光による半導体腐食

會 川 義 寛*

* 東京大学生産技術研究所

Corrosion of Semiconductors under Illumination

Yoshihiro Aikawa*

* Institute of Industrial Science, University of Tokyo

Semiconductor under illumination produces free electrons and positive holes. These photo-produced charge carriers usually have strong reductive or oxidative forces, and sometimes decompose the semiconductor itself by these forces. This kind of decomposition is easy to take place if the semiconductor has contact with water, that is photocorrosion of semiconductor. This article explains this phenomenon using the concept of the corrosion state, and shows how to prevent the corrosion of semiconductors.

Key words: semiconductor, photocorrosion, corrosion state

1. はじめに

金属や有機物が腐食あるいは腐敗しやすいことはよく知られている。これらの物質はその本来の状態をなかなか保ちにくい。それは、金属や有機物がエネルギーの高い電子を含有しているからである。エネルギーの高い電子は、エネルギーの安定な場所（準位）を常に捜し求めており、そのような場所を見つけると早速出かけて行き、自からを安定化しようとする。残された金属や有機物はその構成要素の電子を失うために崩壊せざるを得ず、腐食あるいは腐敗することになる（もちろん、有用な物質が生成することもありうる）。これらの物質を工学的な材料として用いる場合には一般に腐食・腐敗は起こって欲しくないので、これを避ける努力は昔からなされている。すなわち**防腐・防食**である。金属、食品の分野においては今だに大問題のひとつである¹⁾。

それでは近年、電子材料としてその有用性をますます増している半導体は、同様な問題をかかえていないのであろうか。半導体に腐食の問題はないのだろうか。

現在、半導体電子材料として最も広く用いられている**シリコン**が、高温においてその表面に緻密な酸化膜を生

ずることはよく知られている。この酸化膜はよい絶縁性を示すために積極的に MOSFET など で用いられており、これがシリコンの最も重要な特徴のひとつとなっている²⁾。しかしこのことは、0 価のシリコン Si が、 SiO_2 という形の 4 価の Si^{4+} となるものであるから、電子 4 個をシリコンが失いうること、すなわち腐蝕もありうることをも示している。

いま、**化合物半導体**を、金属 M と非金属 X とで MX と表せば（元素半導体は $M=X$ の場合と考える）、半導体 MX においては元素の価数は $M^{2+}X^{2-}$ となっており、金属 M の有していたエネルギーの高い z 個の電子は、その落ち着き先を非金属 X に見い出して既に安定しているので、腐食はこれ以上起こらないかに見える。しかし、これがなかなかそうは行かないのである。なぜならば、いま我々の考えているのは金属でも有機物でもない、ほかならぬ半導体だからである。

我々が半導体を利用するのは、多くの場合、半導体が**自由電子**または**正孔**を有しているからであり、これを電氣的に制御できるので半導体は工学的に有用な材料となっている。ところがこれを化学的観点から見ると、自由

* 〒106 東京都港区六本木 7-22-1 (7-22-1, Loppongi, Minatoku, Tokyo, 106 Japan)

著者紹介：昭和 45 年 東京大学工学部卒業。工学博士。東京大学講師。テキサス大学で電気化学を学び、スタンフォード大学で半導体物理を研究し、最近、中国科学院生物物理研究所と生体の電氣的性質に関する研究を行っている。

電子や正孔はそれぞれ最も純粋な還元剤ならびに酸化剤と考えることができる。特に正孔は多くの場合実際に強力な酸化剤であり、半導体自身を酸化分解する能力を持ちうる場合がある。このような自由電子や正孔を持ちうる点において、半導体は金属とは決定的に異なっている。そして、これらの酸化または還元能力を持つ自由電子や正孔は、半導体に光を当てただけで容易に生成するのである。とすると、光を当てることにより半導体が腐食するということが十分考えられよう。本稿ではこれらについて考察してみる。

2. 半導体表面の正孔の反応

半導体 MX にそのバンドギャップ E_g 以上のエネルギーを持つ光 $h\nu$ が当たると一般に電子 e^- と正孔 h^+ とが生成する。

これらの電子や正孔は半導体バルク中を拡散により動くが（ただし多くの場合、光は半導体表面より照射されるので、生成する電子や正孔は後述する表面空間電荷層内に生ずることが多く、この場合はそこにおける電場により移動することになる）、その最中に電子と正孔とが巡り合って再結合して

