半導體に關する研究 (第10報) 亞酸化銅整流板の特性におよぼす銅素材における各種不純物共存の影響

佐藤 知雄* 金子 秀夫* 増本 剛*

Tomo-o Sato, Hideo Kaneko and Katashi Masumoto: Studies on Semiconductors (X). Effect of Coexisted Impurities in Copper for Cuprous Oxide Rectifier on its Rectifying Characteristics.

In order to furnish fundamental data for the production of cuprous oxide rectifier of high quality, the effect of oxygen or sulphur which decreases the rectifying resistance in the conducting direction and nickel which increases especially the resistance in the reverse direction coexisting in copper on the rectifying properties was studied. In this study, the measurement of the rectifying characteristics, their temperature dependence and the change of conducting current at 0.8 V and reverse current at 6 V in running test was carried out and the following results were obtained: (1) When a copper disk contains both nickel and oxygen, by nickel it shows higher rectifying resistance both in the conducting and the reverse directions than the other containing nickel or oxygen singly. (2) When a copper disk contains nickel and sulphur, with 0.01~0.1% nickel it shows higher resistance in the reverse direction than the other containing nickel or sulphur singly, but the resistance in the conducting direction scarcely changes in comparison with the one containing sulphur alone. (3) Their temperature dependence and the change of conducting current at 0.8 V have nearly the same tendency with the others containing each element singly. (4) From the measurement of the change of reverse current, i.e. the creep, at 6 V, these copper disks show higher creeping percentage than the others containing oxygen, sulphur or nickel singly.

(Received July 20, 1954)

* 東北大學工學部金屬工學科

I. 緒 言

前報^{(1)~(4)}までは、亜酸化銅整流板用銅素材中に各種不純物がそれぞれ單獨に存在する場合、亜酸化銅整流板の種々の特性、すなわち整流静特性、温度特性および正逆両方向通電試験などにおよぼす影響について報告してきたが、本報においては高純度銅素材中にこれら各種不純物の中、特に正方向特性を良くする酸素あるいは硫黄と、特に逆方向特性を良くする、すなわち逆耐壓を向上するニッケルとをそれぞれ微量共存させた場合に、上述の種々の特性におよぼすこれら元素の影響を測定した。

II. 試 料 の 製 作

銅素材としては、前報⁽¹⁾において詳細に述べた3回電解銅を真空中にて溶解したものを用い、これにそれぞれ酸素 ($2 \times 10^{-1} \sim 1.5 \times 10^2 \text{ mmHg}$ の酸素壓に相当する) とニッケル (0.01~0.2%)、あるいは硫黄 (0.01%) とニッケル (0.01~0.2%) を添加した試料を用いて実験を行った。銅素材の壓延方法、整流板の寸法、焼成法、焼成後の処理法などはすべて前報に記述した通りである。

III. 静 特 性 試 験

1. ニッケルと酸素共存の影響

ニッケル 0.01% に對してそれぞれ 2 mmHg, 2×10 mmHg および $1.5 \times 10^2 \text{ mmHg}$ の酸素壓に相當する酸素を共存させた3種類の銅素材から製作した亜酸化銅整流板の静特性曲線を Fig. 1 に示す。これによると正逆両方向

Fig. 1 Effect of nickel and oxygen on the rectifying characteristics.

特性を通じて、0.01% Ni-2 mmHg O₂ の場合が最も良い整流特性を示しておる。また逆方向特性においては、前報⁽³⁾に記述した酸素のみの影響と比較すると、0.01% のニッケルによる影響が大きく効いて、逆耐壓が3倍近く高

くなつておる。しかし正方向特性においては、酸素の影響がむしろニッケルにより打消されて、正方向電流が酸素のみの場合の約 20% 程度に減じておる。

次に 0.1% Ni に對して、それぞれ $2 \times 10^{-1} \text{ mmHg}$, 2 mmHg, $2 \times 10 \text{ mmHg}$ および $1.5 \times 10^2 \text{ mmHg}$ の酸素壓

Fig. 2 Effect of nickel and oxygen on the rectifying characteristics.

