に示す $\log(I/V^2) \sim 1/V$ の直線関係がみられる。これは Al_2O_3 の低抵抗のためにポリイミドの層にほとんどの電圧 V が印加され、この層のトンネル伝導が生じていることを示していると考えられる。このことについてあとで若干くわしく議論する。

図に示す点線は次のようにして数値計算したものである。すなわち、本試料の構造は Al_2O_3 層とポリイミド LB 膜の層が直列になっていて、Al と Au 電極間の電圧 V は両層に配分され、ポリイミド層に V_1 、 Al_2O_3 層に V_2 印加されているとする。(4)式より

$$\frac{I}{V_1^2} = B \exp \left[- \left\{ \frac{8\pi(2m)^{1/2}}{3he} d \phi_0^{3/2} \right\} / V_1 \right] \quad \dots\dots\dots(5)$$

また図5の Al_2O_3 の室温の特性を $\log\text{-}\log$ プロットすると図9のようにかなりの電圧までオーミック特性を示すから

$$I = V_2/R \quad \dots\dots\dots(6)$$

とする。もちろん

図9 Al_2O_3 層の電流-電圧特性

Fig. 9. Current vs. voltage characteristic of Al_2O_3 layer.

$$V_1 + V_2 = V \quad \dots\dots\dots(7)$$

(5)~(7)式より次式が得られる。

$$\frac{I}{(V-RI)^2} = B \exp \left[- \left\{ \frac{8\pi(2m)^{1/2}}{3he} d \phi_0^{3/2} \right\} / (V-RI) \right] \quad \dots\dots\dots(8)$$

図5の Al_2O_3 とポリイミド LB 膜との抵抗の 10^5 に及ぶ違いからみて、B区間の最低電圧つまりa点では Al_2O_3 層にはほとんど電圧がかからないとみてよい。もう少し詳述すると、a点での印加電圧はほぼ3.5Vで、電流は約 3×10^{-5} A である。この電流値のときの Al_2O_3 層にかかる電圧を図9のオーミック特性を低圧側に外挿して求めると 5×10^{-3} V くらいになる。従って、 $V_1 \approx V$ として図6のa点の実測値を用いて定数 B を定めることができるであろう。もちろん、この場合、前にA区間で仮定した $\phi_0 = 3.5$ eV を用いる。また抵抗 R は図9より $R = 166 \Omega$ とする。この R の値は必ずしも適切であるかどうかかわからない。それは Al_2O_3 層の抵抗には $100 \sim$ 数百 Ω のばらつきがみられたからである。しかしこれらの値を用いて(8)式の数値計算をした結果は既に示したA区間の計算とともに図6に点線で示されている。ここで定数 B を実験にあわせて決定したのであるから、A区間、B区間で計算値は実測値と合っているが、縦軸は任意目盛にしてある。B区間の高電圧側で点線の計算直線が徐々に曲り傾斜がゆるやかになるのがみられるが、これは電界上昇によるポリイミド LB 膜のトンネル抵抗の減少によって、 Al_2O_3 層による電流制限がだんだんにあらわれてきているものとみられる。数値計算の内容をみると、B区間では高電圧側でわずかに Al_2O_3 層に電圧がかかり始めるものの、C点近くなってもその割合は数パーセントである。

〈4・2〉 ポリイミド LB 膜のトンネル電流

我々は試料内の印加電圧がほとんどポリイミド LB 膜の層にかかり、ここにトンネル電流が流れるとして理論計算式を用いて現象を検討してきた。この考えは Al_2O_3 層があたかもポリイミド LB 絶縁層を挟む一方の電極に相当するとし、その中の電子の Fermi-Dirac 分布を仮定したものである。このようなモデル(図8)について若干の検討を加える。

本試料では図6、7に示したように、明確なトンネル形式の電流がみられている。もしも Al_2O_3 層に大部分の印加電圧がかかりポリイミド LB 膜に電圧分担がないとすると、図9の Al_2O_3 の特性から計算して、3~4V の印加で電流は 10^{-1} A 以上にも達することになるが、実際は図6、7の測定値は 10^{-5} A で

ある。従って本試料で Al_2O_3 層が分担できる電圧は前述したように 3.5 V 印加で 5×10^{-3} V 程度である。また、 Al_2O_3 のこのような低抵抗層ではトンネル伝導が主体となることはないであろう。

このようにここで測定したトンネル電流は試料の他の 1 層であるポリイミド LB 膜の絶縁層によると考えてよい。更に我々が測定電流をトンネル電流と考える一つの主要な根拠は図 6, 7 の B 区間の直線関係であるが、この直線の傾斜は理論的には (4) 式の指数関数中にある

$$-\left\{\frac{8\pi(2m)^{1/2}}{3\hbar e}d\phi_0^{3/2}\right\} \dots\dots\dots (9)$$

