

半導體の研究 (第 4 報) NiO と Cu₂O の整流性に関する實驗

佐藤知雄* 金子秀夫* 増本 剛*

Tomo-o Satô, Hideo Kaneko and Katashi Masumoto: Studies on Semiconductors (IV) On the Rectifying Characteristics of NiO and Cu₂O. The rectifying characteristics of NiO were measured and the following results were obtained. The pressed type NiO rectifiers without artificial blocking layer have no rectifying action. NiO made by heating nickel plate at a high temperature, on the contrary, has rectifying action, and its rectifying direction is just opposite to that of Cu₂O. Hence, it may be considered that the blocking layer of NiO is formed on its surface.

The voltage drop across the Cu₂O rectifying plate was measured and it was found that the total rectification consisted of two actions, namely, the blocking layer rectification and the bulk rectification of Cu₂O itself.

The effects of heat treatment of copper sheet upon the characteristic of Cu₂O rectifying plate were also determined and a vacuum heating was found to be a successful pretreatment.

(Received October 27, 1951)

I. 緒 言

NiO は適當なる條件の下に整流性を有するであろうことは推定されているが、未だその實驗結果の報告はすくない。よつて著者等はまず NiO の粉末を用いて壓着型整流板を作り、その特性を調べた結果、壓着界面に人工堰層を介在させる場合に整流性のあることが認められた。また Ni 板を加熱してその表面に NiO を生成させ、Cu₂O 整流板と同型の整流板を作つて試験した結果、微弱な整流性を示すが、整流方向は Cu₂O の場合の逆になることを認めたのでこの場合の堰層の生成について検討を加えた。次に Cu₂O 整流板についてその断面における各部分の電壓分布を測定し、堰層の作用によらず Cu₂O 自體に整流作用のあることを見出した。さらに Cu₂O 整流板の原料銅板に對し豫め各種の熱處理を施した場合、Cu₂O 整流板の特性が如何に變化するかを測定した。

II. NiO 粉末の整流性

原料としては水酸化ニッケルより精製した粉末 NiO を用いた。これを Ni 基板に壓着し、さらにその上に他の種々なる金屬を極として壓着して整流性を検討した所、何れの場合にも整流性を現わさない。硫化物整流板によく用いられる Mg, Al, Si またはその合金の極に對しても化成現象は認められず、従つて整流性もない。これ等は NiO に對して整流堰層が存在せずまた生成もしないため、この場合は人工的に堰層となるべき層を作れば整流作用が現われることを期待し、セルロイド、ワニス、エナメルなどの有機絶縁物を塗布した極またはアルミニウムに Al₂O₃ の層を作つた極を用いた所、明らかに整流性を現わした。その特性曲線の一例を示せば Fig. 1 の如くである。この場合に整流方向は Fig. 2 に示す如くで、(半導體)→(堰層)→(金屬)の方向が正方向となる。従つて NiO を不足型半導體とする従來の研究結果⁽¹⁾⁻⁽³⁾を裏付けるものと考え

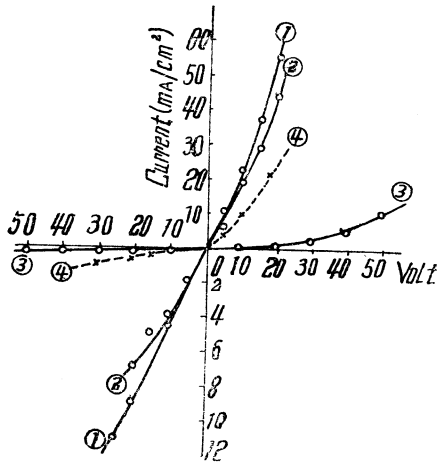
(1) Baumbach and Wagner, Z. phys. chem., 24 (1934), 53.

(2) 宇野, 岡田, 1947 年 10 月物理學會に發表.

(3) Boer, Proc. Roy. Soc., 49 (1937), 59.