となって消滅する。この再結合を免れ得た電子や正孔のみが半導体の表面にたどり着くわけである。

さて、それでは表面で何が起こるのであろうか。正孔 h^+ について考えてみよう。ひとつは、半導体表面にきた正孔 h^+ が、そのまま表面を通り抜けて半導体の外側に行ってしまう場合

である。この場合は酸化活性を持つ正孔 h^+ が半導体から離れてくれたので、半導体としては分解を免れ一安心というところである。しかし、正孔 h^+ は半導体の外で何かをする能力をまだ持っている。

つぎにありうることは、半導体の表面において正孔 h^+ が電子 e^- と再結合することである（すなわち (2) 式）。この場合は正孔自身が消滅するので反応は起こらない。先の場合と違って、外に迷惑をかけることもない（その代わり有用なことをする能力もなくなる）。この表面での電子と正孔との再結合に際しては、半導体の表面準位が両者の間を取り持つことが多い。すなわち表面準位が多いほど再結合は生じやすい。

そしてもうひとつの可能性が、例えば

などである。これは明らかに半導体が表面から崩れている。この式の場合は、表面の陰イオン格子 X^{2-} が格子の役割を放棄して逃散してしまったのであるから、残された表面の陽イオン M^{2+} は自らの落ち着き先を捜さねばならない。同時に、これは (3) 式、(4) 式ともに共通のことであるが、(2) 式で生じた電子 e^- の行き先も考慮してやらなければならない。

最も簡単なのは陽イオン M^{2+} と電子 e^- とが結合して 0 価の金属 M となることである。すなわち金属 M の析出である。しかしこれが表面で起こるためには電子・正孔の再結合による妨害を覚悟せねばならない。よって金属 M の析出のためには、金属イオン M^{2+} が半導体の中を動くことができ、どこか別の場所で電子 e^- と結合するのが便利である。ハロゲン化銀結晶中の銀イオン Ag^+ の易動度は極めて大きい⁸⁾。すなわち電子 e^- のいる場所まで銀イオン Ag^+ 自からが向いて行き還元を受けることができる。写真反応におけるハロゲン化銀の光による銀析出はこの現象を利用している⁴⁾。しかし一般の半導体の中ではイオンの移動は（特に室温では）それほど容易ではない。

次に考えられることは、陽イオンも半導体表面から出て行くことである。このためには出て行く先が必要である。半導体の表面に水溶液があれば、陽イオンはそこへ溶け出すことができる。

もうひとつ考えられるのは、外から別の陰イオンが、表面に取り残された陽イオンのところにやって来ることである。この場合は陰イオンの供給源が必要であるが、これも多くの場合、半導体に接する水溶液であることが多いであろう。

以上のことを考え合わせると、半導体が光により腐食するときには、半導体表面に水があると好都合（工学的には本当は不都合なのであるが）であることがわかる。透明電極材料として用いられているネサガラス⁹⁾（酸化物半導体である）が、水滴がついたところから腐食することは以前から知られていた。水の存在によって腐食が促進されるのは金属の場合でも同様であることは周知である。そこでまず、半導体と水との接触を検討してみよう。

3. 半導体と水との接触

半導体を真空中で割って新しく表面を作ったならば、割れた瞬間の表面は結晶中の格子の配列を保って、陰イオン X^{2-} や陽イオン M^{2+} が表面にむき出しになっているかも知れないが、すぐに割れたこと（結合が切れたこと）による不安定さを覆い隠すために、表面の原子やイオンは再配列や再配置を行おうとする。

ところが空気中ではこのような表面の再配列や再配置はそれほどする必要がない。空気中の水分子が半導体表

図2 半導体/水溶液間の電子とプロトンの交換

面に化学吸着して安定化してくれるからである。水分子の酸素原子部分は、半導体表面の金属イオン M^{2+} に吸着し、水素原子部分は陰イオン X^{2-} に吸着して、ともに割れたもう一方の半導体表面に対する惹着を和らげてくれる。さらに必要ならば、金属イオン M^{2+} に吸着した水分子はプロトン H^+ を解離してみづから OH^- となって金属イオン M^{2+} を慰め、陰イオン X^{2-} に吸着した水分子はこのプロトン H^+ をもらって H_3O^+ となって本来の金属イオン M^{2+} の代わりをする。これが空气中でなく水の中であれば、まず半導体の表面はほとんどこのような状態にあると言ってよい⁶⁾ (図 1)。

