

亜酸化銅整流器

—Cuprous Oxide Rectifier—

丸山 茂・谷 安正

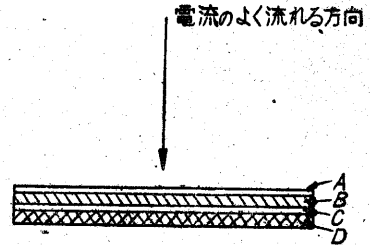
亜酸化銅整流器はセレン整流器とともに通信機、信號機、電気計器その他直流電源用として広く用いられているが、一般に整流機構については、あまり知られていないようであり性質もいろいろ混み入った特長を持っている。また銅素材中のごく少しの不純物、製造過程における処理の温度、時間によつていちじるしく性能が變り、同一過程で作られたものもその性能がなかなか同一にならない。この原因ならびに解決方法に關する解答は幾多の研究によつて與えられようとしている。こゝで筆者等の行つた實驗の一片を報告することを兼ねて亜酸化銅整流器の性能の概括的な紹介を行う。

I. は し が き

亜酸化銅整流器は 1920 年頃米國の L. O. Grandahl, により作られたのが最初であり、1925 年に各國に、特許を出願するに至つたもので、その後幾多の改良が發表されますますその實用性が認められた。わが國では 1928 年に鐵道省がその利用價値に注目して米國 O. S. S. 社製の亜酸化銅整流器を講入し試用したのが最初であり、その後わが國でも活潑に研究が行われるようになり、國産の性能のよい整流器ができるようになった。理論としては 1982 年、金屬と半導體のごく薄い絶縁層を介してついているという考で量子論的な整流機構が Frenkel, Wilson および Noardhein 等により提出された。この理論は整流の方向が實際と反對であるのと、その静電容量が實際より相當かけはなれているという二つの點において行きづまりをきたした。その後幾多の研究が行われ 1939~1940 年に Davydov-Mott および Shottky 等により解決され、現在ではこれらの擴張された理論がいろいろとなえられている。

亜酸化銅整流板は銅板を高温度 (1000°C) で焼いて銅板上に亜酸化銅を生成させるのであるがそれと同時に酸化銅も表面にできる。これはほぼ絶縁體に近いのでこれを機械的に落すか、酸またはアルカリで洗いおとし亜酸化銅の表面をだす。次に亜酸化銅表面に導電體を接續するのであるが、反應を起したり接觸抵抗のないようにしなければならぬので、現在ではカーボンおよびグラファイトの粉末をぬりその上に鉛板を押しつけるか、三元

合金を吹き付けるか、亜酸化銅表面を還元して銅の導電面を作るか、小型で特殊に利用される場合は金の evaporation などの方法により導電面を作つている。このようにしてできた整流板は第 1 圖の矢で示されるように亜酸化銅より銅板の方への電流はよく通じその逆は流れにくい性質がある。これは亜酸化銅と銅とがある物質を介して接觸したことによる作用でこの部分は特に堰層 (Blocking layer) とよばれている。現在實用されている亜酸化銅整流板の大きさはその用途により種々にわたつてゐるが、標準寸法としては外徑 40, 20, 10, 5, 3 mm の圓板が採用されており、大型のものはボルト締をするために中心に小孔がある。そして實際は整流板を幾枚か重ねて用いられるので温度上昇によるしめ付けボルトの壓力の變化をきたさないよう、スプリングをその間に介させ、かつ放熱性がよくなるように設計されている。

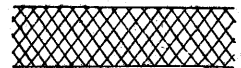
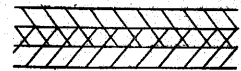


A: 導電面 B: 亜酸化銅
C: 堰層 D: 銅基板

第 1 圖 亜酸化銅整流板の構造

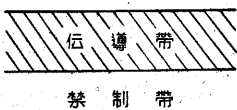
II. 整流機構

1. 金屬、絶縁物、半導體 亜酸化銅整流板の原理を理解するために、半導體および金屬の接觸による基礎知識が必要であるので、その概念を紹介しておく。一般に固體中の電子エネルギー單位は第 2 圖に示されるように、いくつかのエネルギー帯を形成し中間のエネルギー單位は禁止されているもの、あるいは重なり合つているものとがある。各帯は孤立原子では一つのエネルギー單位に縮合する性質のものである。また二つの帯域間の空隙は禁制帯とよばれている。一つの單位には二つの電子しか存在しえないという條件で最小エネルギーをとるので、帯域



