 総 説

半 導 体 の 光 腐 食

會川 義寛*, 下田 陽久**, 鋤柄 光則*

Photocorrosion of Semiconductors

Yoshihiro AIKAWA*, Haruhisa SHIMODA**, Mitsunori SUKIGARA*

1. は じ め に

地球上に存在する材料の中で、金属と有機物とは極めて特異な位置を占める。それはこのいずれもが還元生成物であることに基づく。金属は人間が精錬なる工程を以て原鉱石を還元して製造したものであり、有機物は植物が太陽光のエネルギーを用いて炭酸ガスを還元して作ったものである。これらは還元生成物であるからいずれも高エネルギーの電子を有する。この電子は当然エネルギーの低い状態へ遷移する傾向を持つが、その主な遷移の対象は大きな電気陰性度を持つ酸素である。すなわちこれらの材料は熱力学的に不安定であり、酸化される傾向を有する。

しかしながら金属も有機物も共に耐久性を必要とする材料として頻りに用いられている。鉄鋼、ポリエチレンはその典型的な例である。それは、これらの材料が本来酸化される傾向にありながらも、酸化に対する抵抗力を持っていることに基づく。金属の場合、酸化はその表面より起こり、酸化膜を形成する。この酸化膜が、酸素又は金属の原子やイオンの透過を抑える保護皮膜として働き、金属の劣化を防いでいる¹⁾。有機物の場合、その酸化は大きな活性化エネルギーを要する。このためその酸化は高温を必要とし、燃焼という形態で行われる。すなわちこの大きな活性化エネルギーが有機材料の劣化を防止している。

金属の酸化物は電子材料の観点から見れば半導体である^{2),3)}。よって金属と異なり光照射により電子と正孔と

を生ずる。この光生成電子、及び正孔は極めて化学的活性に富み、様々な酸化還元反応を起こす。特に金属酸化物の価電子帯は電気陰性度の大きい酸素の原子軌道より作られるので、その位置は（エネルギー図中で）極めて低く -7.44eV にその上端がある⁴⁾。すなわち光生成正孔の酸化力は極めて強い。このためこの光生成正孔はこれと接触する様々な物質（水、有機物を含む）を酸化分解するのみならず、酸化膜自体をもさらに酸化分解する能力を持つ。これは表面が水等と接触しているときには腐食として進行する。すなわち、この場合、金属をその酸化から保護すべき膜が光照射により酸化腐食せられ、又同様に活性化エネルギーによりその酸化から保護せられている有機物を、室温で光照射により酸化分解することになる。

以上の様な現象は酸化物半導体に限らず、Si, Ge 等の元素半導体、GaAs, GaP 等の III-V 化合物半導体、CdS, CdSe 等の II-IV 化合物半導体においても同様である。むしろバンドギャップの大きな酸化物半導体よりもバンドギャップの小さいこれらの半導体の方が光腐食は生じ易い。このような半導体の光腐食現象は半導体液体接合における光照射での接合面の安定性にとって極めて重大な脅威となる。特に近年盛んに研究されている半導体-液体界面を利用する太陽エネルギー変換装置の半導体材料の劣化の問題として大きく取り上げられている。

半導体-液体接合に関しては半導体-金属接合、P-n 接合に較べてその研究歴史は浅く、特に接合に対する光の効果については、1970年代に研究が始まったばかりに過ぎない。また半導体の光腐食現象自体はその研究当初より知られていたが、その理論的解釈が行われたのは1977年になってからである。これは半導体液体接合の概念の成立を前提とせねばならなかったことによる。本総説は以上に述べた半導体-液体接合の概念を説明し、これを用いて半導体の光腐食がどうして起こるのか、どの様にそれを防止し得るのか、について解説する。

* 東京大学生産技術研究所(〒106 港区六本木7-22-1)
Institute of Industrial Science, University of
Tokyo (22-1, Roppongi, 7-chome, Minato-ku,
Tokyo 106)

** 東海大学工学部光工学科(〒259-12 平塚市北金目
1117)
Department of Photoelectrooptics, Tokai University (1117, Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa
259-12)