図1 半導体表面の水の吸着

このような条件のとき、半導体表面は水素イオン H^+ を**特異吸着イオン**としていることは明らかである。プロトンを表面から解離もし、吸着もする。すなわち表面に**プロトン準位**をもっている。よって、半導体表面とこれと接触する水溶液との間には**プロトンの交換**が可能である (図 2)。

次に、半導体は電子または正孔を有する。これが水溶液側と行き来するので何らかの酸化還元反応が生ずるのである。よってここには半導体バルクと水溶液バルクとの間の**電子の交換**が存在する (図 2)。

物質の交換が存在するところには、それによる**平衡**が成立する。現在のところ、半導体と水溶液との間には、電子とプロトンとに関する平衡条件があることになる (ただしプロトンに関しては半導体の表面まででしかないが)。よってこのふたつの条件を元にして、界面のエネルギー単位関係を検討してみよう。

3.1 半導体側の電子のエネルギー⁷⁾

半導体は周知のように価電子帯と伝導帯とがあり、価電子帯の上端には正孔が、伝導帯の下端には電子がそれぞれ存在しうる。いま電子のエネルギーを上方に取り、**価電子帯上端と伝導帯下端とを**実線で表そう (図 3)。すると両実線間の距離はバンドギャップ E_g である。次

図3 半導体と溶液との界面

に電子の**無限遠真空準位**を破線で表わし、これを電子の**電気エネルギー** $e^{-}\phi$ とする。するとこの破線と価電子帯上端の実線との距離は**イオン化ポテンシャル** I_p を、伝導帯下端の実線との距離は**電子親和力** E_A を表わしている。電子の電気エネルギーに化学ポテンシャルを足したものは、電子の**電気化学ポテンシャル**すなわち**フェルミ準位** ϵ_F だからこれを一点鎖線で表わせば、破線と一点鎖線との間の距離は**化学ポテンシャルの絶対値**すなわち**仕事函数** x である。伝導帯下端とフェルミ準位との差 $\mu \equiv x - E_A$ はその値が 0 に近いほど半導体は **n 型**、 E_g に近いほど **p 型** である。

I_p , E_A , E_g は半導体固有の値であるから、破線と両実線との間の距離は、これがたとえ曲がったとしても変化しない。よってその曲がり方は破線の曲がり方、すなわち電子の電気エネルギー $e^{-}\phi$ に依存追随する。換言すれば**電位** ϕ とともに変化する。これに対し一点鎖線はこれらとは関係なく、平衡であれば水平な直線である (図 3)。

3.2 水溶液側の電子のエネルギー

水溶液に電子を出し入れ出来るような準位 (O/R) が

あれば、この水溶液にフェルミ単位 ε_F を

$$f_{O/R} = [R]/([R] + [O]) \\ = [\exp((\varepsilon^0_{O/R} - \varepsilon_F)/kT) + 1]^{-1} \quad (5)$$

として定義することができる⁷⁾。ここで

$$\varepsilon^0_{O/R} = e^- V^0_{O/R} = -e V^0_{O/R} \quad (6)$$

で示される $V^0_{O/R}$ は、単位 O/R (または酸化還元対 O/R) の標準酸化還元電位であり、

$$\varepsilon_F = e^- V = -e V$$

の V は、いわゆる電極電位である。

空気と接触している水は酸素分子 O_2 を溶解しているから、

という反応が考えられ、少なくとも酸化還元単位はあるので、フェルミ単位 ε_F は定義できよう。よってこれも図中では一点鎖線で表す。

そこで、水溶液の真空単位 (図中では点線) に対するフェルミ単位の位置であるが、NHE が真空単位下 4.5 eV であることを用いて見当をつけることができる。NHE に対するフェルミ単位の位置は測定できるからである。このようにして求めた水溶液の真空単位とフェルミ単位との差を X_s とし、これを水溶液の仕事関数と名付ける (図 3)。