に相當する酸素を共存させた4種類の整流板の静特性は Fig. 2 のごとくであり、正逆両方向特性を通じてみると、0.1% Ni- 2×10 mmHg O₂ の場合が最も整流特性が良い。これらの場合も逆方向特性においては、0.1% のニッケルのため酸素のみの場合よりも逆耐壓が高いが、その程度は少い。また正方向特性は Fig. 1 の場合よりもいくらか良い。

同様に 0.2% Ni に對して、それぞれ 2 mmHg, 2×10 mmHg および $1.5 \times 10^2 \text{ mmHg}$ の酸素壓に相當する酸素を共存させた3種類の整流板の静特性を Fig. 3 に示

Fig. 3 Effect of nickel and oxygen on the rectifying characteristics.

す。これを見ると同じ含有量のニッケルに對して共存する酸素量が増加するにつれて、正逆両方向とも抵抗が増加する。これらの場合において酸素のみのものと比較すると、ニッケルは逆耐壓の増加を全く與えず、さらに正方向特性

(1) 佐藤, 金子, 増本, 本誌, 17 (1953), 266.

(2) 同上, 17 (1953), 642.

(3) 同上, 18 (1954), 509.

(4) 同上, 18 (1954), 513.

を低下させており、結局悪影響をおよぼす。

以上 Figs. 1~3 を比較してみると、ニッケルと酸素共存の場合の逆方向特性は、前報⁽¹⁾のニッケルのみの影響とは逆に、ニッケル量が増加するにつれて抵抗が減少し逆耐圧が低くなる。また正方向特性はいずれも同じ傾向を示している。要するにニッケルと酸素を共存させると、ニッケルにより逆耐圧を高める傾向は認められるが、酸素による正方向特性の向上は打ち消されてい、亜酸化銅整流板の整流特性を改良するまでにはゆかないと思われる。

2. ニッケルと硫黄共存の影響

0.01%, 0.1% および 0.2% のニッケルに対して、それぞれ 0.01% の硫黄を含む銅素材から製作した 3 種類の整流板の静特性は Fig. 4 に示すごとくである。これによ

Fig. 4 Effect of sulphur and nickel on the rectifying characteristics.

ると逆方向特性はニッケルと酸素共存の場合と同様に、ニッケル量が増加するにつれて抵抗が減少し、正方向特性においては 0.1% Ni と 0.01% S 共存の場合が最も良い。要するにニッケルと硫黄を共存させると、ニッケルが 0.01

Table 1 Running test for conducting current (Applied potential: 0.8 volt, initial current: 100%)

Time (min)	0	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30	Temp. of specimen
Specimen												
1.5×10 ² mmHgO ₂ , 0.01% Ni	100%	103%	103%	103%	103%	104%	104%	104%	104%	106%	106%	12°
" , 0.1% Ni	100	105	108	108	108	108	108	108	109	110	114	
" , 0.2% Ni	100	116	118	119	120	121	126	131	132	134	135	
0.01% S, 0.01% Ni	100	104	104	104	105	105	107	107	107	107	107	13°
" , 0.1% Ni	100	107	107	107	107	107	106	112	113	113	113	
" , 0.2% Ni	100	102	102	103	105	105	108	109	111	114	118	

~0.1% までは逆耐圧を高めるが、硫黄による正方向特性の向上は幾分打ち消される傾向にある。しかしニッケルと酸素共存の場合よりも整流特性が良い。

IV. 温度特性試験

以上の 2 種の不純物を同時に含有する銅素材を用いて製作した亜酸化銅整流板の静特性の温度変化を、代表的な

ものについて実用温度範囲 0~37° にわたって測定した。これらの結果を温度による変化率をもつて示すと Fig. 5 のごとくなる。図において curve 1 は正方向の変化率、

where,

$$V \begin{cases} \text{Conducting direction: Voltage at } 100 \text{ mA/cm}^2(t^\circ), \text{ Reverse direction: Voltage at } 10 \text{ mA/cm}^2(t^\circ) \\ V_0 \begin{cases} \text{Conducting direction: Voltage at } 100 \text{ mA/cm}^2(0^\circ), \text{ Reverse direction: Voltage at } 10 \text{ mA/cm}^2(0^\circ) \end{cases} \end{cases}$$

Fig. 5 Temperature dependence of rectifying characteristics.

curve 2 は逆方向の変化率である。いま

$$V_t \begin{cases} \text{正方向の場合は } t^\circ \text{ において } 100 \text{ mA/cm}^2 \text{ を通じたときの電圧} \\ \text{逆方向の場合は } t^\circ \text{ において } 10 \text{ mA/cm}^2 \text{ を通じたときの電圧} \end{cases}$$

$$V_0 \begin{cases} \text{正方向の場合は } 0^\circ \text{ において } 100 \text{ mA/cm}^2 \text{ を通じたときの電圧} \\ \text{逆方向の場合は } 0^\circ \text{ において } 10 \text{ mA/cm}^2 \text{ を通じたときの電圧} \end{cases}$$