2. 半導体-液体接合^{5)~9)}

2-1 界面電位差¹⁰⁾

二つの相が接するとそこに界面が生ずる。この界面において二つの相は相互作用をし平衡状態になる。その結果熱及び仕事の交換によって両相の温度、圧力が等しくなるが、これは両相の接触以前から成立っているとすれば考慮を要しない。ところが界面では熱や仕事の交換のほか物質の変換も行われる。物質の変換によって変化するものはその物質の濃度、化学ポテンシャルであるが、この物質が電荷を持つ場合は濃度のほかに電位も変化する。そしてこの交換は両相におけるその交換物質の電気化学ポテンシャルが等しくなるまで続く。一般に二つの相の接触による物質の化学ポテンシャルの変化は電気ポテンシャルの変化に較べて十分小さいので、両相における電気化学ポテンシャルの一致は殆ど電気ポテンシャルの変化によって行われる。すなわち両相接触以前は電気的に中性であり相間に電位差がなかったものが、接触後界面に電気ポテンシャルの変化により電位差が生ずる。この電位差を界面電位差と呼ぶが、これは両相の化学ポテンシャルの差をこの電位差で打消して電気化学ポテンシャル差をなくすべく生ずるものである。よって温度、圧力のように平衡状態にて両相で一致するものは電位ではなく電気化学ポテンシャルであることに注意せねばならない。しかも電気化学ポテンシャルは電位のように一般的なものでなく、どの物質の、又はどの化学種の電気化学ポテンシャルであるか、が問題となる。

界面において両相間で交換される化学種で電荷を持つものは電子又はイオンである。二種の電子伝導体の界面においては電子の交換のみが行われるが、電子伝導体とイオン伝導体の界面においては、電子の交換が行われる場合とイオンの交換が行われる場合とがある¹¹⁾。Pt/Fe^{2+/3+}界面は前者の例であり、Cu/Cu²⁺界面は後者の例である。前者においては平衡状態では両相の電子の電気化学ポテンシャルすなわちフェルミエネルギーが等しい。後者においては両相のCu²⁺イオンの電気化学ポテンシャルが等しい。ここで注意すべきは後者のようなイオンを交換する界面においては両相のフェルミ準位は等しい必要がないことである。否、むしろこの場合は溶液のフェルミ準位が定義できない、と言うべきであろう。そしてこれこそがダニエル電池の起電力の原因となっている。

2-2 金属-液体接合と半導体-液体接合^{11)~13)}

液相と固相との界面の液体側には液相バルクと異なる薄い層がある。この層には液相での電荷担体であるイオンが入れない。それは一般に固相表面も、イオン自身も溶媒和により溶媒分子によりおおわれており、この溶媒分子をはずして固体表面とイオンとが直接接触すること

が一般的にはないからである。この溶媒和したイオンが、同じく溶媒和した固相表面に最も近づきうるところの面をヘルムホルツ面といい、この面と吸着溶媒を含まない固相表面との間の層をヘルムホルツ層という。固相表面及びイオンを溶媒和している溶媒分子は、一種の化学結合により固相表面やイオンと結合しており、溶液バルクの溶媒分子とはその性質をかなり異にしている。しかしながらこの溶媒和のために、固相表面やイオンは、バルクの溶媒分子より見れば化学的に溶媒分子自身と似通って見え、その相異はバルク分子にとって物理的相互作用、特にクーロン力等でしかない。勿論イオンの中には溶媒和している溶媒分子を引きはがして直接固相表面に吸着するものもある。このようなイオンは特異吸着イオンと呼んで区別している。

