誘電体超薄膜 MIM の長期電力量発生

正員 日野 太郎 (神奈川大)

正員 竹内 茂 (神奈川大)

非会員 小野 建太郎 (神奈川大)

Generated Power in Ultrathin Dielectric Film MIM Structures

Taro Hino, Member, Shigeru Takeuchi, Member, Kentaro Ono, Non-member (Kanagawa University)

Polyimide LB film (PI), heterofilm of arachidic acid LB film (C_{20}) and 2-pentadecyl-7, 7', 8, 8'-tetracyanoquinodimethane LB film ($C_{15} \cdot \text{TCNQ}$) were used for preparation of the following MIM structures.

$\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}(4\text{ L})/\text{Au}$, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/C_{20}(12\text{ L})/C_{15} \cdot \text{TCNQ}(4\text{ L})/C_{20}(12\text{ L})/\text{Al}$

The voltage was generated in the present MIM in the case of connection of the resistance of $10^{11}\ \Omega$ between the electrodes of the MIM. The voltage generation continues for more than 2 years and is continuing now.

Accordingly energy RI^2 (R : resistance, I : current through the resistance) is consumed in the resistance R and the integrated value of the energy amount to 10^{-5} J which is much more than the energy 10^{-9} J stored at the initial stage in the MIM (10^{-9} J was calculated by $(1/2)Cv^2$ (C is capacity and v is the generated voltage of the MIM)).

Furthermore, it is discussed that there is the existence of finite generated voltage in stationary state in balance between diffusion current and conduction current.

キーワード：誘電体超薄膜, MIM, LB 膜, 長期電力発生

1. ま え が き

誘電体超薄膜としてポリイミド Langmuir-Blodgett 膜 (ポリイミド LB 膜, PI), アラキジン酸 LB 膜 (C_{20} , Y 型) および 2-pentadecyl-7,7',8,8'-teracyanoquinodimethane LB 膜 ($C_{15} \cdot \text{TCNQ}$, Z 型) を用いて顕微鏡のスライドガラス (スライドガラスを四等分した寸法) の基板の上に MIM を作製した。すなわち, PI を Al と Au の蒸着膜で挟むか, C_{20} と $C_{15} \cdot \text{TCNQ}$ を重ねた LB ヘテロ膜を Al で挟んで MIM を作製した。

このような MIM の両電極間に抵抗を接続したとき, この抵抗に減衰のない直流電圧が発生し (MIM の電圧発生に関しては今までに幾つか論文が発表されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾), この電圧が2年間以上にも発生し続けた。このことは抵抗に長期にわたって電力が消費されていたことになる。このような実験結果を報告するとともに電圧発生の定常状態の解析を行った。

2. 実験方法

<2・1> 試料 図1に試料の概略図を示す。いずれも顕微鏡のスライドガラスを (1/4) に切断した広さの

ものを基板として用い, その上に Al または Au 電極を蒸着して, [Al 電極膜/ポリイミド LB 膜/Au 電極膜] または [Al 電極膜/LB ヘテロ膜/Al 電極膜] のような構造を構築してあるが, LB 膜として無極性と考えられるポリイミド LB 膜 (PI) を用いた場合と, 無極性と考えられるアラキジン酸 LB 膜 (C_{20}) と有極性と考えられる $C_{12} \cdot \text{TCNQ}$ の LB 膜を重ねた LB ヘテロ膜を使用した場合の2種類の試料を用いた。すなわち, 試料の構造は以下のようである。

No.1: $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}(4\text{ L})/\text{Au}$

No.2: $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/C_{20}(12\text{ L})/C_{15} \cdot \text{TCNQ}(4\text{ L})/C_{20}(12\text{ L})/\text{Al}$

No.3: $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}(7\text{ L})/\text{Au}$

Al_2O_3 は Al 蒸着電極膜の上にできた大気による自然酸化膜であり, ほぼ $30\text{ \AA}$ の厚さがある。このほかに用いた試料もあり, そのつど結果の図中に示す。

<2・2> 実験回路 図2に実験回路を示す。図中の試料は No.1, No.2, No.3 である。電圧計 M は Keithley 614 型の電子電圧計であり, 内部抵抗は $5 \times 10^{13}\ \Omega$ と非常に高い。発生電圧は上部電極を正とする直流電圧であった。

図 1 試料の概略図

Fig. 1. Schematic diagram of samples.

図 2 測定回路

Fig. 2. Circuit of measurements.

