誘電体超薄膜 MIM 電源

正員 竹内 茂 (神奈川大)

非会員 吉橋 悟 (神奈川大)

正員 日野 太郎 (神奈川大)

MIM Electrical Source of Ultrathin Dielectric Film

Shigeru Takeuchi, Member, Satoru Yoshihashi, Non-member, Taro Hino, Member (Kanagawa University)

In the present paper, MIM structures of [Al/polyimide LB film/Au] were investigated. These structures were prepared in 1986, about ten years ago. Current versus voltage characteristics of structures were investigated by application of various voltages from a battery. It was found that current was negative by applying positive voltage. That is, current of -1×10^{-13} A was measured in application of voltage of about (+0~400) mV. Such a characteristic shows that the MIM structure supplies electrical energy to the battery, so MIM are electrical source. Furthermore, mechanism of MIM electrical source is discussed.

キーワード：誘電体超薄膜, MIM, 拡散, LB 膜, 電源

1. ま え が き

誘電体超薄膜としてポリイミド LB 膜を用い, これをアルミニウム (Al) および金 (Au) の蒸着電極で挟んだ MIM 構造に 2 年間以上の長期間にわたって電圧が発生し, MIM の電極間に挿入した抵抗に電流が流れここに電力が消費され続け, 電力の積算値は最初に MIM が貯えていた量の 1 万倍にも達している。またこの MIM に電圧が発生するに伴い MIM の温度低下が起きた⁽¹⁾。このことは MIM が熱-電気エネルギーの変換器であると同時に, 電源であることを示している。

本研究では電圧-電流特性などから MIM 構造が電源であることを示すと同時に, これらの特性を検討した。

2. 実験方法

〈2・1〉 試 料 図 1 に試料の概略図を示す。基板は顕微鏡スライドガラスを用いるもので, 大きさは幅約 13 mm, 長さ約 38 mm である。電極は真空蒸着により下部 Al 電極と上部 Au 電極を蒸着してある。上部電極の直径は 5 mm である。これらの両電極間にはポリイミド LB 膜が挟まれている。ポリイミド LB 膜を 4 層累積した試料の構造を下に示す。

[Al/Al₂O₃/PI(4L)/Au]

このなかの酸化アルミニウム Al₂O₃ は自然酸化によるものである。PI(4L) はポリイミド LB の単分子膜を 4 層累積したものである。LB 膜は通常の LB 膜作製方法により

図 1 試料の概略図

Fig. 1. Schematic diagram of samples.

行われた。

〈2・2〉 測定回路 室内温度の下で発生電圧を測定したときの測定回路を図 2 に示す。試料は温度調節器により一定温度に保たれ, 上下電極間の電圧は電子電圧計 M により測定された。両電極間に抵抗 R を接続した場合もある。スイッチ S は電子電圧計の内部短絡用スイッチであ

図 2 測定回路
Fig. 2. Circuit of measurements.

図 3 発生電圧
Fig. 3. Time dependence of generated voltage.

る。電子電圧計は Keithley 614 型で、内部抵抗は $5 \times 10^{13} \Omega$ 以上である。図中にも示してあるが、極性は上部電極側が正であった。他の測定回路については結果の図中に挿入図として示してある。

3. 実験結果

図 2 の測定回路中の抵抗 R を変化させ、そのときの電圧を測定した。 $R = \infty$ (抵抗なし) の実験結果を図 3 に示す。室内温度のもとで約 10 時間測定した結果である。

図 4 は図中の測定回路に示すように試料と並列に直流電源を接続し、試料に流れる電流と印加電圧を測定した結果を示してある。印加電圧の範囲は $-290 \sim +618$ mV、測定時間は 60 分間測定を行った。測定開始から約 30 分ではほぼ一定の電流値が得られている。印加電圧が $20 \sim 260$ mV では図中の斜線で示した領域の電流値を得た。一定となった電流値と印加電圧値を用いて特性曲線を描けば図 5 のようになる。図中の A, B 間は電流と電圧の正負の符号が逆である。印加電圧が正であるなら、図中に示す回路で測定すると、通常電流値は正になるはずであるが実験結果は負を示した。A-B 間では印加電圧に逆行して電流が流れていることを表している。直流電源以外の電源より電流が流れ出ていることになる。試料から電流が流れていることを示す結果であるとみられる。