このヘルムホルツ層は液相側にありながら液相中の電荷担体であるイオンが入りえない領域であるから、この層内には電荷は存在せず、一種のコンデンサーと考えることができる。この単位面積当りの容量を C_H とすれば

$$C_H = \frac{\epsilon H}{l_H} \dots \dots \dots (1)$$

である。ここで l_H 、 ϵH はそれぞれヘルムホルツ層の厚さ及び誘電率である。

金属と溶液とが接触している場合、金属は言うまでもなく電気の良い導体であり、溶液もイオン濃度が十分大きければ同じく電気の良い導体なので、いずれの相でもバルクでは電荷は(巨視的には)存在しない。すなわち電荷は相の表面においてのみ存在しうる。溶液にとってはヘルムホルツ層の溶液側面、すなわちヘルムホルツ面にイオンの形で電荷が存在し、金属にとってはヘルムホルツ層の金属側面、すなわち金属表面に電子又は電子不足状態として電荷が存在することになる。このときの金属側の単位面積当りの電荷を Q とすれば溶液側の電荷は $-Q$ である。よってヘルムホルツ層での電位差 V_H は

$$V_H = Q/C_H \dots \dots \dots (2)$$

である。金属-溶液界面ではこの外に電位差を作る要因はないので、その界面電位差は(2)式で与えられる V_H に等しい。また外部よりこの界面に電圧を加えた場合その加電圧はこのヘルムホルツ層に加わるのである。

半導体は金属と異なり電荷担体(電子又は正孔)の濃度が小さいので電荷が半導体の表面のみでなくかなり奥まで存在しうる。この電荷の存在する領域を空間電荷層というが、その厚さの目安としてデバイ距離 l_D が用いられる。ドナ密度 N_D のn型半導体の場合そのデバイ距離は

$$l_D = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{e^2 N_D}} \dots \dots \dots (3)$$

である。この空間電荷層の容量 C_{sc} は

$$C_{sc} = \sqrt{\frac{\epsilon e N_D}{2(V_B - kT/e)}} \dots\dots\dots (4)$$

となり、空間電荷層での電位降下 V_B の函数である。半導体の空間電荷層の容量 C_{sc} はヘルムホルツ層の容量 C_H に較べて十分小さいので、外部より加えた電圧 ΔV は殆ど空間電荷層に加わることになる。すなわち $\Delta V = \Delta V_B + \Delta V_H \approx \Delta V$ である。よってヘルムホルツ層の電位差 V_H は加電圧すなわち電極電位により変化しない。

金属及び半導体は電子伝導体であるから、溶液と接した金属又は半導体を、溶液に対する電子（又は正孔）の供給源と見なすことができる。勿論これは界面で電子の交換が行われる場合に限られるが、この場合供給しうる電子は、どのようなエネルギー（電位）を持ち、どの位の濃度で存在するか、の二つの情報が必要である。金属電極では加電圧はすべてヘルムホルツ層に加わるので、金属表面の電子のエネルギーは電極電位と共に変化するが、金属のフェルミ面も同様に変わるので電子の濃度の変化はない。これに対し半導体電極ではヘルムホルツ層内の電位分布は電極電位によって変化しないので半導体表面の伝導帯の位置の変化はない。すなわち溶液へ供給される電子のエネルギーは変化しない。しかし半導体のフェルミ準位は電極電位と共に変化するので表面での電子の濃度は変化する。すなわち金属電極では電極電位により電子のエネルギーが変化し、半導体電極では電子の密度が変化する(表1)。

表1 キャリア（電子又は正孔）の供給源としての金属電極と半導体電極。電極電位によるキャリアの変化

	キャリアの	
	エネルギー	濃度
金属電極	○	×
半導体電極	×	○

2-3 pH の効果

多くの金属が表面に薄い酸化層を作ることはよく知られている¹³⁾。またたとえそのような薄層がなくとも水溶液と接していれば表面は水分子の吸着によりおおわれる¹⁴⁾。この吸着水の酸素原子までを固相側に含めて、一原子層の酸化膜と考えることもできる。いずれにせよその半導体の表面の酸素部位はプロトンと結合して $-OH$ なる基を作ることができる。この場合のプロトンはヘルムホルツ層を通りこして直接半導体の表面に結合している。すなわちこの場合次のことが言える。半導体バルクと溶液バルクとの間ではヘルムホルツ層を通り越して電子の交換が可能である。半導体表面と溶液バルクとの間では、ヘルムホルツ層を通り越してプロトンの交換が可能である(図1)。よって半導体と溶液との間ではフェル