3.3 半導体表面のプロトンのエネルギー

半導体 MX の表面では、本章初めに述べた様に、表面の M^{2+} や X^{2-} に化学吸着した水分子により

となるプロトンの解離や

の反応によるプロトンの結合によるプロトン単位が形成される。陰イオン X^{2-} に関してはさらに

も考えられる。特に酸化物半導体の場合には $X=O$ なので、

となり、(8) 式と同じく表面に水酸イオン OH^- が生ずるが、一般にはこれらふたつの水酸イオンはその性質を異にするものであり、表面には二種類の水酸イオンがあることになる (金属イオンに吸着した水分子より生ずる (8) 式右辺の水酸基はプロトンを受け入れて左辺に戻りうる塩基なので OH^-_b と表し、表面酸素イオンがプロトンを得て生じた (11) 式右辺の水酸基はプロトンを出して左辺に戻りうる酸なので OH^-_a と表わして区別する)。

(8) 式を (9) または (10)、(11) 式と比べてみると、 $M^{2+} - OH_2$ 中のプロトンは、その左側にある M^{2+} の正の電荷によって反発を受けるので、プロトンは不安定であり、追い出されやすく、(8) 式は右辺に傾きやすい。すなわち $M^{2+} - OH_2$ 中のプロトン単位のエネルギーは

表 1 酸化物半導体の耐電荷点

Metal Oxide	pH _{pzc}	Metal Oxide	pH _{pzc}
MgO	12.4	Fe ₃ O ₄	6.5
NiO	10.3	TiO ₂	5.3
CuO	9.5	SnO ₂	4.5
Al ₂ O ₃	9.2	SiO ₂	2.2
ZnO	8.8	WO ₃	0.5
Fe ₂ O ₃	8.6		

高いことが分かるが、(9)~(11) 式でのプロトンは陰イオン X^{2-} の負電荷により安定化されていて、そのエネルギー単位は低い。すなわち、半導体表面には少なくとも高低ふたつのプロトン単位がある。

プロトン単位の高さは水溶液中では一般に pK で表す。pK が小さい方がプロトン単位は高い。そして電子のフェルミ単位に相当するのが水溶液の pH である。よって水溶液の pH より pK の小さい単位は空であり、大きい単位はプロトンが詰まっていることになる。

今の場合、半導体表面はふたつのプロトン単位 pK₁ と pK₂ を持っているので、これと接する水溶液の pH が

$$pH_{pzc} = (pK_1 + pK_2)/2 \quad (12)$$

の時、半導体表面の電荷は 0 となるはずである (ここではふたつの単位の密度が同じであるとした)。この pH_{pzc} を半導体の零電荷点という⁸⁾。実験値のよく知られている酸化物半導体の零電荷点を表 1 に示す。

水溶液の pH が零電荷点 pH_{pzc} に等しいときには、半導体表面は電荷を帯びず、半導体と水との間のヘルムホルツ層における電位の変化 ε_H はない。これに対し、一般の pH の水溶液との接触下では ε_H は

$$\varepsilon_H = 59 \text{ meV } (pH - pH_{pzc}) \quad (13)$$

となる^{9)~17)}。

3.4 半導体表面の正孔のエネルギー

半導体の表面エネルギー e^-V_s は、半導体と水溶液のフェルミ単位は等しいという条件

$$e^- \phi_L = {}_sX - X \\ = e^-V_s - \varepsilon_H \quad (14)$$

から求められる。

半導体表面の正孔が水溶液中の単位 (すなわち還元体) へ移動する際には、水溶液の真空単位 $e^- \phi_L$ に対する半導体表面の正孔のエネルギー ε_v^2

$$\varepsilon_v^2 - e^- \phi_L = \varepsilon_H - I_p \quad (15)$$

または

$$\varepsilon_v^2 = (\varepsilon_H - I_p) \text{ vs } e^- \phi_L$$

が問題となる。なぜなら、水溶液中の単位は標準酸化還元単位 (または電位) として $e^- \phi_L$ (または NHE) に対する値として求まっているからである。

図 3 において、電位を表す点線を、溶液側を 0 とし、半導体側を $\varepsilon_H - e^-V_s$ とすることももちろんできるが (またそれが電気化学での習慣であるが)、ここでは半導体工学の FET などにおける式をそのまま用いる便宜を考慮して、半導体側を基準とした。