* 東北大學工學部金屬工學科

られる。以上は半導體と金屬が接觸した場合、單純な接觸では整流作用が現われない場合でも、人工的に絶縁層を作ることにより整流性を現わす例として興味ある現象である。



1. Ni-NiO-Varnish-Metal
2. Ni-NiO-Enamel-Metal
3. Ni-NiO-Celluloid-Metal
4. Ni-NiO-Al₂O₃-Al

Fig. 1 Rectifying Characteristics of NiO (Powder).

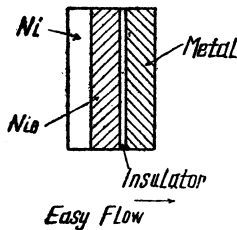
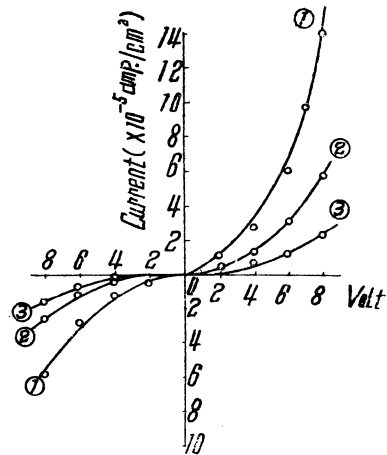


Fig. 2 Rectifying Direction of NiO with Artificial Blocking Layer.

III. 焼成 NiO の整流性

Cu₂O 整流板では、焼成中に銅板と Cu₂O との界面に堰層が生成し、整流作用を呈することはすでに知られておることである⁽⁴⁾。これと同様に Ni 板を空气中で焼成すれば NiO が表面に生成するから整流性が期待される。たゞし Cu₂O の場合でも見られるごとく、焼成した整流板は適当な温度から焼入れる必要がある。故に Ni の場合には空气中 1100° で 20 分間焼成しその表面に NiO を生ぜしめ、これを種々な温度から水焼入をなし、極として鉛板を用いて整流特性を調べた。その結果 300° 以下より焼入れたものはほとんど整流作用を示さず、それ以上の温度から焼入したものに整流作用が現われる。これ等の整流特性曲線の數例を示せば Fig. 3 の如くである。これを見ると NiO の比抵抗が高いため整流板の示す電流値は小さく、また整流比も大きくないが、焼入温度が高くなるほど正逆共に抵抗が減少しておる。また重要なことはその整流方向であつ

て、正方向は(Ni)→(NiO)→(Pb)となつておる。これは Cu₂O 整流板の場合の逆であり、NiO が不足型半導體であることから考えると、堰層は NiO と Pb の界面に存在するとせねばならぬ。しかるに Ni を空气中で焼いたもの



1. 500° water quench
2. 400° "
3. 300° "

Fig. 3 Rectifying Characteristics of NiO (Solid).

であるから、生成した NiO の組成は表面は酸素に富み（實際は NiO の格子點に Ni が不足してその結果として NiO の正規の組成よりも酸素に富むことになる）、Ni と NiO の境界附近は NiO の正規の組成に近いと考えられる。その結果この界面に高抵抗の層が存在することになり、従つて整流方向は事實に反することとなる。よつて Ni が酸化されて完全な NiO になる過程において電氣抵抗の高い結晶構造のものゝ生成が期待される。しかしてこれが NiO の表面近くに生成すれば實驗事實とよく一致する。しかるにその後竹内および井垣⁽⁵⁾は Ni 箔を焼いて NiO にする過程の電氣抵抗測定により、これを裏書きする事實を見出しておる。

IV. Cu₂O 整流板の抵抗分布

Cu₂O 整流板の板面に對し、直角なる断面における抵抗分布の測定は整流板の種々なる機構を解明するために必要であり、二、三の人々^{(6)~(8)}の研究があるが、著者は Cu₂O 自體の電氣抵抗の方向性について検討するための實驗を行つた。鉛壓着型整流板の板面に直角の切断面に探針をあて、これを電位差計に導き、探針は Screw micrometer で微動せしめて、その位置を換へ電壓を測定した。この場合整流板としては焼成後の冷却速度を緩慢にした整流比の小なるものを選ぶと、堰層による整流に比して Cu₂O 自體の整流が大部分を擔當していることがわかる。

(5) 竹内, 井垣, 本誌, 13 (1949), 23.
 (6) 新見, 馬場, 檜山, 通研月報, 2 (1949).
 (7) Brattain, Bell Lab. Record, 19 (1940).
 (8) Schottky, Z. Hochfreq. Techn., 39 (1931), 160.