図1 半導体—溶液界面における電子とプロトンの交換

ミ準位の一致が、半導体表面と溶液との間ではプロトンの電気化学ポテンシャルの一致が平衡において生ずる。すなわち半導体フェルミ準位は溶液の酸化還元準位に等しく定まり、ヘルムホルツ層の電位差は溶液の pH によって定まることになる。プロトンの交換速度は十分に速いので、半導体の電極電位（又はフェルミ準位）をその平衡値からずらしたときにも、pH によって定まるヘルムホルツ層の電位差は不変に留まる。いまヘルムホルツ層の電位差 V_H が 0 のときの pH を pH_{pzc} とすれば

$$V_H = -59mV(pH - pH_{pzc}) \dots\dots\dots (5)$$

となる。この pH_{pzc} は、半導体を粒子にして溶液中でその易動度¹⁵⁾を測定することにより求めることができる¹⁶⁾。

図2に TiO_2 粒子の結果を示すが、この場合 pH_{pzc} は 5.3 である¹⁶⁾。

2-4 $\epsilon_v, \epsilon_c, \epsilon_{fb}$ の求め方

(1) 理論

図3に半導体／液体界面のエネルギー相関を示した。慣習により溶液側真空単位を 0 にとり、他のエネルギーを表わす。ヘルムホルツ層でのエネルギー降下 $\epsilon_H \equiv -eV_H$ は(5)式より

$$\epsilon_H = 59meV(pH - pH_{pzc}) \dots\dots\dots (6)$$

であるから溶液の pH と半導体の pH_{pzc} とがわかれば ϵ_H が得られる。 pH_{pzc} は多くの酸化半導体に対して既に測定データが求められている(表2)。また Parks の式¹⁷⁾

$$pH_{pzc} = 18.6 - 11.5 \frac{Z}{R(\text{\AA})} \dots\dots\dots (7)$$

を用いて計算することができる。ここで $R = 2r_o + r_M$ であり、 r_o, r_M はそれぞれ酸素イオン、金属イオンのイオン半径、 Z は金属イオンの有効価電数である。また金属の電気陰性度 x 金属と pH_{pzc} が線型である¹⁸⁾ ことに着目して

表2 酸化物半導体の pH_{pzc}

Material	pH_{pzc}
Al_2O_3	9.2
CuO	9.5
Fe_3O_4	6.5
Fe_2O_3	8.6
MgO	12.4
NiO	10.3
SiO_2	2.2
SnO_2	4.5
TiO_2	5.3
WO_3	0.43
ZnO	8.8

$$\text{pH}_{\text{pzc}} = \frac{(6.72 - x_{\text{金属}})(\text{eV})}{2 \times 59(\text{meV})} \dots\dots\dots (8)$$

なる式を用いることもできる¹⁹⁾。いずれにせよ表2又は式(7)又は(8)より pH_{pzc} を求め、これから(6)式を用いて ε_H が得られる。

次に半導体のバンドギャップ E_g , イオン化ポテンシャル I_P , 電子親和力 E_A (図3) に関しては既に測定データが表になっている。また化合物の電気陰性度 $x_{\text{化合物}}$ が組成原子の電気陰性度 x_i の幾何平均

$$x_{\text{化合物}} = \left[\prod_{i=1}^N x_i \right]^{\frac{1}{N}} \dots\dots\dots (9)$$

で表わされる^{20), 21)} ことを用いて x 真性半導体を計算し、これより

$$E_A = x \text{ 真性半導体} - \frac{1}{2} E_g \dots\dots\dots (10)$$

$$I_P = x \text{ 真性半導体} + \frac{1}{2} E_g \dots\dots\dots (11)$$

と計算することもできる。このようにして得た E_A, I_P より

$$\varepsilon_c = \varepsilon_H - E_A \dots\dots\dots (12)$$

$$\varepsilon_v = \varepsilon_H - I_P \dots\dots\dots (13)$$

が得られる。

伝導帯端 ε_c と平帯エネルギー ε_{fb} との差 $d\varepsilon$ は

$$d\varepsilon = \varepsilon_c - \varepsilon_{fb} = kT \log \frac{N_C}{N_D} \dots\dots\dots (14)$$