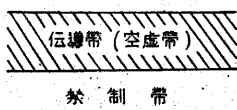
第 2 圖 電子エネルギー帯構造

のエネルギー準位はエネルギーの低いものから順次充される。そして最高のもので完全に充されているときこれを充滿帯とよび電子のエネルギー帯の内その上部に空位を残しているときを空虛帯とよんでいる。次に物體を絶縁體、半導體、導電體とに分けてそれぞれのエネルギー準位がどのようになっているかという、絶縁體とは電場により電子の移動が行われないような物體のことであるから、そのエネルギー帯は充滿帯と空な帯よりな



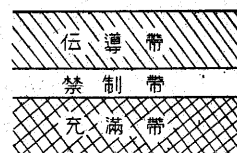
第 3 圖 絶縁體

つて電子は電場によつて上の空な帯に飛び上がることができない。したがつて電気傳導は行われない。第 3 圖はその一例である。導電體とは電流をよく流し電場により電子の移動が行われるもので最高エネルギー帯が一部分しかみだされていないような場合で、電子は電場により移動が行われ、電気傳導を示すものであり、第 4 圖はそのモデルの一例である。これをいかにすれば絶對温度 (-273°C) で電子の分布が傳導帯をもつものが導電體(金屬)で完全に滿された帯を持つのが絶縁體といふことができる。



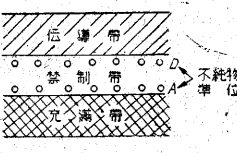
第 4 圖 金屬

さて半導體とは金屬と絶縁體との間にあるもので、傳導度 $10^3 \sim 10^9$ $\Omega \cdot \text{cm}$ の内にある物體をいうのであり、これはまた眞性半導體と、不純物半導體との二種に分けられる、前者は第 5 圖に示されるような構造で禁制帯がせま



第 5 圖 眞性半導體

いもので、常温で半導體の性質をもつものは認められていないが、温度を上げると若干の電子が空な準位にまで飛び上り導電性を示すものである。後者は化學量的に不足している格子缺陷による場合と、格子點に不純物の存在によつて生ずることがある。これ等は充滿帯と空な帯との間に一つのエネルギー準位 [不純物準位 (Impurity-level)] を形成しているもので、このモデルは第 6 圖に示した。D で表わした

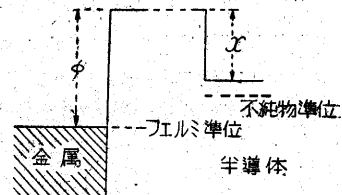


第 6 圖 不純物半導體

ような不純物準位が傳導帯に近い部分にエネルギー準位を持つているものを Doner-level といひ、この準位の電子は熱エネルギーにより空な帯へ飛び上るので不純物原子は正のイオンとして存在している。また EA で表わしたような充滿帯に近いエネルギー準位をもつて存在する

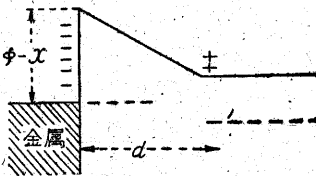
ものを Acceptor-level といひ充滿帯より電子をうけて不純物原子は負のイオンとなり、充滿帯に電子の穴すなわち陽穴を残して存在している。前者のように傳導帯の電子により導電性を有するものを N 型 (Negative-charge) 半導體といひ、後者のように充滿帯中の陽穴によつて導電性を示すものを P 型 (Positive-charge) 半導體といふ。N 型半導體には Ag_2S , MoS_2 , ZnO , Al_2O_3 , WO 等があり、P 型半導體には亞酸化銅 (Cu_2O), CuI , NiO 等がある。そして亞酸化銅では不純物準位を形成するものは過剰な酸素であるとされている。

2. 整流作用 上記のような半導體がある條件の上で接觸すると整流作用を生ずるが、これを簡單のために従來の説にしたがつて考へて見る。金屬と半導體が接觸しておらず速くはなれているような場合には第 7 圖のような状態にあり、これがごく接近するか、または純粹なごく薄い絶縁物を介して接觸した場合には半導