3. 実験結果

〈3・1〉 ポリイミド LB 膜試料 図 2 の回路で測定した発生電圧を図 3 に示す。1 日の電圧の幾つかの例を示してあるが、図を見ると 2 年間の連続測定で夏 (8 月) は発生電圧が大きく、冬 (12 月) はこれが小さいことが分かる。図の破線は測定回路の時定数より次式により電圧 v の減衰を計算した特性である。最初に 300 mV 発生していたとして

$$v = v_0 \exp(-t/CR) = 300 \exp(-t/14,000) \quad (\text{mV}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 C ：試料の容量で $0.14 \mu\text{F}$ 、 R ：回路の抵抗で $10^{11} \Omega$ (試料の抵抗は $10^{10} \Omega$ 程度)、 t ：時間(秒)

もしも試料から電圧が発生しなければ、電圧はほぼこの破線に沿って低下していくものと考えられる。実際には図に示すように、ほとんど時間に対して減衰しない電圧が測定されている。もっともこの電圧は温度によって変わるが、室温があまり変わらないときはほぼ一定の電圧が発生していた。減衰のないこのような電圧が発生していること

図 3 発生電圧

Fig. 3. Time dependence of generated voltage.

図 4 電力量

Fig. 4. Integrated power consumed in resistance.

は、試料と並列に接続された抵抗に電流が流れ、ここに電気エネルギーが消費されていることになり、したがって試料からエネルギーが発生し続けていることになる。すなわち、試料は電源 (エネルギー源) になっているものと考えられる。

図 4 は抵抗に消費された電力の 2 年間にわたる積算値を示したものである。抵抗 ($R = 10^{11} \Omega$) は常に試料の両電極間に入れ、この抵抗の両端の電圧を電子電圧計でスイッチ S を用いて 1 日 8~10 時間測定し、測定終了後はスイッチ S を開放した。この測定をほぼ毎日行い約 2 年間続行したものである。すなわち、図 3 に示したような 1 日の測定された平均電圧 v_i が次の測定が開始されるまで続き、抵抗 R には電流 I_i が流れて RI_i^2 のエネルギーが消費されたとして、次式によって積算電力量 P を計算した。

$$P = \sum_{i=1}^n R(I_i)^2 t_i = \sum_{i=1}^n (10^{-11} v_i^2) t_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 t_i ：電圧測定の開始時から次の測定開始時までの時間、 v_i ：発生電圧の平均値

2 年間にわたる測定点は 500~600 点に達したので、図の測定点はある区間を代表して 1 点で示したものである。図を見ると、夏期に試料から発生するエネルギーの大きい

図5 電力量

Fig. 5. Integrated power consumed in resistance.

図6 発生電圧の時間依存性

Fig. 6. Time dependence of generated voltage.

図7 電力量

Fig. 7. Integrated power consumed in resistance.

ことがここに示されている。

上に述べた長期の実験は室温で行われた。温度を制御して一定の温度で実験するのが望ましいが、温度制御装置を使用した場合は、実験の開始時と終了時の装置のON, OFFによる熱衝撃により試料が破壊された。図5はその例であって、試料は約20日間で破壊された。計算は図4と同様に行われた。

〈3・2〉 LBヘテロ膜の試料 標記の試料の長期電力発生は、前節に記したポリイミドLB膜の試料とほぼ同

様であったが、図6に示したように発生電圧がほぼ一定の時間間隔で交互に二つの電圧値をとる現象が見られた。この異常な現象は測定回数(1日に1回測定)のほぼ40%発生した。その原因についてはまだ十分に調べてはいないが、LB膜がヘテロ膜と複雑になったために、膜内で突然の電荷(電子)の移動が起こるためと考えられる。しかしこの場合にも、図に破線で示したように発生電圧の平均値をとって積算電力量を求めると、ポリイミドLB膜MIMの場合(図4)と同様に図7が得られた。

4. 検 討

ここではポリイミドLB膜MIM試料について検討する。

〈4・1〉 定常状態における電圧の発生 本実験に用いたポリイミドLB膜は非常に薄く、Al蒸着電極膜上にできた Al_2O_3 自然酸化膜を含めても電極間は数十Åである。したがって電極間ではトンネル伝導が起きると考えられる。この場合、直接にAl側に空の状態がなければSの通路で示すようにAlに到達できない。すなわち、Au電極上に発生した電荷(電子)が Al_2O_3 とLB膜を通してトンネルによる量子拡張⁽⁴⁾をする場合、図8のように電荷が発生電圧 v だけ励起され、次いで図の r の通路で示すように同じレベルのAl電極へ拡散することが考えられる。この拡散による電流 I_D は次のように表される。電荷が両電極のLB膜に接する内表面だけに蓄積されているとして、フックの法則より

$$I_D = D \{ [C(\phi_{\text{Au}} - \phi_{\text{Al}}) - Cv] / d \} \exp(-ev/kT) \quad (3)$$

