ポリイミド LB 膜 MIM 構造に発生する熱平衡電圧

正員 日野 太郎 (神奈川大)

Thermal Equilibrium Voltage Generated in MIM Structure with Polyimide LB Films

Taro Hino, Member (Kanagawa University)

Thermal equilibrium voltage generated in metal/insulator/metal (MIM) structure with polyimide Langmuir-Blodgett (LB) films is reported. That is, the open circuit voltage of the structures in thermal equilibrium was about 0.1 V where the voltage was measured after separating the structures from the circuit for 20~40 hrs. The voltage generation in the MIM structures seems to depend on such a thermal equilibrium voltage which is a very important key to investigate the voltage generation in MIM structures.

キーワード：熱平衡電圧, MIM 構造, LB 膜

1. ま え が き

LB 膜を絶縁膜とした MIM 構造の素子に電圧の発生することが十数年前に種々報告され^{(1)~(5)}, 膜を挟む両極金属の仕事関数の差や LB 膜の分極の影響が示され, またトラップキャリアなどが電圧発生の原因といわれている。著者らも, この電圧発生についてある程度の規則性を見いだしてこれを報告⁽⁶⁾した。その中でポリイミド LB 膜のような絶縁性の無極性膜を仕事関数の異なる金属, 例えば Al と Au でサンドイッチして MIM 構造の素子を作ると, これに電圧が発生し, その極性は Au が正極になることを示した。しかし, 仕事関数やトラップ電子だけで電圧発生の現象を説明することは困難であって, LB 膜に生じる何らかの化学反応が起電力を発生しているという考えがあった。

最近, 著者らは昭和 61~62 年に作製されてそのま大気中に放置されていたポリイミド LB 膜や他の LB 膜を用いた MIM 構造の素子に, 作製当初と変わらない電圧の発生を確かめ, 化学反応以外の何かの起電力の存在するであろうという報告⁽⁷⁾を本誌に投稿中である。このように, 電圧発生の原因が化学反応ではないとすれば, その原因の追求は興味深い問題である。

著者らは, 製作後数年を経過したこれらの試料について, 電圧発生の原因を明確にするために研究を進めていて, 上に記したように報告⁽⁷⁾をまとめたが, 引き続きポリイミド LB 膜を Al と Au の電極でサンドイッチした試料について検討を進めたところ, この素子に熱平衡電圧が発生しているものと考えられる実験結果を得た。本論文は, この実験事実についての報告である。熱平衡電圧が存在すれば, 素子は時間経過につれてこの平衡電圧を発生する状態に近づいていくはずである。すなわち電圧が発生するこ

とになり, 電圧発生機構を調べる有力な手掛りになると考えられる。

2. 実験方法

〈2・1〉 実験試料 実験に用いた試料はポリイミドの単分子膜 7 層を積層した LB 膜を Al と Au の蒸着電極でサンドイッチした構造の MIM 素子で, その略図を図 1 に示す。ガラス基板の上に最初に Al 電極が蒸着され, 次いでその上に LB 膜が異積された。LB 膜の作製は普通の LB 膜累積法で行われ, まずポリイミド酸が累積されて, その後化学処理のイミド化によってポリイミド LB 膜に変換されている⁽⁸⁾。そして, この LB 膜の上に Au 電極が蒸着で作られた。

図 2 は Du Pont 社で開発されたポリイミドフィルム (Kapton) の分子式であるが, 本研究に用いたポリイミド LB 膜の単分子膜は, ちょうどこの高分子が横になって平面的に敷きつめられた形になっていて⁽⁹⁾, 単分子層の厚さは約 4.2 Å でありたいへん薄い LB 膜である。そして, 同図に見られるように, 膜の垂直方向には対称的な分子構造であって, 分極がなく膜は無極性であると考えられる。従って試料は,

Al/無極性膜/Au
の構造の MIM 素子である。

〈2・2〉 測定方法 図 3 は試料を含んだ測定回路を示す。試料は図示するようにガラス密封容器の中に入れられている。測定は室温 (約 23°C) で行われたが, 特に温度制御をしていない。図の抵抗 R を使用しないで試料の開放電圧 ($R = \infty$ と略記) を測定したが, 10^8 , 10^9 , 10^{10} および $10^{11} \Omega$ を挿入した測定も行われた。試料から発生した電圧 v は電圧計 M (Keithley 614 Electrometer) で測定

図 1 試料の概略図
Fig. 1. Schematic illustration of the sample.