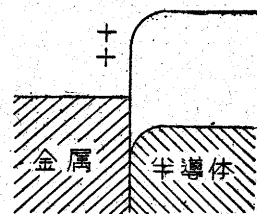
第 7 圖 金屬と半導體の接觸前

體中の傳導帯の電子が金屬に移り、この境界面に電気二重層を生ずる。そのモデルは第 8 圖で示したようになる。金屬から遠ざけようとする力を電子に對しておよぼすような電場ができて、不純物準位が金屬の Fermi-level 以下にまで下げられる。P 型半導體では金屬から半導體の陽穴中に電子が移り、二重層の極性が N 型と反對で第 9 圖の



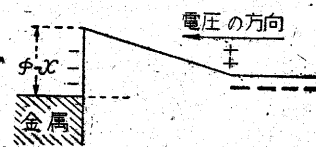
第 8 圖 金屬と半導體が接觸して熱平衡状態にある

ようになる。φ は金屬の仕事函数であり、χ は半導體の最低エネルギー準位における電子エネルギーである。金屬より半導體へ電子が移動するためには φ - χ なる熱エネルギーを興えなければならない。その上金屬に面した半導體側には電子がないと見做され、φ - χ は電壓により變化しないので第 10 圖の矢の方向すなわち金屬より半導體へ電子の流れは急には増加しない。その反對に第 11 圖のよう



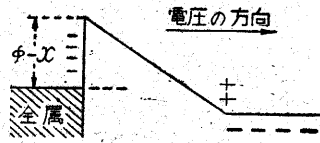
第 9 圖 P 型半導體

第 10 圖の矢の方向すなわち金屬より半導體へ電子の流れは急には増加しない。その反對に第 11 圖のよう



第 10 圖 逆方向は電壓が加えられた場合

に前と逆に電圧を加えた場合は、傳導帯の底のエネルギー準位は上昇して電位障壁の傾斜が



第 11 圖 正方向に電圧が加えられた場合

が減つて樂に電流が流れる。よつて整流作用を示すわけである。N型半導體では電氣抵抗の少い正方向は電子が半導體から金属へ流れる方向であり、P型半導體ではその反対である。

III. 種々の處理の靜特性におよぼす影響

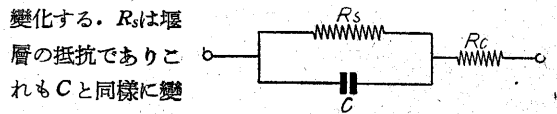
通常亜酸化銅整流板を製作するには、電解銅板を所定の大きさに切り二枚一組として銅板の片側を大氣壓中で酸化させ亜酸化銅を作るのであるが、酸化のための加熱を 1000°C~1050°C で十數分間ぐらい行い、後第 2 處理といつて 500°C 附近で處理を行い水中に急冷して作つてゐるが、焼く温度、時間、酸素の壓力、および銅素材の純度等は整流特性に大きな關係がある。整流板はでき上るまでに、電解、溶解、鑄造、鍛造、壓延、および打抜きなど多くの経路を經ているのでいろいろの不純物が混つている。これが整流特性を支配する重要なものの一つである。この點は 1921 年以來いろいろと研究されているけれどもまだ解決されておらず、整流板製作上非常に困難な問題として今後にのこされている。しかし大約 0.03% 程度の酸素を含有する銅材はその含有量がこれより大また小さくふくむものよりも適當であり、金属の不純物は正方向および逆方向の抵抗を大にし、非金属の不純物は正方向の抵抗を減少させるといわれている。

われわれが行つた實驗では通常の電解銅板により作つた整流板よりも、さらに再電解し同じ條件で作つた整流板の方が優れていた。また酸化を行う前に豫備處理として、眞空處理を行つた結果蒸氣壓の高い不純物は放出され同時に銅と亜酸化銅の結晶粒の間にずれが生ずるのを軽減した。實驗結果の傾向からみると 1000°C の長時間の處理では正方向抵抗のいちじるしい増加を見るが短時間 (0.5~1.5 時間) では逆に正方向抵抗は減少した。800°C 眞空處理の場合は實驗を 2~12 時間行つた結果、正方向抵抗の増減はあまりみとめられず、逆方向抵抗を大にすることができた。また 600°C 眞空處理の場合も 2~12 時間で正方向抵抗を減少し逆方向を大にする結果がでた。次に亜酸化銅と酸化銅の解離壓を考えに入れ酸化後第 2 熱處理を行う場合に温度がだんだん下るにしたがつて酸化銅を生ずるようになる。これが銅基板の結晶粒界面へくこんで抵抗を大にするのではないかという考えのもとに、亜酸化銅の解離壓以下酸化銅の解離壓以上の酸素壓力中で焼いたが、このようにすると整流板の不純物準位を形成している過剰な酸素が飛びだしてしま