(4) Schottky, Naturwiss., 20 (1932), 297.

1. 断面各部の電壓分布

種々なる電流密度について整流板の断面における各部分の電壓分布を測定した結果、正逆何れの方向に電流を通じた場合も、Cu と Cu₂O の界面における電壓降下は Cu₂O と Pb の界面におけるそれよりも小である。しかも整流方向は Cu₂O の正規の方向であるから、單に接觸抵抗が高いということは堰層作用とはならないことを示しておる。

2. 堰層における電壓降下

Fig. 4 は堰層における電壓降下と電流密度との關係を

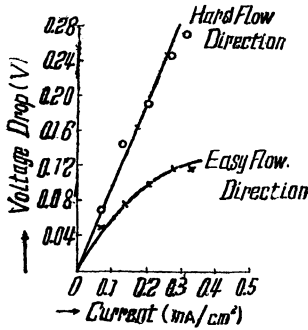


Fig. 4 Voltage Drop on Blocking Layer.

正逆兩方向について示したものである。これによれば逆方向の場合は電壓降下が電流密度とほぼ直線的關係にある。すなわち堰層の抵抗は、電流の大きさに無關係に一定である。しかるに正方向の電壓降下は、初めは電流密度とともに増加するが、次第に一定値に近づく。すなわち堰層の抵抗は低電壓の時高く電壓の上昇とともに、著しく低い値となる。正逆兩方向に對するこの相違が堰層整流を示すものと考えられる。

3. Cu₂O 層と Pb との界面の電壓降下

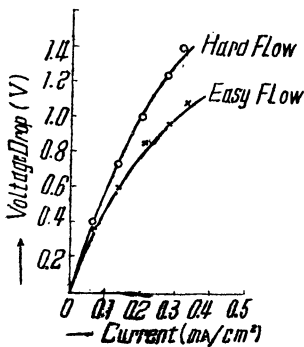


Fig. 5 Voltage Drop on Cu₂O-Pb Contact.

Fig. 5 は Cu₂O と Pb との界面における電壓降下と電流密度との關係を示す。すなわちこの部分の抵抗は正逆兩方向とも電流値とともに減少しておる。しかしして正逆兩方向に對する抵抗値が著しく接近し、正方向電流に對する抵抗が小である。すなわち Cu₂O と Pb との界面においても、僅かの整流作用を示し、しかもその整流方向は全體的整流作用を助長する方向である。

4. Cu₂O 層の抵抗

Fig. 6 は Cu₂O 層自體の電氣抵抗と、電流密度との關係を示す。これを見ると Cu₂O 層の全電氣抵抗は銅基板側より鉛極に至るまで、厚さとともに直線的に増加してゐる。しかしして正方向の場合(破線)は電流密度に關係なく一定の抵抗値を示すが、逆方向電流に對しては電流密度の小なる時抵抗値が高く、電流密度が大となるに従つて低く

なり、正方向電流に對する抵抗値とほとんど一致する。すなわち Cu₂O 自體の抵抗が電流方向によつて變化することが認められたわけで、従つて Cu₂O 自體によつても整流

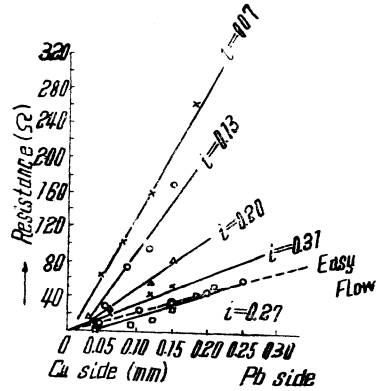


Fig. 6 Resistance of Cu₂O Layer for Hard Flow (Cross section 1cm²); current density amp/cm².