いずれにせよ、以上で半導体と水溶液の接触におけるエネルギーの相関が図 3 として求まることが分かった。

4. 半導体の腐食

4.1 半導体腐食準位

半導体表面の陰イオンの酸化反応 (4) 式

は、半導体の腐食反応

式として表すことができる。この反応の標準酸化還元電位 V_D^0 を半導体腐食電位と呼び、これに対応するエネルギー準位 $\varepsilon_D = e^-V_D^0$ を半導体腐食準位と呼ぶ^{(18), (19)}。半導体表面のこの腐食準位 ε_D が、表面の正孔のエネルギー ε_V^s より上にあれば、表面にきた正孔は腐食準位に遷移することが可能であり、遷移すれば半導体は腐食する。

ここで極めて重要なことは、この半導体の腐食準位 ε_D は、図 3 において半導体側または半導体表面側に固定されたものではなく、溶液側に固定された準位だということである。たとえば溶液の pH が変わってヘルムホルツ層のエネルギー差 ε_H が変化して半導体表面と水溶液のエネルギーの相関関係が変化した場合、腐食準位は水溶液とともに変化するのである。それは (16) 式右辺の M^{2+} の感ずる電位が水溶液の電位 ϕ_L であることに基づいている。

表面の正孔にはもうひとつの道がある。それは

という水の酸化分解反応である。この標準酸化電位は pH=0 において $V_{O_2/H_2O}^0 = 1.23 \text{ V vs. NHE}$ であり、これに対応する標準酸化準位は $\varepsilon_{O_2/H_2O}^0 = -5.73 \text{ eV vs } e^-\phi_L$ である。しかし、この準位は溶液の pH とともに

$$\varepsilon_{O_2/H_2O} = (-5.73 \text{ eV} + 59 \text{ meV pH}) \text{ vs } e^-\phi_L \quad (18)$$

と変化するので、その変化は (13) 式の ε_H の pH 変化と等しく、一見この準位は半導体表面に固定されているように見える。

このようにして、半導体の腐食準位 ε_D は pH により変化せず溶液に固定されているが、半導体表面の正孔の準位 ε_V^s と水の酸化準位 ε_{O_2/H_2O} は pH の増加とともにその相対関係を保ちつつ上昇する。

4.2 腐食の条件

ここで問題は、半導体の腐食準位 ε_D と表面正孔準位

図 4 半導体表面の正孔の移動

ε_V^s と水の酸化準位 ε_{O_2/H_2O} との 3 つの相対関係である。

まず半導体の腐食準位 ε_D が十分深くて、表面正孔準位 ε_V^s よりも下にある場合、すなわち

$$\varepsilon_D < \varepsilon_V^s$$

の場合は腐食は生じない。正孔に腐食を起こす能力がないからである (図 4(a))。

次に、腐食準位 ε_D が正孔 ε_V^s より上にあるが、水の酸化準位 ε_{O_2/H_2O} より下にある場合 (図 4(b))、すなわち

$$\varepsilon_V^s < \varepsilon_{O_2/H_2O}$$

この場合も正孔は半導体の腐食よりも水の酸化を優先するので、腐食は生じない。正孔は最も安定な準位に行くのである。

もうひとつの場合は腐食準位 ε_D が 3 つの中で一番高い場合、すなわち

$$\varepsilon_V^s < \varepsilon_{O_2/H_2O} < \varepsilon_D$$

である (図 4(c))。この場合は光の照射により腐食が進行する。

光導電体として知られる硫化カドミウム CdS の場合は、腐食反応は

である。この電位⁽²⁰⁾は $V_D^0 = 0.32 \text{ V vs. NHE}$ 、すなわち $\varepsilon_D = -4.82 \text{ eV}$ である。これに対し、水の酸化準位は上述の様に $\varepsilon_{O_2/H_2O}^0 = -5.73 \text{ eV}$ であり、腐食を防ぐことはできない (図 5)。よって、硫化カドミウムの表面に水滴が付いていて、これに光が当たれば腐食が容易に進行する。

現在、工業的に最も多く用いられている半導体である、シリコン Si やゲルマニウム Ge、ガリウム砒素 GaAs などは、硫化カドミウムと同様にいずれもその酸化準位が高い位置にあり、容易に腐食が進行する。

半導体光触媒⁽²¹⁾として知られている酸化チタン TiO_2 の場合は、その腐食電位が $V_D^0 = 1.42 \text{ V vs NHE}$ 、すなわち $\varepsilon_D = -5.92 \text{ eV}$ にある。これは水の酸化準位 -5.73 eV より低い。すなわち腐食は生じない。酸化チタンが