い結晶中の銅イオンの缺損箇所が少く、かえつて電氣傳導は悪くなるように思われた。そこで逆に酸素の壓力を高くして化學成分比にくらべて過剰な酸素を大にして格子缺損の數を多くし、半導體部分の電氣傳導をよくして正方向特性を改良しようと思ひ酸素壓力 250 mmHg 中で酸化させ、500°C 20 分の焼鈍を行い後急冷した。この場合亜酸化銅表面に酸化銅ができるけれども、酸化銅の生成速度は亜酸化銅のそれより遅いので内部の方にはあまりできない。それゆゑに表面の黒色の酸化銅を機械的あるいは化學的に取りさり亜酸化銅面をだすことができる。このようにして作つた整流板は正方向の特性は幾分改良されたが外の方法により試作されたものにくらべてクリープの現象がいちじるしいようであり、酸素の壓力および第 2 熱處理の温度、時間等については目下研究中である。

IV. 亜酸化銅整流板の靜電容量について

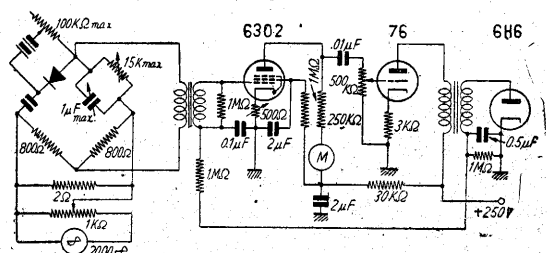
通常整流板の等價回路を第 12 圖のように考へているが圖中 C は堰層の靜電容量でありこれはバイアス電壓および温度により



第 12 圖 整流板等價回路

變化する。R_s は堰層の抵抗でありこれも C と同様に變化する。そしてバイアス電壓 0 ボルトでは正逆相等しく、特に逆方向抵抗を支配する。R_c は半導體自體の抵抗および導電面の接觸抵抗であり、電壓により大體變化しないが温度により變化する。これは正方向抵抗を支配する。だから整流板は印加電壓の大小によつて抵抗値や靜電容量が變化したり、時間や温度、また導電面に用いたものにより特性が變つたりいろいろの性質をもつている。

1. 測定 以上のような因子の究明のために、第 13 圖のような交流ブリッジを用い測定をおこなつた。周波數は 2000 サイクル、印加電壓は 0.1 ボルトであり、試料は恒温槽の中に入れ一定温度中で測定した。同じ方法で作つたサンプルでも相當のバラツキがあり、また前記のいろいろの熱處理により作つたサンプルの靜電容量も大きな變化はなく大約 0.052 μF を中心にして 20% の



第 13 圖 整流板容量測定器

變化内であつた。しかし急冷せずに常温まで除冷したものの容量は大約 0.03 程まで下ることから、この容量は第 2 熱処理銅素材の不純物・加工度に大きな関係があるものと思われる。

一般に単位面積當りの静電容量は

$$C = \epsilon / 4\pi d \dots \dots \dots (1) \quad \epsilon: \text{誘電率}$$

$$d: \text{距離}$$

で表わされる。ここで堰層の誘電率は 10 であると推定されるので、20°C, 0 バイアスの時の厚さを計算すると、 1.5×10^{-5} cm となる。また第 14 圖のように温度およびバイアス電圧を變えた場合にも静電容量は變化する。(1) 式で誘電率は變化しないと考へたならば、堰層の厚さが變化しなければならぬ。Schottky は堰層の厚さを次の式で示した