図 2 ポリイミド分子
Fig. 2. Polyimide molecule.

図 3 測定回路
Fig. 3. Circuit of the measurements.

されたが、この内部抵抗は $5 \times 10^{14} \Omega$ 以上と大きく、電圧計を流れる電流を零とみなした。電圧計の出力は X-Y レコーダに入れられて記録された。抵抗を挿入しないときに X-Y レコーダ記録紙の (10 mV/cm) の感度で発生電圧の時間変化を読み取れなくなった状態が試料の熱平衡状態に近いと考え、これを熱平衡状態とした。抵抗を挿入して発生電圧を測定すと抵抗の小さいほど電圧は小さくなる。このように低い抵抗を用いて減少した電圧も抵抗を大きくすればまた増大するが、ここでは抵抗を挿入した場合は検討しない。S は短絡スイッチであるが、通常は電圧計に内蔵されている短絡スイッチを使用し、この場合は

図 4 発生電圧の時間特性
Fig. 4. Time dependence of the generated.

図 5 種々の試料と雰囲気における飽和開放電圧
Fig. 5. Saturation voltage in open circuit of various samples and atmospheres.

10 M Ω を通しての知絡である。試料から発生した DC 電圧は、図に示すように Au 電極が正となる極性であった。

3. 実験結果

実験試料にはポリイミド LB 膜の単分子膜 7 層、すなわち

Al/ポリイミド 7 層 (PI, 7 L)/Au

の構造のものを使用した。以下に示す実験結果は主として No. 1 の一つの試料についての一連の結果である。試料が異なると発生電圧の大きさは多少違うが、その他の特性はほとんど同じであった。

図 3 の a-g 点で試料を回路に接続する前に、抵抗 R を取り除き ($R = \infty$) スイッチ S を閉じておいて試料を接続し、その直後に S を開いて時間とともに発生する電圧 v を測定したものが図 4 である。発生電圧の極性は Au 電極が正となっている。このように開放電圧が時間とともに増大していく特性は、測定した幾つかの試料について全く同様であった。更に時間の経過につれて一定の電圧に近づいて飽和する傾向も見られた。電圧の変化が認められなくなった電圧はだいたい 0.1 V であって、他の幾つか同形の試料 (PI, 7 L) についての実験値を図 5 に示す。また、

この飽和電圧の値は雰囲気ガスの種類に依存する様子が見られたがはっきりしていない。室内の空調は行われていないが、このような 10 時間程度の測定で室温の変化は $\pm 1^\circ\text{C}$ ほどであった。ただし、測定日が違うと室温はもっと大きく変化した。

上に述べような電圧の発生の原因について、以下のようにも考えられる。すなわち、測定試料を回路に接続する前に分極などによって既に試料に電圧が発生していて、電圧計に内蔵されたスイッチ S による $10\text{ M}\Omega$ の抵抗を通して 2~3 秒間の短絡では十分にこの電圧を消去することができないこともある。しかし以下のような検討によって、このような現象は否定的である。すなわち、試料の容量 $C=0.14\text{ }\mu\text{F}^{(7)}$ と抵抗 R (この場合は上に示した $10\text{ M}\Omega$) によるこの回路の時定数 CR は

$$CR=0.14\times 10^{-6}\times 10^7=1.4\text{ s}\cdots\cdots(1)$$

となり、試料が充電電荷で 0.1 V 程度の電圧を発生していたとしても、2~3 秒の短絡で試料の電圧は相当に小さくなってしまふと考えられる。

最初に、抵抗 $10^9\Omega$ を回路に入れて発生電圧 v と時間 t の特性を測定すると、図 6 の挿入図にあるように初めに電圧が上昇し、その後低下してそれほど変化をしなくなる。2~3 時間経過すると、この電圧は図 4 に示す $R=\infty$ のときの到達電圧 0.1 V より相当に低くなるが、ここで 2~3 秒電圧計のスイッチで短絡して抵抗 R を取り除き、短絡スイッチを開放する ($R=\infty$ にする) と、図 6 に時間が零からの曲線で示すように電圧は段々に上昇していく。そして、10 時間経過すると図 4 に示す 0.1 V 程度の値に落ち着く。