図5 半導体の腐食準位と水の酸化準位

光触媒として用いられる理由のひとつはここにある。触媒自体が反応しては困るのである。

半導体と液体との界面の電気的性質に関する研究は、多くは 1970 年代より始まった。もともと 1930 年代に、Mott や Schottky らにより、半導体と金属との界面の研究が行われ、ついで 1940 年代に Schockley や Bardeen, Brattain らにより半導体の pn 接合の研究が行われた後、実は 1950 年代にはもう同じ Bell 研究所の Brattain や Garrett らによって半導体と溶液との界面に関する研究は始められていた²²⁾。ところが、この研究は続かなかった。それはひとえに界面の不安定さ、すなわち溶液と接触した場合の半導体の腐食が、界面の電気的性質の研究を妨げたことによる。これから約 20 年経て、酸化チタンという、水溶液との界面が安定である半導体の発見を得て、研究はようやく再開されたのである²³⁾。そして、半導体と溶液との界面の安定性に関する考察は 1977 年に初めて Bard, Wrighton, Gerischer により行われた^{18), 19)}。

4.3 光腐食の防止

半導体が乾燥した状態であれば、光が当たっても(16)式の腐食反応は生じないので半導体は安定である。よって腐食の防止にはまず水または湿気の防止が重要である。

次に、たとえ水と接触していても、半導体の腐食準位が水の酸化準位よりもエネルギー的に充分低い位置にあれば、光腐食はなく安定と考えてよい。

それでは、腐食準位が水の酸化準位よりも高い場合には、どのようにして光腐食を防止しうるのだろうか。

図 4 において、光により生成した正孔が、半導体の表面 ε_V^s からその行き先を、腐食準位 ε_D か水の酸化準位 ε_{O_2/H_2O} かのどちらかに選択せざるを得なかったのは、溶液側に水の酸化準位以外の適当な準位がなかったことによる。もし溶液中にはほかの適切な酸化還元準位 ε_{redox} が

あるとすれば、これも正孔の行き先の選択肢のひとつとなりうる。そしてこの ε_{redox} と ε_D との相対関係により、腐食の有無が決定されるであろう。

図 6 は、様々な値の酸化還元準位 ε_{redox} を持つ酸化還元対を含む水溶液と接触した n-CdS の界面の安定度を示したものである²⁴⁾。ここで界面安定度 f は

$$f = \frac{\text{(表面に到達した全正孔数)} - \text{(腐食に用いられた正孔数)}}{\text{表面に到達した全正孔数}}$$

で定義される。図より $\varepsilon_D < \varepsilon_{redox}$ において界面が安定であることがわかる。すなわち光により生成した正孔は半導体の腐食に使われずに、溶液側に引き取られるのである。

以上より、半導体-水溶液界面では

$$\varepsilon_D < \varepsilon_V^s$$

であれば絶対的に安定であり、また $\varepsilon_V^s < \varepsilon_D$ であっても

$$\varepsilon_V^s < \varepsilon_D < \varepsilon_{O_2/H_2O}$$

であれば安定である。

図6 CdS-水溶液界面の安定度

- 1: SO_8^{2-}/SO_4^{2-} , 2: $SO_8^{2-}/S_2O_8^{2-}$, 3: S^{2-}/S^{0} ,
4: $S_2O_8^{2-}/S_4O_6^{2-}$, 5: $Fe(CN)_6^{3-14-}$, 6: I^-/I_2 ,
7: Fe^{3+}/Fe^{2+} , 8: Br^-/Br_2 , 9: Cl^-/Cl_2

$\epsilon_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} < \epsilon_{\text{D}}$ の場合はこのままでは腐食が生ずるので

$$\epsilon_{\text{D}} < \epsilon_{\text{redox}}$$

となるようにすれば安定となることがわかる。

5. おわりに

半導体の光腐食は、光により半導体内に生成した正孔の酸化力に基づく、半導体の酸化分解反応である。

酸化分解する正孔の観点からすれば、腐食をなし遂げるにはまず電子と再結合して消滅しないことが重要である。そのためには、電子と空間的に分離して離れるべきである。この条件は半導体表面の空間電荷層における電場により助けられる。また、再結合中心、特に表面単位は少ない方がよい。

