小特集・金属と半導体の表面不働態化

不働態序論

佐藤 教男*

1. はじめに

ステンレス鋼, アルミニウム, チタンなど実用耐食材料は地球上の通常環境下で, 熱力学的に活性の大きい卑金属であるが, 腐食せずに広く使用されているのは, 金属表面が数分子層程度の極めて薄い耐食性酸化皮膜で被覆されることによる不働態化状態にあるためである。金属の不働態化は200年前に発見されていた現象で, W.Ostwaldの著書⁽¹⁾によると, 金属不働態化の最初の報告は濃硝酸中の鉄が激しく腐食する“fresh”状態から腐食が停止する“altered”状態へ移ることを見出したJ.Keir⁽²⁾(1790)の報文であるとされている。C.Schönbein⁽³⁾(1836)はこの“altered”状態を“passive”状態と記しており, その後このような金属の耐食表面状態は不働態(passivity)とよばれるようになった。

金属不働態の研究は長い歴史をもち, この間に不働態化の現象やその機構について数多くの報文が発表され, またときには概念上の混乱や実験結果の論争などが繰り返されてきた。しかし, 新しい表面研究法の開発にともない最近では, 表面不働態の原子・分子論的理解が進み, 不働態と耐食性との関連が明らかにされてきている。

一方, 電子材料として近年急速に脚光を浴びるようになった半導体についても, その電子機能素子としての安定性および表面電子単位を媒介とする電子機能の発現と制御に深いかかわりをもつ表面不働態の重要性が認識されてきた。電子材料としての半導体の表面不働態は, その耐食性のみならず電子的特性も問題となるため, 金属の表面不働態の場合と比べるとよりミクロな知見を必要とする。しかし, 金属および半導体いずれにおいても表面に薄い酸化皮膜が生成することは同じであり, 従って両者の不働態には基本的にみて共通点が多い。

2. 不働態化

不働態が保護性皮膜で被覆された表面状態であるのに

* 北海道大学教授; 工学部理化学第二講座
Critical Issues on Passivity; Norio Sato (Faculty of Eng., Hokkaido Univ., Sapporo)
Keywords: passivity, metals, semiconductors, surface oxide films, passivity breakdown
1985年6月7日受理

対して, 活性態は化学的に活性な裸の表面状態に相当する。活性態から不働態への移行を不働態化とよんでいる。図1は室温における硫酸水溶液中の鉄のアノード酸化における不働態化⁽⁴⁾, 図2は高温におけるアルゴン・酸素混合気体中のシリコンの酸化反応での不働態化⁽⁵⁾を示す。いずれの場合においても, 酸化反応の親和力が増

図1 硫酸溶液中の鉄のアノード溶解電流 - 電極電位曲線, E_f = 不働態化電位⁽⁴⁾。

図2 ヘリウム・酸素混合気相中のSiのSiO蒸発速度に対する酸素分圧の効果⁽⁵⁾, 限界酸素分圧以上で固相SiO₂皮膜が生成し, 不働態化する。

すと(電極電位の上昇あるいは酸素分圧の増加), 腐食反応速度(可溶性水和鉄イオン生成あるいは揮発性 SiO 生成)が増加するけれど, 反応親和力がある限度を越えると鉄あるいはシリコンの表面に難溶性 Fe_2O_3 あるいは不揮発性 SiO_2 の固相酸化物皮膜が生成し, 腐食反応はほぼ完全に抑制される。

通常, 金属や半導体はその置かれた環境下で活性態か不働態かいずれかの表面状態にある。たとえば, 室温 1 気圧 (0.1 MPa) 乾燥空气中で鉄およびシリコンは共に, その表面に 1~3 nm (10~30 Å) 厚の酸化物皮膜が生成し, 不働態化状態にある。これに対して, 室温硫酸中の鉄は自然浸漬状態で活性態にあり, 不働態化電位を越えてアノード分極されると不働態へ移る。ここで, 鉄表面に空气中で生成した不働態表面酸化物皮膜と硫酸中で生成した不働態表面酸化物皮膜とは必ずしも同じではない。当然のことながら, 不働態皮膜の組成, 構造および厚さはその生成環境条件に依存する。