で与えられる¹⁹⁾。ここで N_D はドナ密度, N_C は伝導帯有効状態密度であり電子の有効質量 m^* を用いて

$$N_C = 2 \left(\frac{m^*}{2\pi \hbar^2} kT \right)^{\frac{3}{2}} \dots\dots\dots (15)$$

と計算できる。よって m^* と N_D がわかっていれば $d\varepsilon$ がわかり、これと ε_c とから平帯エネルギー ε_{fb} が求まる。

半導体と溶液の接触電位差 V_D は

$$V_D = V_{\text{redox}} - \phi \dots\dots\dots (16)$$

である。ただし $V_{\text{redox}} \equiv -\varepsilon_{\text{redox}}/e$ は溶液の酸化還元電位, $\phi \equiv x/e$ は仕事函数の電位である。界面の接触電位差 V_D はヘルムホルツ層の電位差 V_H と半導体空間電荷

図2 TiO_2 粒子の易動度

図3 半導体-溶液界面のエネルギー

層の電位差 V_B との和

$$V_D = V_H + V_B \dots\dots\dots (17)$$

なので, (10), (17)式よりバンドの曲がり V_B が得られる。

(2) 実験 実験より, $\varepsilon_v, \varepsilon_c, \varepsilon_{fb}$ を求める方法としては容量-電位 (C-V) 特性を用いるものと, 光電流-電位 (I-V) 特性を用いるものがある。半導体-溶液界面の容量 C は, ヘルムホルツ層の容量 C_H が $30 \sim 50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ と十分大きいので, 表面準位の密度が十分小さければ半導体の空間電荷層の容量 C_{sc} にほぼ等しい(図4)。

図4 半導体-液体界面の容量

$$C = \frac{1}{\frac{1}{C_{sc} + C_{ss}} + \frac{1}{C_H}} \approx C_{sc}$$

実際の測定は三極セル(図5)を用いて行なうが, 半導体-溶液界面のインピーダンス Z は図中の I , V を用いて $V=IZ$ として求めねばならない。電圧として V' を用いてはならないところが一般のインピーダンス測定と異なっている。しかしながら作用極(W)が理想分極に近い場合には, この差は余り問題にならず, $Z=i\omega C$ より界面の容量が求まる。

空間電荷層の容量は

$$C_{sc} = \sqrt{\frac{\epsilon N_D}{2(V_B - kT/e)}} \quad (18)$$

であるから⁷⁾

$$\left(\frac{1}{C_{sc}}\right)^2 = \frac{2}{\epsilon N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (19)$$

となり(Mott-Schottkyの式), C_{sc}^{-2} 対 V のプロットの V 切片より平帯電位 $V_{fb} = -\epsilon_{fb}/e$ が, 傾きよりドナ濃度 N_D が求まる(図6)。これと(14), (19)式より ϵ_v , ϵ_c , ϵ_{fb} が求まることになる。

図5の半導体電極(W)に光を照射すると, 逆バイアス領域(すなわち容量測定の準理想分極領域)で光電流 i が流れる。この電流は

$$i = eI\eta \quad (20)$$

で表わされる。ただし

$$\eta = 1 - \frac{\exp(-l_{sc}/l_p)}{1 + l_h/l_p} \quad (21)$$

であり²²⁾, $l_h = \sqrt{Dt}$, $l_p = 1/\alpha$, $l_{sc} = \sqrt{\frac{2\epsilon V_B}{eN_D}}$ はそれぞれ半導体中の正孔の拡散距離, 光子の浸透厚, 空間電荷層の厚み, I は光強度(光子流束又は光子吸収速度)である。結晶に欠陥等が多く l_h が極めて小さい, 少なくとも $l_h \ll l_p$ の場合は, (21)式より

$$[\log(1-\eta)]^2 = \frac{2\epsilon}{eN_D l_p^2} (V - V_{fb}) \quad (22)$$

となり, $[\log(1-\eta)]^2$ 対 V のプロットの V 切片より平帯電位 V_{fb} が, 傾きよりドナ濃度 N_D が求まる(図7)。その後の手続きは容量法と同様である。