で示される。この値は電極金属中の電子の Fermi-Dirac 分布を考え、電子のエネルギーに関する (1) 式で示したトンネル確率 $D(E_s)$ を用いて計算した結果として得られたものである。従って、(9) 式の値は電極電子のエネルギー分布には関係するが、電子密度そのものには関係しない。また、式中の文字にみられるようにこの値はトンネル絶縁層の材質には関係なく、障壁の高さ ϕ_0 とその厚さ d のみに関係する。図 6, 7 に示した特性がポリイミド LB 膜の層のトンネル伝導であるならば、この層の厚さ d は明らかになっているので、 ϕ_0 だけを適切な値にとれば実測値が (9) 式の値と合うはずである。ここで両者を合わせるように ϕ_0 をきめれば $\phi_0 = 3.5$ eV が得られる。いまのところこの ϕ_0 の値については確証もなく、また、他の試料についての実測値から上記のようにして ϕ_0 を定めると後掲の表 1 にあげたように $\phi_0 = 2.2 \sim 3.5$ eV の程度の幅がみられた。けれどもこの程度の ϕ_0 の値は絶縁物質について考えられる値であろう。

以上述べてきたように、本実測試料ではポリイミド LB 膜にほとんどの電圧が印加されてここにトンネル伝導が生じているとみてよいと考えられる。しかし、各界面、ことに Al_2O_3 とポリイミド LB 膜の界面は単に LB 膜が累積されただけであって、この接触も

表 1 ポリイミド LB 膜絶縁層の特性

Table 1. Characteristics of Polyimide LB Insulating Layers.

厚 (Å)	単分子層数	絶縁破壊の強さ (10^8 V/cm)	障壁の高さ ϕ_0 (eV)
4	1	2.0	2.9
4	1	1.3	3.5
8	2	0.96	3.5
8	2	0.89	3.5
16	4	0.38	2.2
20	5	0.32	3.3
20	5	0.31	2.2
24	6	0.26	2.3
28	7	0.22	2.2

トンネル伝導やその障壁に影響を与えていることも考えられる。ともかくも、実測データで図 6, 7 の A, B 区間であらわれたトンネル伝導は C 点または C 区間において急激に破れ電流が急増している。これはポリイミド LB 膜の層が破壊され、この膜に発生していたトンネル伝導が突然変化したことになる。すなわち、何んらかの形でポリイミド LB 膜が変化をうけたと考えられ、この点が絶縁膜の破壊とみられよう。図 6 についてはその電界強度が約 1×10^8 V/cm となる。

図 6, 7 をみてわかるように、いくつかの実測試料でポリイミド LB 膜の厚さが $4 \sim 28$ Å と異なっているが、上述のような絶縁破壊は $6 \sim 8$ V 程度の電圧印加で発生している。この LB 膜では分子が稠密に配列して欠陥が少ないので、欠陥による破壊をおこしにくく、また、電子の平均自由行程よりもずっと膜は薄いので、なだれ破壊なども発生しがたいと思われる。すなわち、ポリイミド LB 膜そのものの中の電界によって生じた電氣的な破壊とは考えにくい。試料の破壊直前では電流は mA のオーダーになり、熱的破壊が発生していると考えられる。事実上部電極を Au の代りに Al にした試料では、破壊時にこの上部 Al 電極全面の溶融が特に明らかに観測された。多分この時点では耐熱性の優れたポリイミド LB 膜も熱のために溶融状態になり、膜の形を維持していないと考えられる。

表 1 に数個の試料についての絶縁破壊の強さと障壁の高さ ϕ_0 の値とをあげた。 ϕ_0 は前述したように実測値と (9) 式から定めたものである。ポリイミド LB 膜が厚くなるにつれて破壊の強さが低下するのは前述の熱的破壊のためと考えられるが、 ϕ_0 も小さくなる傾向にある。これは膜が厚くなると累積の乱れが出てくるためとも考えられよう。

〈4.3〉 トンネル電流の制限 極めて薄いポリイミド絶縁膜のトンネル電流が非常に制限されて小さくなる現象も本報告の興味深い焦点である。この事実をまず (4) 式の定数 B の値について比較してみる。図 6 の a 点では電圧はほとんどポリイミド LB 膜の層にかかっていることを前に述べた。そこでこの a 点の電圧 $1/V = 0.285 \text{ V}^{-1}$ ($V = 3.5 \text{ V}$) と電流 $I/V^2 = 2.7 \times 10^{-6}$ の値を (4) 式に入れて試料のトンネル伝導の B の値を評価できる。その結果は