作用を生じておることになる。これは bulk rectification ともいふべきもので、その方向は從來の barrier rectification を助長する方向に生じておる。これは銅板の上に生じた Cu₂O は外部から内部に至るまで次第にその組成を異にしておるために起る現象であるが、その理論については渡邊、西澤⁽⁹⁾が發表しておる。

V. 銅素材の熱處理による整流性の變化

實用される亞酸化銅整流板の性能は、整流板製造行程の各種條件よりもむしろ素材銅板に支配されることは一般に認められて來た。こゝに素材銅板に各種の熱處理を施した場合、整流板の特性が如何に變化するかを實驗した結果を報告する。熱處理としては 600~1,000° において 0.5~24 時間眞空中加熱および水素中加熱を行う方法、ならびにこの眞空加熱と水素加熱を重複する方法を試みた。試料の銅板は厚さ 0.8 mm, 外徑 20 mm, 内徑 10 mm でその有効面積は 1.7 cm², 燒成後 CuO を除去し黒鉛粉末を塗布して Wood 合金を吹着けたものである。燒成は必ず熱處理を行わない試料と同時に比較驗計に便ならしめた。以下の測定値は約 20 枚の平均直であり、便宜上正逆それぞれ適當な電壓に對する電流値をもつて性能を比較した。

1. 水素處理

(a) 水素氣流中 1,000° において加熱するときは、急速に銅素材中の酸素が除去されるため、銅板に龜裂が生じ、整流板として燒成するには不適當となる。

(b) 同じく 800° で加熱した場合は一般に正方向抵抗は増大し、逆方向抵抗は減少する。加熱時間による特性の變化は Table 1 に示すごとくである。

(c) 600° で加熱する場合も、一般に正方向抵抗は増加し、逆方向抵抗は減少する。加熱時間による特性の變化は

(9) 渡邊, 西澤, 物生論, 11(1951), 25

able 2 に示す如くである。

Table 1 Characteristics of Specimens Treated in H₂ at 800°.

Heating Time (hrs)	Static Characteristics	
	Forward (1 Volt)	Backward (2 Volt)
0.5	75 (mA)	10 (mA)
1	60	40
2	50	20
16	50	20
24	50	10
Standard Specimen	200	± 0

Table 2 Characteristics of Specimens Treated in H₂ at 600°.

Heating Time (hrs)	Static Characteristics	
	Forward (1 Volt)	Backward (2 Volt)
0.5	80 (mA)	±0 (mA)
1	60	±0
2	100	2
16	60	10
24	70	50
Standard Specimen	200	±0

2. 真空処理

(a) 真空中 1,000° で加熱した場合の特性は Table 3 の

Table 3 Characteristics of Specimens Treated in Vacuum at 1000°.

Heating Time (hrs)	Static Characteristics	
	Forward (1 Volt)	Backward (20 Volt)
0.5	150 (mA)	22 (mA)
1	250	21
2	200	11
8	30	18
16	30	25
24	10	43
Standard Specimen	160	10

如くで、長時間加熱する場合は正方向抵抗は増大し、逆方向抵抗は減少するが、比較的短時間加熱のものが良い成績を示してある。

(b) 800° において真空処理を行った場合の特性を

Table 4 Characteristics of Specimens Treated in Vacuum at 800°.

Heating Time (hrs)	Static Characteristics	
	Forward (1 Volt)	Backward (20 Volt)
0.5	220	20
1	150	11
2	160	10
8	130	10
16	130	11
24	130	18
Standard Specimen	100	10

Table 4 に示す。この場合は比較的短時間の処理によっても正方向抵抗を減少させることが出来る。

(c) 600° で処理を行った場合は、Table 5 に見る如く、

正方向抵抗はかなり小となるが、逆方向電流が増大してある。

Table 5 Characteristics of Specimens Treated in Vacuum at 600°.

Heating Time (hrs)	Static Characteristics	
	Forward (1 Volt)	Backward (20 Volt)
0.5	250	50
1	300	30
2	220	12
8	150	20
16	200	30
24	150	17
Standard Specimen	100	10

Table 6 Characteristics of Doubly Treated Specimens.