ここで、 D : 拡散定数に相当する定数、 C : 試料の静電容量、 ϕ_{Au} , ϕ_{Al} : AuとAlの仕事関数、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度、 v : 発生電圧、 d : AlとAuの間の距離、 $\exp(-ev/kT)$: 発生電圧 v による電子(電子電荷 $-e$)の励起確率

一方、電極間に電圧が発生すると、LB膜内にも試料に接続された抵抗 R にも電流 I_c が発生し、

$$I_c = \{ \alpha + (1/R) \} v \quad (4)$$

ここで、 α : Al_2O_3 膜とLB膜の電極間の合成導電率

I_D と I_c が釣り合って定常状態になるとすると、

$$D \{ [C(\phi_{\text{Au}} - \phi_{\text{Al}}) - Cv] / d \} \exp(-ev/kT) = \{ \alpha + (1/R) \} v \quad (5)$$

上式を v について解くことは困難であるが、この式を満足する有限な v の値が存在することを図9を用いて示すことができる。すなわち、上式の左辺は v の増加とともに減少する関数であって、

$$\begin{aligned} v &\neq 0 \text{ で } p \text{ 点} \\ D \{ [C(\phi_{\text{Au}} - \phi_{\text{Al}}) - Cv] / d \} &= 0 \\ v &= \phi_{\text{Au}} - \phi_{\text{Al}} \text{ つまり, } q \text{ 点} \end{aligned} \quad (6)$$

すなわち、図の m 曲線で示すように、座標軸上の p 点と

図 8 ポテンシャル図

Fig. 8. Energy band diagram of the sample.

図 9 定常状態の発生電圧

Fig. 9. Stationary state of generated voltage.

q 点を通る。一方、(5)式の右辺は図に $l_1 \sim l_4$ で示す原点を通る直線である。これらの曲線 m と直線 $l(l_1 \sim l_4)$ との交点 $p_1 \sim p_4$ が(5)式の解となり、定常状態において試料から有限の電圧が発生することが理解できる。なお、抵抗 R の値が変わると直線が $l_1 \sim l_4$ と変化する。

〈4・2〉 測定結果 図 10 は接続抵抗を $10^8 \sim 10^{11} \Omega$ と変えて数時間にわたって発生電圧を測定した一例を示す。試料の構造を図中に示してある。最初に電圧が変動するが間もなく一定値になっている。この一定値を抵抗値に対して両対数でプロットしたものが図 11 である。これを見ると、抵抗が小さいときはほぼ 45 度の傾斜の直線となっている。このことは抵抗を流れる電流が一定であることを示している。つまり、試料が定電流源の働きをしていると考えられる。(5)式で $\alpha \ll (1/R)$ とすれば(抵抗が小さいとき)同式の右辺は $\{(1/R)v\} = I$ (I : 抵抗 R を流れる電流、つまり試料から流れ出る電流)となる。また抵抗 R が小さければ発生電圧 v も小さく、左辺は近似的に $\{DC(\phi_{Au} - \phi_{Al})/d\}$ となる ($R=10^8 \Omega$ では $v=0.005$ V であり、室温では $kT \approx 0.026$ eV である)。したがって、

$$DC(\phi_{Au} - \phi_{Al})/d \approx I \quad (7)$$

となり、 I は一定で試料は定電流電源の特性を示す。この特性は試料一般に現れたものであった。

(5)式を図式解析した図 9 で、(5)式の右辺は原点を通

図 10 発生電圧の時間特性

Fig. 10. Time dependence of generated voltage.

図 11 発生電圧と外部抵抗

Fig. 11. Generated voltage in load resistance.