図 4、図 6 のような電圧発生を見ると、試料は時間経過につれてある平衡電圧に近づいていくように見える。そこで、図 3 の α - β で試料を回路から切り離して電極を開放し、20 時間程放置した試料の発生電圧~経過時間特性を測定した。これを図 7 に示す。この場合、図 3 の α - β 点で試料を測定回路に接続するときに、スイッチ S を開いてから接続して時間経過に対する電圧 v を測った。図からわかるように、試料を回路に接続した瞬間に 0.1 V 程度の電圧が発生している。すなわち、電極を開放して 20 時間程試料を放置すると、このくらいの電圧が発生していることを示している。

図 7 の二つの特性 ($R=\infty$, $10^{11}\Omega$) はいずれも同一試料のものであるが、放置時間や放置された場所の温度などの差によって、初期発生電圧がある程度違ってくると考えられる。なお、図に見られるように抵抗を入れたら、電圧は時間が経過するにつれて小さくなっていく。これは抵抗を通しての電荷 (電子) の流入によって試料の電圧が消されていくためであると考えられる。 $R=\infty$ の場合は開放電圧であるが、最初の 2~3 時間の多少の電圧変化は測定系の変動と考えられる。

図 6 の挿入図や図 7 の $R=10^{11}\Omega$ のデータのように、長時間測定を行って電圧が小さくなった場合でも、試料を回

図 6 発生電圧の回復
Fig. 6. Recovery of generated voltage.

図 7 20 時間ほど電極開放後の発生電圧の時間特性
Fig. 7. Time dependence of the generated voltage after opening the electrodes for about 20 hours.

図 8 電極開放時間と初期開放電圧
Fig. 8. Relation between the initial open voltage and the period during opening the electrodes.

路から切り離して放置するとまた電圧が回復する。試料の違いや温度などの放置するときの条件の違いも含めて、放置時間と回復した初期開放電圧との概略の関係を示したのが図 8 である。この場合、放置以前には図 6 の挿入図に示すように、電圧が数 mV 小さくなっていたものである。これによると、試料の放置時間は 15~40 時間と異なっていて、時間が長くなると初期開放電圧がまだ幾らか増加する傾向があるが、このくらいの時間試料を放置することによって平衡状態近くに達すると思われる。

4. 熱平衡電圧についての検討

前章で示したように熱平衡電圧が存在すれば、これは電圧発生現象を解明するための重要な事象である。Al/ポリイミド LB 膜/Au の本試料の電圧発生現象について、以前の研究および本研究でわかってきた実験事実は次のようなものである。

(1) この試料の構造では、Au 電極側に正電圧を発生する⁽⁶⁾。

(2) 無極性 LB 膜を挟む両側の電極金属が同種のもの、例えば Al/ポリイミド LB 膜/Al の構造では電圧が発生しない⁽⁶⁾。

(3) 電極を開放して長時間 (数十時間) 放置した場合、0.1~0.2 V の電圧が発生する。

(4) 上の電圧はこの素子の熱平衡電圧であると考えられる。

以上のことを考慮して、本試料のごく簡単なバンド図を描くと図 9 のようになる。ここで、 ϕ_1 と ϕ_2 は Au とポリイミド LB 膜および Al とポリイミド LB 膜の間のポテンシャル障壁の高さであり、簡単化のために Al_2O_3 の自然酸化膜をポリイミド LB 膜と同質している。Au と Al の仕事関数の差が約 1 V であるから