4. 検 討

〈4・1〉 電源特性 図 5 に示す試料の電流-電圧特性を見ると、A 点と B 点の間では電流と電圧の正負の符号

図 4 電流の時間特性
Fig. 4. Time dependence of current with applied voltage.

図 5 電流の電圧特性
Fig. 5. Relationship between current and applied voltage.

が異なっていることが分かる。この場合、図中の挿入図の回路を参照して、電圧は電源 E の両端、つまり試料と電流計 A を含む両端の値を測っている。しかし試料の抵抗が $10^{11} \Omega$ であるのに対し、電流計 A の抵抗は $10^{10} \Omega$ 程度である。よって電源電圧はだいたい試料にかかっているとみてよく、図 5 の特性は試料のものとしてよい (Keithley 610 c 電流計により測定した)。符号が異なるということは電源から負の電力を放出、つまり下式のような電力 W を吸収していることになる。

$$W = Iv \quad (I: \text{電流}, v: \text{電圧}) \dots\dots\dots (1)$$

電圧計 (M) の抵抗は $5 \times 10^{13} \Omega$ 以上と極めて大きいので、これを無限大と考えてここに消費される電力を無視すれば、電力 W は電源 E に吸収されていると考えられる。つまり A-B 区間では試料は電源となっていてと考えられる。更に図 5 を見ると、電圧 v が $0 \sim 350$ mV の間では、電流 I がほぼ -0.7×10^{-13} A で一定値になっている。よって、電力 W は $0 \sim 2.45 \times 10^{-14}$ W になる。

〈4・2〉 定電流源 図 5 を見ると、電圧が $0 \sim 350$ mV の間では、電流 I がほぼ一定になっている。このことが

図 6 電流-発生電圧特性

Fig. 6. Relationship between current and generated voltage.

図 7 エネルギー・ポテンシャル図

Fig. 7. Energy band diagram of sample.

ら、試料の MIM 構造が定電流源の特性をもっていると考えられるが、図 6 は別の試料の電流-発生電圧特性を示したものである。これを見ると抵抗の小さいとき、つまり発生電圧が小さいときは電流はほぼ一定で、定電流源の特性を示している。

試料のエネルギー・ポテンシャル図を図 7 に示す。ポリイミド LB 膜は単分子膜が約 4.2 Å と極めて薄く、試料中の LB 膜は約 30 Å の厚さで、Al₂O₃ 膜を含めても試料の絶縁層の厚さは 60 Å 程度である。電圧 v の発生によって LB 膜中を流れる伝導電流 I_c はトンネル電流が主体となるであろうし、また LB 膜中の電子の拡散もトンネルによる量子拡散⁽²⁾ を考えるのが妥当と思われる。この拡散によって電圧が発生するとすれば、キャリアである電子は Au

電極から LB 膜を通して Al 電極に移動することになる。その際、Au 内の電子が発生電圧 v だけ励起されて Al 電極にトンネルするとすれば、定常状態で伝導電流 I_c と拡散電流 I_D および抵抗 R を通る電流 I_R との釣合いを考えて次式が成立する。伝導電流 I_c は Al から Au に流れるトンネル電流を考えているが、これは Al 表面にできた Al₂O₃ 絶縁膜のために非常に小さくなる⁽⁴⁾。

$$I_D = I_c + I_R$$

すなわち

$$D\{[C(\phi_{Au} - \phi_{Al}) - Cv]/d\} \exp(-eV/kT) = \{\alpha + (1/R)\}v \quad (2)$$