Treatment	Static Characteristics	
	Forward (1 Volt)	Backward (20 Volt)
800° 4hrs (H ₂ Treatment) 1000° 0.5hrs (Vacuum Treatment)	110 (mA)	65 (mA)
Ditto, Standard Specimen	100	10
800° 4hrs (H ₂ Treatment) 1000° 4hrs (Vacuum Treatment)	100	19
Ditto, Standard Specimen	100	10
800° 0.5hrs (H ₂ Treatment) 1000° 0.5hrs (Vacuum Treatment)	100	20
Ditto, Standard Specimen	100	10
800° 0.5 hrs (H ₂ Treatment) 1000° 4 hrs (Vacuum Treatment)	100	40
Ditto, Standard Specimen	100	10

3. 重複処理

水素処理を行った後に、真空処理を重複した場合の特性は Table 6 に見る如くである。これによれば、水素処理

Table 7 Grain Size (mean area of one grain in mm²).

Treatment	Heating Time (hrs)	24	16	8	2	1	0.5
		Vacuum Treatment	1000°	20.0	0.69	0.21	0.18
	800°	0.059	0.031	0.021	0.017	0.0057	0.0017
	600°	0.017	0.016	0.0009	0.0006	0.0004	0.0004
H ₂ Treatment	800°	0.0043	0.0033	0.0021	0.0021	0.0013	0.0006
	600°	0.0018	0.0005	0.0006	0.0004	0.0004	0.0002

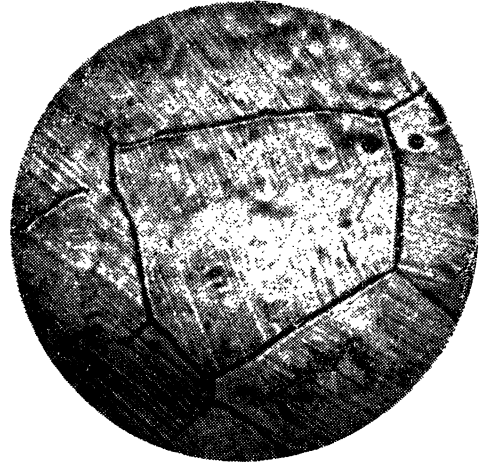
によつて正逆共に性能が悪化したものが、元の値に戻る傾向が見られるが、逆電流が未だかなり大なる欠点を残してある。

(10) 河上, 田口, 半導体委員会, (1950) 発表.



(A) 800°, 16hr

(×115)



(B) 1000°, 16hr (×120)

Photo. 1 Microstructure of Vacuum Treated Cu.

VI. 實驗結果に對する考察

(1) 水素處理を行つた場合は、銅素材中にはほとんど酸素は残留しないと考えられる。従つてこの銅板を焼成する際には、 Cu_2O と Cu の界面の堰層となるべき Cu_2O は極めて正規の組成に近いものと考えねばならぬ。しかる時は、整流板の逆耐壓が上昇することが期待されるが、實驗事實はこれに反しておる。故に亞酸化銅整流板の堰層が正規の組成の Cu_2O なる化學堰層であるとする従來の考え方には若干の疑問がある。

(2) 銅素材中のガスは整流板の性能に悪影響を與える。特に水素は正逆共に性能を著しく劣化せしめる。従つて素材を真空中で加熱する場合は、吸藏されたガスが放出されるとともに、揮發性不純物も除去されるので整流板の性能は向上する。

(3) 水素處理および真空處理共に、銅素材の結晶粒の成長を伴う。前項の各處理を施した素材の結晶粒の大きさは

Table 7 に示す如くで、特に真空處理の場合に結晶粒の成長が著しく雙晶の發生が多い。この例を Photo. 1 に示す。かくの如く結晶粒の粗大化した材料を用いることは、整流板の性能の上から良くない。この點は河上⁽¹⁰⁾の單結晶に關する實驗からもうかがわれるところである。

VII. 總 括

NiO 粉末を用いた壓着型および Ni 板を焼成して酸化物を表面に附着せしめた型の整流板について實驗を行い、 Cu_2O 整流板と比較検討を試みた。また Cu_2O 整流板について各斷面の電壓分布を測定し整流機構の一端を明らかにした。さらに銅素材自體に熱處理を施して整流板の特性におよぼすその影響を測定し、真空處理が比較的良好な結果を與えることを見出した。

終りに臨み各種の助力を與えられた株式會社京三製作所 増井康孝氏に對し感謝の意を表わす。