$$\phi_2 - \phi_1 \approx 1 \text{ V} \quad (2)$$

である。そして、上の値が両電極間に発生する熱平衡電圧 V_0 より大きければ、すなわち

$$V_0 < (\phi_2 - \phi_1) \quad (3)$$

ならば電極には

$$Q \neq 0 \quad (4)$$

なる電荷 Q つまり Au 側に $(-Q)$ 、Al 側に $(+Q)$ の電荷が発生し、

$$V_0 = \phi_2 - \phi_1 \quad (5)$$

ならば

$$Q = 0 \quad (6)$$

である。著者らの以前の研究⁽⁶⁾で、本試料と同じポリイミド LB 膜を用いた MIM 素子で、温度を上げると発生電圧が上昇し、200°C で 1 V 程度になった。この結果を再び図 10 に掲げた。Au に正の電圧が発生すれば、Al より Au へ電子がトンネル伝導で輸送されるはずであり、熱平衡電圧が存在することはトンネル電流とは逆に Au から Al へ電子の輸送がなければならない。この場合、電子に対しては Au 電極のほうが Al 電極より電位が低いので、電子は電界で移動することができない。従って、考えられる電子の輸送方法として拡散がある。

そして、この拡散電流とトンネル電流とがつり合って熱平衡状態が実現すると考えられる。本研究で取り扱ってきた Al/無極性 LB 膜/Au の構造では Al と Au の仕事関数の差が発生電圧の最大値と考えられる。LB 膜内への電子の拡散問題については次回に改めて報告する。

なお、MIM 構造の絶縁層がもっと薄くなれば、トンネル電流が増大して発生電圧は非常に小さくなると考えられ

図 9 試料のバンド図

Fig. 9. Band diagram of the samples.

図 10 発生電圧の温度特性
(試料製作当初の測定)

Fig. 10. Temperature dependence of generated voltage (measurements just after fabrication of the samples).

るが、その例は異種金属の接触による接触電位差の現象がある。すなわち、電子トンネル移動によって異種金属は同電位となり、両金属にはその仕事関数の差を打ち消す量の電荷が誘起され、電気二重層が形成される。

5. おわりに

数年前 (昭和 61~62 年) に作製され、大気中に放置されていた Al/ポリイミド LB 膜/Au の構造の MIM 素子に発生する電圧を検討し、この素子に 0.1 V 程度の熱平衡電圧が存在することを実験的に示した。この平衡電圧の存在は、LB 膜 MIM 素子における電圧発生の原因を解明するための有力な事実になると考えられる。そして、この原因解明のための他の重要な現象と考えられる LB 膜内での電子の拡散を現在研究中である。

本研究の実験について助力をいただいた神奈川大学工学部 竹内 茂氏に深謝する。

(平成 5 年 7 月 2 日受付、同 5 年 12 月 1 日再受付)

文 献

- (1) S. K. Gupta, et al.: "Thickness dependence of internal voltage in metal-insulator-metal structure with dissimilar electrodes", *J. Appl. Phys.*, **48**, 1583 (1977)
- (2) C. M. Singal, et al.: "Intrinsic voltage in insulating films in aluminum-bariumstearate-aluminum structure", *ibid.*, **49**, 3402 (1978)
- (3) A. K. Kapil, et al.: "Internal voltage in symmetric MIM junction with even number of organic monolayers", *ibid.*, **50**, 2856 (1979)
- (4) R. H. Tredgold & C. S. Winter: "Langmuir - Blodgett monolayers of Preformed Polymers", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **15**, L55 (1982)
- (5) A. K. Kapil, et al.: "Temperature variation of the internal voltage in metal/insulator/metal structure with insulating films", *J. Appl. Phys.*, **50**, 6417 (1979)
- (6) 日野・串田・権: 「超薄膜 MIM 素子の発生電圧」, 電学論 A, **109**, 287 (平元-7)
- (7) 日野・鞠・権・竹内: 同上 A, **114**, 381 (平5-6)
- (8) 鈴木, 他: 「4Å厚ポリイミド LB 超薄膜の作製とその異積膜の特性」, 電学論 A, **106**, 435 (昭61-9)

日 野 太 郎 (正員) 1927年5月31日生。1978年3月東北大学工学部電気工学科卒業。1985年3月東京工業大学大学院電気工学専攻博士課程修了。同大学工学部助手, 助教授, 教授を経て, 現在, 同名誉教授。神奈川大学工学部教授。工学博士。誘電体, 電気絶縁体の研究に従事。応用物理学会, IEEE 会員。