ここで、 D : 拡散定数に対応する定数、 C : 試料の静電容量、 ϕ_{Au} , ϕ_{Al} : Au, Al の仕事関数、 d : LB 膜の厚さ、 α : LB 膜のコンダクタンス、 $\exp(-eV/kT)$: ポテンシャル V に対する電子(電荷 $-e$)の励起確率

抵抗 R が小さく発生電圧 v も小さいときは〔実際には $R = 10^9 \Omega$ で $v = 0.005$ V 程度である。また $(\phi_{Au} - \phi_{Al}) = 1$ とした〕、次の近似式が成立する。

$$D\{C(\phi_{Au} - \phi_{Al})/d\} = (v/R) = I_R \quad (\alpha \ll 1/R) \quad (3)$$

すなわち、測定される電流 I_R は一定である。また(2)式より次式が得られる。

$$D\{[C(\phi_{Au} - \phi_{Al}) - Cv]/d\} \exp(-eV/kT) - \alpha v = I_R \quad (4)$$

この式より、抵抗 R が大きくなり発生電圧 v が増大すれば、電流 I_R が小さくなることが分かる。

〈4・3〉 試料から流出する電力 電源であることは電力を外に放出することである。一つの機構としては、内部に蓄えられたエネルギーを電気的エネルギーとして外部に放出することが考えられる。試料 MIM は静電容量 C をもつコンデンサでもあるので $(1/2)Cv^2$ の電気エネルギーが蓄えられているが、2 年間にこの 1 万倍にも及ぶ電気エネルギーが試料から放出されている。電池のように化学変化のエネルギーが電気エネルギーとして出されることも考えられるが、試料はほぼ 10 年前の 1986 年に作製されたものであり、化学変化が減衰することなく現在まで持続しているとは考え難い。

このように考えてくると、試料の中でエネルギーの変換が起こっているとするのが妥当であろう。すでに発表⁽¹⁾したように、試料から電圧 v が発生すると同時に試料の温度低下 ΔT が観測された⁽¹⁾。

以上述べたように、本 MIM 試料はエネルギー変換機能をもつ電源であると考えられる。

5. おわりに

絶縁超薄膜であるポリイミド LB 膜をアルミニウム (Al) と金 (Au) の蒸着膜で挟んだ MIM 構造から 2 年間にわたって電力が外部に供給され⁽³⁾、MIM 内での電気的エネルギー発生に伴って MIM の温度低下が観測され⁽¹⁾、こ

の MIM は電源となっていると考えられる。本論文では、この事実を確かめるために MIM の電圧-電流特性を求めた。すなわち、MIM に電池から電圧を印加してそこに流れる電流を調べた。その結果、正の(0~400)mV の範囲の電圧を印加したところ電流は電圧の方向とは逆で負の値(-1×10^{-13} A)であった。このことは、MIM から電池に電力を供給していることを示していて、MIM が電源となっていることを意味している。また電源となる機構も検討した。

(平成9年12月22日受付, 同10年5月12日再受付)

文 献

- (1) 竹内・小野・日野:「ポリイミド LB 膜 MIM の電圧発生に伴う温度低下」, 電学論 A (平 10-10 掲載予定)
- (2) Y. Fukai: "Evidence for Quantum Diffusion Hydrogen in Ta: Quench-Recovery Experiments Revisited", *JJAP*, 23, No. 8, L596~L593 (1984)
- (3) 日野・竹内・小野:「誘電体超薄膜 MIM の長期電力量発生」, 発生論 A, H 10 年 10 月掲載予定
- (4) 日野・串田:「ポリイミド Langmuir-Blodgett 絶縁薄膜の超高電界における現象」, 同上 A, 107, 142~148 (昭 62-3)

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。

吉 橋 悟 (非会員) 1972 年 8 月 14 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 月同博士前期課程修了。現在, 鹿島建設(株)勤務。

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。