実測値

$$B \approx 7.8 \times 10^{-2} (\text{AV}^{-2}) \dots\dots\dots (10)$$

一方、(4) 式より $\phi_0 = 3.5$ eV, $d = 8$ Å とし、 m, h, e などの値を用いて計算すると

理論値

$$B \approx 1.4 \times 10^8 \text{ (AV}^{-2}\text{)} \dots\dots\dots (11)$$

このように実測値よりえた値は理論値のものの 10^{-10} 倍であって極めて小さい。理論式は金属-絶縁膜-金属の構造に対して与えられたものであって、トンネル電子の数を示す(2)式を使用する場合、 $n(v_x)$ について金属電極の電子密度を用いている。従って、実験値と理論値の大きな差異は両者の構造の違いである絶縁性の相当悪い Al_2O_3 自然酸化層にあるとみられる。既に述べているように、印加電圧のほとんどが絶縁性の相当に良いポリイミド LB 膜の層にかかり、 Al_2O_3 層にはかからないので、我々はこの Al_2O_3 膜をポリイミド LB 膜絶縁層を挟む一方の電極とみることができよう。そのとき Al_2O_3 中の電子密度 $n(v_x)$ が金属にくらべて極めて小さければ、LB 絶縁層を通過するトンネル電子は減少し電流は非常に小さくなることになる。導電率が電子密度に比例するという簡単な考えを用いれば、理論値と実測値とのトンネル電流の違いを電子濃度の差異として評価できるであろう。すなわち、金属導体の抵抗率は室温にて約 $10^{-8} \Omega\text{cm}$ 程度であり、本試料の Al_2O_3 の抵抗率は図9の例によればほぼ $6 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ である。つまり非常に概略的ではあるが、上述のようにして Al_2O_3 中と金属電極中との電子密度の比を求めると $10^{-12} \sim 10^{-13}$ となる。このように、トンネル電流の極端な制限は抵抗率の相当に低い Al_2O_3 層に起因すると我々は考えている。

以上述べてきたように、ポリイミド LB 超薄膜はよく高電界に耐え、そのうえトンネル電流が制限されて極めて小さくなる特徴がある。これはポリイミド LB 膜の熱的機械的に優れた強度、高い絶縁抵抗、その薄さなどの特性が、絶縁体としては抵抗が相当低く金属にくらべるとはるかに電子濃度の少ない Al_2O_3 自然酸化膜と組合せられた結果生じたものと考えられる。

5. おわりに

ポリイミド LB 超薄膜は 10^8 V/cm におよぶ高電界

に耐え、そのうえ数 Å にも至る超薄膜にもかかわらず、ここを流れるトンネル電流が金属-絶縁薄膜-金属の構造の理論値より極めて小さい値に制限されることを説明した。一見して相反するように思われるこれらの現象も適当に低い絶縁抵抗値をもつ Al_2O_3 自然酸化膜との相互作用によると判断された。我々が初めて作製したポリイミド LB 超薄膜は単分子層の厚さがわずか 4 Å と極めて薄いととも諸性能の優れているポリイミド樹脂と同じ分子構造である。従って、特性も同様に優れていて、ことに 200°C の高温に耐えること、機械的には既に高分子になっていて従来の LB 膜にくらべて非常に強いことなどがみられる。従って、いまでも電子機器に適用できる特性をもっていて、今後の工業上の利用が期待されるが、その際に Al または Au とのサンドイッチ構造で使用されることも多いと考えられる。他の電極金属を用いた場合などについて今後報告する予定である。

終わりにあたり、ポリイミド LB 膜の成膜分子の化学合成に協力いただいた東京工業大学有機材料工学科今井淑夫教授、同柿本雅明助手ならびに膜作製に協力してくれた我々の研究室の鈴木正明氏にお礼申し上げます。
(昭和 61 年 7 月 30 日受付)

文 献

- (1) M. Suzuki, et al: "Preparation of mono- and multilayer films of aromatic polyimides using Langmuir-Blodgett technique", *Chemistry Letters*, 823 (1986)
- (2) 鈴木, 他: 「4 Å 厚ポリイミド LB 超薄膜の作製とその累積膜の特性」, 電学論 A, **106**, 435 (昭 61-9)
- (3) S.P.S. Arya & H.P. Singh: "Conduction properties of thin Al_2O_3 Films", *Thin Solid Films*, **91**, 363 (1982)
- (4) Jean-Pierre Furtlehner & Jean Messier: "Conduction of MIM structures with an organic monomolecular layer at high electric fields", *Thin Solid Films*, **68**, 233 (1980)
G. Marc & J. Messier: "Non-linear dielectric properties of aluminum/monomolecular layers of calcium behenate/aluminum structure, *ibid.*, **68**, 275 (1980)
- (5) R.H. Fowler & L. Nordheim: "Electron emission in intense electric fields", *Proc. Roy. Soc.* **119**, 173 (1928)
- (6) J.G. Simmons: "Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film", *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963)