3. 表面酸化物皮膜

金属の表面で生成する酸化物皮膜には, 不働態化能力をもつ緻密な皮膜(通常, 非晶質状態)と, 不働態化能力をもたない粗な皮膜(通常, 多孔質状態)とがある。この相違がどのような理由によるかは必ずしも明らかでないが, Mott ら⁽⁶⁾によると network former に属する酸化物(SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 など)では生成時に皮膜内を主としてアニオンが移動し, 密な非晶質皮膜が生成しやすく, また network modifier に属する酸化物(Cu_2O , FeO , CoO , NiO など)では生成時にカチオンが皮膜中を移動し, 粗な多孔質皮膜になりやすい傾向をもつとしている。

皮膜厚に注目すると, 絶縁性酸化物の場合, トンネル効果による電子移行の限度厚である約 3 nm は 1 つの極限厚さである。耐食性すなわちイオン移動の抑制を問題にする場合は厚さ 3 nm 以下の皮膜でも不働態を保ち得るが, 電子的に不働態を保つためにはトンネル限界厚さより厚い皮膜であることが必要となる。なお半導体ではトンネル限界厚さ以下の表面酸化物皮膜は特殊なメモリー素子に利用されることがある。

次いで, 下地/酸化物および酸化物/環境の 2 つの界面に注目すると, 界面領域の厚さはイオンの場合には平滑界面で 2~3 原子層程度 (Si/SiO_2 界面の厚さは 1 nm 以下とされている⁽⁷⁾)とみられるが, 電子的にはこれより厚く, 空間電荷層(半導体金属酸化物で 10~1000 nm 厚)に相当する厚さまで広がる。したがって, 通常の薄い表面不働態酸化物皮膜(~10 nm 厚)では, 両界面領域はイオンの場合には独立しているが, 電子的には重畳している場合が多い。図 3 は金属および半導体表面の薄い酸化物皮膜の理

図 3 金属および半導体表面不働態皮膜の電子準位模式図, E_F =フェルミ準位, $E'_c E'_v$ =半導体の伝導帯下端および価電帯上端, $E_c E_v$ =皮膜の伝導帯下端および価電帯上端, d =表面皮膜厚, δ =電気的二重層厚さ。

想的な電子準位模式図を示す。実際には, 半導体や表面酸化物皮膜内にはドナー準位やアクセプター準位が存在し, さらに下地/皮膜界面および皮膜/環境界面には構造欠陥や吸着不純物などによる表面電子準位が形成される。これら表面準位は半導体の場合, 電子機能に大きな影響をあたえるため, その制御が重要な課題になっている。また表面準位は金属の場合にも, 不働態皮膜の溶解速度に影響をあたえることがある⁽⁸⁾。通常広く用いられている MOS(金属/酸化物/半導体)型式の電子機能素子では, 半導体/酸化物界面の表面準位密度を極力小さくすることが要求されている。

4. 不働態皮膜の破壊

表面酸化物皮膜の局部破壊には, イオン移動速度が急激に増加するイオンの破壊(イオン優先移動路の形成)と電子移動速度が増加するいわゆる電子的絶縁破壊(電子優先移動路の形成)とがある。不働態金属の場合, 水溶液中における表面不働態皮膜の局部破壊はしばしば, 下地金属の孔食あるいは局部腐食に結びつくため, 實際上極めて重要な問題とされている。ただし, 不働態皮膜の局部破壊と孔食あるいは局部腐食は互に別の現象であり, 前者は皮膜自体の変化, 後者は下地金属と環境不溶液との間で進行する安定な局部溶解である⁽⁹⁾。

表面酸化物皮膜は薄いと非晶質であるが, 厚くなると結晶化する場合が多い。たとえば, 酸性水溶液中のチタンのアノード酸化物皮膜では, その生成電位が限界値を越えると, 皮膜の結晶化によるとみられる皮膜成長の加速が観察される⁽¹⁰⁾。また, 酸性水溶液中のアルミニウムのアノード酸化物皮膜の場合には, よく知られているように, 初期に生成する均一なバリアー層とよばれる非晶質酸化物皮膜の厚さがある限界値を越えると, 結晶化ではないが多孔質皮膜の生成がおこり, 皮膜自体の溶解速度

が増加する。これら2つの例はいずれも、皮膜内に比較均一にイオン優先移動路が形成されるイオンの皮膜破壊とみられる。これはまた、不動態皮膜が耐食性を失う過不動態化現象と結びつくものでもある。