とし、 $\eta = V_t/V_0$ とすれば、変化率は $(1-\eta) \times 100\%$ となる。たゞし 1.5×10²mmHg の圧に相当する酸素と 0.2% Ni が共存する正方向の場合は 50 mA/cm² におけ

る變化率を示す。圖からわかるごとく極く少數の場合は温度差に比例するが、大部分は温度差が大となるにつれて變化率は多少減少する傾向にある。

V. 正方向通電試験

温度特性試験に用いたものと同じ種類の整流板について、正方向に 0.8V の電圧を加え、電流の時間的變化を測定した結果を Table 1 に示す。いずれの種類の整流板も正方向電流は最初の 2~5 分間増加するが、その後はほぼ一定値となり、その増加の割合は 30 分で 5~15 % 程度であり、酸素、硫黄およびニッケルをそれぞれ單獨に含む場合とほとんど變らない。しかし $1.5 \times 10^2 \text{ mmHg}$ の壓に相當する酸素と、0.2 % Ni が共存する整流板では、正方向電流は時間の経過とともに増加し、30 分後に 35 % の増加率を示す。

VI. 逆方向通電試験

前節と同じ種類の整流板について、逆方向に 6V の電圧を加えた場合、電流の時間による變化を測定した結果を Table 2 に示す。これをみると最初の 2~3 分間は逆

ッケルの含有量による傾向が明瞭でないが、0.01 % S と 0.2 % Ni を含む整流板においては 40 分後に 3.5 倍近くに達する。次にこれらの共存の場合と酸素、硫黄およびニッケルをそれぞれ單獨に含む場合とを比較すると、前者の方が後者よりも一般に逆方向電流値の増加率が大い、

VII. 総 括

本報においては前報^{(1)~(4)}までに明らかにされた特に正方向特性を良くする酸素あるいは硫黄と、特に逆耐壓を高めるニッケルとをそれぞれ微量共存させた銅素材から製作した亜酸化銅整流板について、その特性におよぼすこれら元素の影響を實驗した結果、次のことがわかつた。

(1) 整流静持性はニッケルと酸素を共存させるとニッケルにより逆耐壓を高める傾向は認められるが、酸素による正方向特性の向上は著しく打ち消されてしまい、性能は向上しない。またニッケルと硫黄を共存させた場合も 0.01 ~ 0.1 % Ni までは逆耐壓を高めるが、硫黄による正方向特性の向上は幾分打ち消され、特に性能は向上しない。

(2) 温度特性および正方向通電試験の結果については、各種不純物を單獨に含有している場合と大差がない。

Table 2 Running test for reverse current (Applied potential : 6volt, initial current: 100 %)

Specimen \ Time (min)	0	1	2	3	4	5	10	15	20	25	30	35	40	Temp. of Specimen
$1.5 \times 10^2 \text{ mmHg O}_2$, 0.01 % Ni	100%	153%	153%	153%	153%	153%	153%	157%	157%	157%	157%	163%	172%	12°
" , 0.1 % Ni	100	182	199	199	202	204	206	208	210	217	217	217	217	
" , 0.2 % Ni	100	192	201	221	222	226	240	249	250	264	270	276	290	
0.01 % S, 0.01 % Ni	100	170	184	191	195	200	218	227	234	239	245	250	253	11°
" , 0.1 % Ni	100	160	166	170	171	172	176	179	181	181	181	205	213	
" , 0.2 % Ni	100	222	250	265	267	270	284	295	303	310	328	332	340	

方向電流値の増加が著しく、その後は時間の経過とともに徐々に増加する。

酸素とニッケル共存の場合はニッケル含有量の増加とともに電流値の増加率が大きくなり、 $1.5 \times 10^2 \text{ mmHg}$ の壓に相當する酸素と 0.2 % Ni を含む整流板においては 40 分後に 3 倍に達する。また硫黄とニッケル共存の場合はニ

(3) 逆方向通電試験の結果については、酸素、硫黄およびニッケルをそれぞれ單獨に含む場合よりも、一般に逆方向電流値の増加率が大きく、これら不純物共存による好影響は特に認められない。

終りに臨み、本研究に種々協力された鈴木敏之工學士に對し感謝の意を表する。