る $l_1 \sim l_4$ の直線で表されたが、抵抗 R_1, R_2, R_3, R_4 が、
 $R_1 > R_2 > R_3 > R_4 \dots\dots\dots (8)$

であれば、抵抗が小さいほど直線の傾きは急になり、曲線 m との交点、つまり発生電圧は、 v_1, v_2, v_3, v_4 の順で小さくなる。つまり、

$$v_1 > v_2 > v_3 > v_4 \quad (9)$$

この特性も図 3、図 10 に現れているが、試料一般に見られたものであった。

接続抵抗 R が $10^8 \Omega$ と小さい場合には、図 10 に見られるように発生電圧も $v=0.6$ mV と小さい。また α はこの試料ではほぼ $10^{-10} (1/\Omega)$ である。したがって、

$$\left. \begin{aligned} \alpha &\ll (1/R) \\ \phi_{Au} - \phi_{Al} &\approx 1 \gg 0.6 \times 10^{-3} \text{ (V)} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

とすると、室温で(5)式は次のように近似される。

$$\left. \begin{aligned} D(C/d) &= (1/R)v \\ \therefore D &= (d/CR)v \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

この試料では $C=0.14 \mu\text{F}$ 、 $d \approx 60 \text{ \AA}$ であるから、上式に $[C, d, R, v]$ の値を入れて計算すると、

$$D = 2.6 \times 10^{-1} \text{ (cm/s)} \quad (12)$$

となる。

LB膜を用いたMIMから電圧発生する現象は20年前に盛んに調べられた[一例として文献(5)をあげる]。その結論として、LB膜の化学反応により電圧が発生されるとされた。しかし、本論文での主張は素子内で熱エネルギーが電気エネルギーに変換されているものとする。このエネルギー変換の概略についてはすでに口頭発表している⁽⁶⁾。

5. おわりに

無極性の誘電体超薄膜としてポリイミドLB膜を用い、これをAlとAuの蒸着電極で挟んだMIM構造と、無極性の誘電体超薄膜としてアラキジン酸LB膜(C₂₀)および有極性の誘電体超薄膜と2pentadecyl-7,7',8,8'-tetracyanoquinodimethane, (C₁₅・TCNQ)を重ねたLBヘテロ膜の両面をAlの蒸着電極で挟んだMIM構造から長期間電圧が発生し、これらMIMの電極間に接続された抵抗に電流が流れ電力が消費されて、この電力消費は2年間以上も続いていて、ほぼ3年間を経過した現在も電圧が発生して同様に電力消費が続けられている。2年間あまりの間の積算電力量はこれらのMIMが初期に貯えていた電力 $[(1/2)Cv^2]$; C, v : MIMの静電容量と発生電圧]の10,000倍に達する。このような実験事実はMIM構造からエネルギーが流出していることを示し、これらの構造は電源になっていると考えられる。

ポリイミドLB膜MIM構造について、電子拡散による電流と電圧発生による伝導電流との釣合いを考えて解析を行った。すなわち、MIMの電極間に抵抗を接続しても定常状態において有限の電圧の発生、つまり抵抗に電流が流れ、ここに電力が消費されていることを示した。このことは、上に述べた2年以上もこのMIMからエネルギーが発生し続けていることを説明している。しかし、このエネルギーがどこから持ち越されるかは問題であり、著者らはMIMからの電圧発生に伴うMIM自体の温度低下を研究した。結局、MIMの中で熱エネルギーが電気エネルギーに変換されていると考えているが、詳しいことは次回に報告したい。

(平成9年12月17日受付, 同10年6月2日再受付)

文 献

- (1) 日野: 「MIM構造中のポリイミドLB膜におけるキャリアの拡散」, 電学論A, 114, 392 (平6-5)
- (2) 日野・竹内: 「ポリイミドLB膜MIMの発生電圧温度特性」, 同上A, 115, 811 (平7-9)
- (3) 竹内・吉橋・日野: 「誘電体超薄膜MIMの初期発生電圧の解析」, 同上A, 118, 78 (平10-1)
- (4) Y. Fukai "Evidence for Quantum Diffusion Hydrogen in Ta: Quench-Recovery Experiments Revisited", *JJAP*, 23, No. 8 L 596~L 593 (1984)
- (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・竹内・吉橋: 「LB膜MIMからの発生電力」, 平10電気学会全大, 452

日 野 太 郎 (正員) 1927年5月31日生。1953年3月東北大学工学部電気工学科卒業。1960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, 同助教授, 同教授を経て, 現在, 同大学名誉教授。神奈川大学工学部電気工学科教授。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。

竹 内 茂 (正員) 1955年5月9日生。1978年神奈川大学第二工学部電気工学科卒業。1977年6月同大学同学科教務技術職員として勤務, 現在に至る。

小 野 建太郎 (非会員) 1972年4月10日生。1996年3月神奈川大学工学部電気工学科卒業。同大学大学院博士前期課程にて研究に参加。1998年3月同大学大学院博士前期課程修了。現在, 日通工(株)に勤務。