$$d = \sqrt{\epsilon (V_0 - V)} / \sqrt{2\pi N e} \dots \dots \dots (2)$$

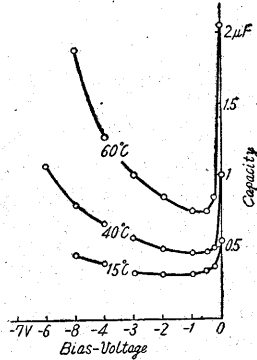
V_0 : Diffusion-potential

V : Bias-voltage

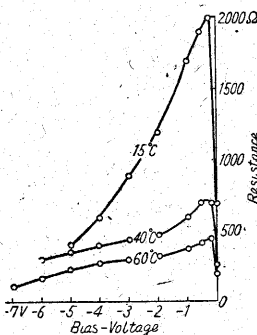
N : 不純物中心の密度

e : エレクトロンの電荷

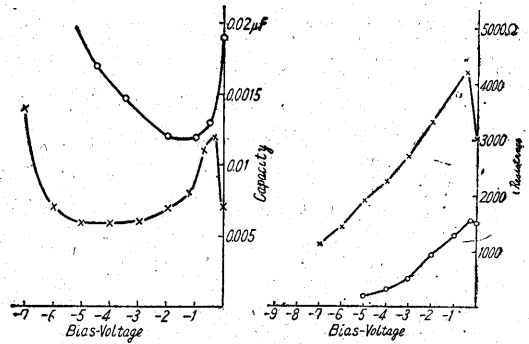
すなわちバイアス電圧 V の變化による 静電容量の變化は一應説明できるが、(2) 式では負バイアス電圧が増加すればする程容量は減少しなければならぬのに實驗では逆に増加を示しているの、負バイアス電圧の高いところでは適用できない。また温度効果による項も入っていない。温度効果を考へて入れた久保氏の式をあてはめて見ても、温度による容量の變化は筆者等の實驗では計算値よりはるかに大きく測定された。このことは堰層の構造が前述のような簡單なものではないことを示唆するものと考えられ、これについての結論は更に多くの研究を重ねる必要があると思われる*。また並列抵抗 (R_0) は静電容量に大體逆比例してバイアス電圧、温度により變化している。第 15 圖はこれを示す。第 16, 17 圖は導電面にカーボンを塗つた場合と還元した場合の静電容量および並列抵抗の變化を示す。また単結晶素材で作つた整流板では温度効果 Wagner のように Blocki-



第 14 圖 バイアスの變化による容量の變化



第 15 圖 バイアスの變化による抵抗の變化



O: Cu_2O 表面を還元したもの

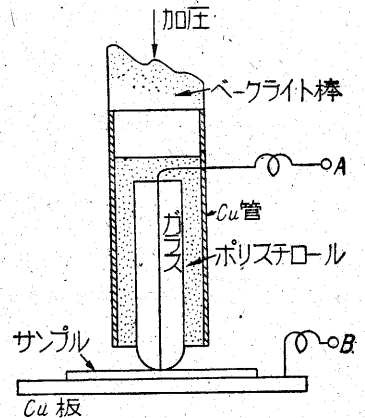
X: Cu_2O 表面にカーボンを塗つたもの

第 16 圖 導電物質による静電容量の變化

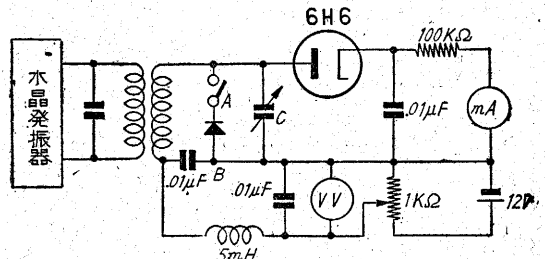
第 17 圖 導電物質による抵抗の變化

果は比較的少い。このことから結晶粒界の作用の影響が大であると思われる。ng-Layer の厚さの不均一を考慮して堰層にごく薄いところがあれば、トンネル効果のために見かけの ($\phi - \chi$) が小さくなり、見かけ上単位面積あたりの静電容量は大きく、抵抗値は小さく測定されるわけである。そこで次のような方法で實驗を行つた。

2. 整流板各點の容量測定 この場合できるだけ小さな部分の接觸が要求されるので針状のゾンデを用いなければならぬが、ゾンデが曲つたり整流板を傷つたりしては都合が悪いので直径 8 mm のガラス管の中に直径 0.3 mm の銀線を通し、ガスで焼きガラスをとかし引張つて第 18 圖のような装置を作り上から加壓した。これにより整流板を傷つけることなくほぼ接觸を完全にすることができた。測定回路は第 19 圖のような同調方式により容量を求めた。この測定の周波数は 1,350 kc 印加周波電圧 1.0