次に、正孔と空間的に分離した電子は、ついで正孔とは別の場所で何らかの還元反応を起こしてくれなくては困る。正孔のみの反応では継続性がないからである。この条件もかなりの可能性でかなえられよう。光生成した電子は表面の金属イオンを還元することも考えられるし、空気と接触しうる状態であれば、酸素分子を還元することもできる。

そして第三には、正孔の酸化反応が生ずる場所と電子の還元反応との生ずる場所との間に電流が流れなくてはならない。このためには半導体表面が水で濡れるということが重要な役割を果たす。これは金属の腐食と同様である。

以上の条件が整った上で問題となるのは正孔の酸化力である。これは例えば**金属酸化物半導体**などにおいては正孔のエネルギーは -7.44 eV と極めて深いところにあり^{25), 26)}、充分な酸化力を有している。これは図 5 から明らかである。しかし往々にして正孔の酸化力が強いことは、半導体の腐食そのものには直接つながらない。むしろ腐食以外の他の反応を起こす能力をも有するという意味で、正孔の選択肢が増え、腐食を免れる傾向を生ずる。たとえば図 5 において、正孔の酸化力の弱いガリウム砒素は、正孔は水の酸化すら行えず、できうることは自身の酸化分解のみであり、容易に腐食が進行する。従って、バンドギャップの小さい**共有性半導体**の方が光腐食は生じやすい傾向にある。

本稿での解説においては、半導体と溶液との界面の電気的なエネルギー相関と、そこにおける腐食単位とが、光腐食を考察する際の基本的な役割を果たした。この腐食単位は前述の Bard, Wrighton, Gerischer により導入された概念で^{18), 19)}、極めて有用なものであるが、実際には微視的に見て具体的にそのような単位があるわけではない。本来は熱力学的概念に過ぎない。これをうまく界

面のエネルギー相関の中に取り入れたところに彼らの優れた着眼があったのであろう。

(1991 年 9 月 11 日受理)

文 献

- 1) A. T. Fromhold: "Theory of Metal Oxidation", North Holland Pub. Co. (1976).
- 2) E. H. Nicollian & J. R. Brews: "MOS Physics and Technology", John Wiley & Sons, New York (1982).
- 3) P. Müller: *Phys. Status Solidi*, **12**, 775 (1965).
- 4) 會川義寛, 下田陽久, 鋤柄光則: 電気化学, **53**, 22 (1985).
- 5) 會川義寛, 関根良彦, 鋤柄光則: 電気化学, **53**, 211 (1985).
- 6) S. R. Morrison: "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York (1977).
- 7) 會川義寛: 電気化学, **54**, 530 (1986).
- 8) W. W. Dunn, Y. Aikawa & A. J. Bard: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3456 (1981).
- 9) F. Lohmann: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **70**, 428 (1966).
- 10) A. Fujishima, A. Sakamoto & K. Honda: *Seisan Kenkyu*, **21**, 450 (1969).
- 11) E. C. Dutoit, F. Cardon & W. P. Gomes: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **80**, 475 (1976).
- 12) M. J. Madou, F. Cardon & W. P. Gomes: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **81**, 1186 (1977).
- 13) J. A. Kennedy & K. W. Frese: *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 723 (1978).
- 14) F. E. Halonani, H. Traore, G. Allais & A. Deschanvres: *Surf. Sci.*, **79**, 498 (1979).
- 15) F. Möllers & R. Memming: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 469 (1972).
- 16) P. J. Boddy: *Surf. Sci.*, **13**, 52 (1969).
- 17) D. J. Bernard & P. Handler: *Surf. Sci.*, **40**, 141 (1973).
- 18) A. J. Bard & M. S. Wrighton: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1706 (1977).
- 19) H. Gerischer: *J. Electroanal. Chem.*, **82**, 113 (1977).
- 20) W. M. Latimer: "Oxidation Potential", Prentice Hall (1952).
- 21) W. W. Dunn, Y. Aikawa & A. J. Bard: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6893 (1981).
- 22) W. H. Brattain & C. G. B. Garrett: *Bell Syst. Tech. J.*, **34**, 129 (1955).
- 23) A. Fujishima & K. Honda: *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 24) T. Inoue, T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda & K. Kobayakawa: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 719 (1977).
- 25) D. E. Scaife: *Solar Energy*, **25**, 41 (1980).
- 26) 會川義寛: 旭硝子財団研究報告, **57**, 401 (1990).