不動態表面酸化物皮膜の破壊は、イオンの破壊と電子の破壊のいずれにおいても、皮膜/環境界面におけるイオン吸着、特にアニオン吸着によって大きな影響をうけることが知られている。環境が水溶液の場合は、皮膜/水溶液界面に形成される電気的二重層(ヘルムホルツ層)の電位差 $\Delta\phi_{HL}$ は、この界面でのイオン移動反応たとえば、 $O_2(ox) + 2H^+(aq) \rightleftharpoons H_2O(aq)$ によって決定され、皮膜の溶解速度はこの電位差 $\Delta\phi_{HL}$ によって支配される。アニオンが吸着すると、この界面電位差が変化することで皮膜溶解速度が増大したり、皮膜内の静電的および機械的応力が変化することで皮膜の結晶化が促進されたり、アニオンが皮膜内へ侵入することでイオン優先移動路が形成されたりする結果、皮膜のイオンの破壊がおこるものと考えられている。一方、アニオン吸着はまた、皮膜表面に表面電子準位を創り、これが環境中の酸化還元系から皮膜内への電子あるいは正孔の注入の中間径路となって、皮膜の電子的絶縁破壊を引き起す原因ともなる。不動態皮膜の破壊は、基礎的にも実用的にも重要な研究課題となっているが、その機構の詳細については不明な点が多い。

5. 合金と化合物半導体の表面不動態

純金属と単元素半導体の表面酸化物皮膜は、組成的にみて比較的単純であるが、合金や化合物半導体の場合には特定成分の優先酸化によってその成分が皮膜中に濃縮することがあり、下地の組成と皮膜の組成とは必ずしも対応しない。たとえば硫酸中の鉄クロム合金の表面不動態皮膜中にはクロムが濃縮し、13%以上のクロムを含む合金では皮膜は $CrOOH$ であらわされる組成に近い酸化物になる⁽¹¹⁾。しかし、同じ鉄クロム合金でも、クロム酸化物が溶解する過不動態電位域で生成する皮膜には当然、鉄が濃縮する。化合物半導体の表面酸化物皮膜についても、同様の特定成分濃縮がおこると考えられる。

表面酸化物皮膜に特定成分が濃縮すると、下地の金属あるいは半導体表面層で、その成分の欠乏層が形成され

ることがある。アノード酸化では、皮膜形成と皮膜溶解が同時に進行することがあり、このような場合にはアノード酸化の条件を選定することにより、表面皮膜の組成や下地表面層の組成を制御することが可能である。

6. おわりに

固体表面の原子は不飽和結合状態にあるため、内部原子に比べると、化学的により活性な状態にある。表面酸化による不動態化は、これら活性表面原子を化学的に安定化する役割を果たす。

従来、金属材料の表面不動態化は主として腐食防食の分野で注目され、金属の耐食性向上の立場から研究が進められてきた。これに対して、半導体の表面不動態は電子材料およびデバイス技術の分野で取り上げられ、半導体機能素子の性能向上の立場から研究されてきた。両者の間には極く最近までほとんど交流がなかったが、1983年フランスで開催された第5回国際不動態会議で初めて、金属と半導体の不動態が同時に取り上げられ、論議された。すでに指摘したように、両者の間には共通点が多く、腐食科学と電子材料科学の専門家が互いに交流することで不動態への理解を一層深めると同時に、その応用についても新しい展望が開けるものと考えられる。

第6回国際不動態会議は、金属と半導体の不動態をテーマとして、1989年に日本で開催される予定である。

文 献

- (1) W. Ostward : *Electrochemie*, Leipzig, (1896), pp. 696-697.
- (2) J. Keir : *Phil. Trans.*, **80** (1790), 359.
- (3) C. Schönbein : *Pogg. Ann.*, **37** (1836), 390.
- (4) U. F. Frank : *Z. Naturforsch.*, **4a** (1949), 378.
- (5) C. Wagner : *J. Appl. Phys.*, **29** (1958), 1295.
- (6) F. P. Fchlner and N. F. Mott : *Oxidation of Metals*, **2** (1970), 59.
- (7) 石坂彰利, 岩田誠一 : *日本金属学会会報*, **22** (1983), 121.
- (8) N. Sato : *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982), 255.
- (9) N. Sato : *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982), 260.
- (10) T. Ohtsuka, M. Masuda and N. Sato : *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985), 787.
- (11) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira : *Corrosion Science*, **18** (1978), 151.