第 18 圖 微小部分接觸器



第 19 圖 整流板各點容量測定器

* 中川武夫(富士電機工), 堰層理論 (昭和 26 年 7 月半導體研究会)

變化ははげしいけれども、亜酸化銅の結晶の境界とその内部とにわけて見ると前者では $40 \mu\text{F}$ を中心にして約 36% の變化がみとめられ、後者では $30 \mu\text{F}$ を中心にして約 27% の變化を示していた。したがって結晶粒の境界面ではその静電容量は結晶面より大であるということが出来る。整電板の静電容量が堰層の容量であるとし、その誘電率が低周波の場合と同じであり各点一様であるとし、その厚さを計算して見ると結晶粒界では、 $0.9 \times 10^{-5} \text{ cm}$ 結晶面では $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}$ 集中定数との比較は周波数が變るので困難であるが、酸素が結晶粒界面より多くいこみ過剰酸素がこの部分に特に多く、したがって堰層を形成している定量的に化合した純粋な亜酸化銅部分が薄くなっているのではないかとと思われる。また容量の變化率も大ききいことからトンネル効果なども生ずる可能性がこの部分に多いように考えられるので、結晶の方向、大きさなども整流作用に影響をおよぼすとであろうと想像される。

V. むすび

以上亜酸化銅整流板について整流機構ならびに筆者の行つた実験の一端を簡単に説明したつもりである。これらの実験では豫備処理として真空焼鈍により正逆方向の特性改善の可能なことがわかつた。また単結晶で作つたサンプルは劣化およびクリープが少く特性が安定でありこれに對し、多結晶整流板の静電容量の測定から結晶粒界附近の堰層の厚みが薄くなつていようと思われるので、特性の不安定は特にこの點で生ずる可能性が多いのではないかと考えられる。一般に亜酸化銅整流板は劣化クリープ、光電効果等その他いろいろの性質があり、種々條件を變えて全般をつくし實驗し得なかつたし、理論的にも完全に究明ができない。また製作法についても最良の定量的な値も得られなかつたが、これらについては目下研究中であり今後このこされた大きな問題である。

なほ本研究で大多のご援助をいただいた日本信託 KK の武者技師に感謝する次第である。

速報 27

アセナフテンの ヂスルフォン置換

後藤信行・永井芳男・香川義夫

アセナフテン (I) はナフタリンに比し、その有するエチレン橋のため対称は唯一つしかなく、従つてその直接スルフォン置換の異性體も少く、又その機構も簡単に圖のようにトリスルフォン酸で一應終結するものとの結論を得た。

まずニトロベンゾールを溶媒とし低温 ($0 \sim 20^\circ\text{C}$) でクロルスルフォン酸でモノスルフォン置換を行い、アセナフテン-5 (α)-スルフォン酸 (II) を得、別に 100°C で濃硫酸でモノスルフォン置換してアセナフテン-3

(β_2)-スルフォン酸 (III) を得た。おのおのをナトリウムアマルガムにより脱スルフォン酸するに II が全部その作用をうけるに反し III はうけないことを知つた。

別に純粋な III を採り、低温でスルフォン置換すればアセナフテン-3 (β_2), 5 (α)-ヂスルフォン酸 (IV) を得。高温で行えば 3 (β_2), 8 (β_2)-ヂスルフォン酸 (V) を得る。それは IV ならびに V をそれぞれナトリウム・アマルガム処理するに IV より III を得るが V は變化をうけないことにより確認したものである。

別に、アセナフテンを直接ヂスルフォン置換すればその反應曲線は典型的な形を示し、ヂスルフォン酸は原料に對し 3 倍量附近の濃硫酸を用いた場合に高率生成し、この粗製品につきその鹽の溶解度の差を利用して

異性體を分離するとほとんど IV, V の混合物なることを知り得た。

Armstrong-Wyne の法則はアセナフテンの場合にも適合しトリスルフォン酸 (VI) の生成は必ず V を経るものと考えられる。

又、ナフタリン核におけるスルフォン酸基の $\alpha \rightarrow \beta$ 轉位は、 $1 \rightarrow 3$ 轉位であつて $1 \rightarrow 2$ 轉位でないことも知ることができた。