以上の二つの測定法, すなわち容量-電位($C-V$)特性と光電流-電位($I-V$)特性とを用いる方法では, 一般に IV 法で求めた V_{fb} の方が CV 法で求めたものよりもやや正側に出る傾向がある。

2-5 Fermi level pinning—表面準位の役割

半導体表面ではバルクでの空間周期性が破れるので, これに伴いTamm準位又はShockley準位の固有表面準位が生ずる²³⁾。また表面が気相又は液相と接触していれば, 分子等の吸着又は解離等による表面準位も生ずる²⁴⁾。これらの表面準位は界面での電子又は正孔の反応に重要な影響を与える。

W: 作用電極, R: 参照電極, C: 対極,
測定界面は作用電極として取り出す

図5 半導体-液体界面のインピーダンス測定系

図6 Mott-Schottky プロットによる V_{fb} と N_D の求め方

この表面準位の濃度 N_{ss} 及びエネルギー ε_{ss} はその容量

$$C_{ss} = \frac{e^2}{kT} N_{ss} f(\varepsilon_{ss} + eV) f(-\varepsilon_{ss} - eV) \dots\dots\dots (2)$$

を測定し、 C_{ss} 対 V プロットのピークの高さから N_{ss} が、その位置から ε_{ss} を求めることができる (図8)²⁵⁾。ここで $f(\varepsilon) = [\exp(\varepsilon/kT) + 1]^{-1}$ はフェルミ函数である。ただしこの際測定周波数 ω は表面準位と伝導帯 (又は価電子帯) との電子 (又は正孔) の交換速度よりも十分遅くなければならない。

表面準位濃度 N_{ss} が十分大きくなるとその容量 C_{ss} が大きくなり、図4において $C_{ss} \gg C_H$ となる場合がある。この場合は表面準位は一種の金属薄層が半導体表面に生成したと考えられ、加電圧は C_{ss} でなく (すなわち C_{sc} でなく)、 C_H に加わるようになる。この場合は2.2~2.5で述べた界面でのエネルギー相関 (図3) はすべて成り立たなくなる。すなわち半導体のフェルミ準位 ε_F は表面準位 ε_{ss} に等しくなり、電極電位 V を変化させてもバンドの曲がり V_B は変化せず、 V_H が変化することになる (図9)。これを ε_F が ε_{ss} に固定されたという意味で Fermi level pinning という^{10), 26), 27)}。平衡な溶液界面では ε_F はさらに ε_{redox} に固定されることになる。Fermi level pinning が起こっている場合は、界面のエネルギー関係が全く異なってくるので注意を必要とする。

3. 光腐食

先に述べた如く、金属は元来鉱石すなわち金属の酸化物や硫化物を無理に還元して作ったものであるから、放置しておけば酸化されて金属性を失う傾向にある。この間の事情は同じ還元生成物である有機物でも同様であり、この現象を有機物特に食物の場合の「腐敗」に対して、金属の場合は「腐食」と称している。

ゲルマニウムやシリコンの様な元素半導体に関しても事情は同じで、水溶液との界面や空气中で酸化され、イオンとして溶けたり、酸化膜を作る²⁸⁾。ところが、既に金属が酸化されて生成した化合物半導体、酸化物半導体においても、光照射下の水との界面において、さらに酸化され腐食を生ずるということが知られている。この現象は半導体の光腐食と呼ばれているが、この際酸化を受けるのは化合物半導体を構成している金属イオンの方ではない。なぜなら既に酸化されきっているからである。よって酸化されるのは陰イオンであり、この陰イオンが酸化されて中性分子となり表面より脱離し、残りの金属イオンの方は溶けることになる。このような半導体の光腐食は、半導体-溶液界面を光デバイスとして用いようとする際に極めて重要な問題を提する。

図7 光電流電位特性からの V_{fb} と N_D の求め方

図8 C_{ss} 測定からの V_{ss} と N_{ss} の求め方

図9 表面準位による Fermi level pinning ($\varepsilon_F = \varepsilon_{ss}$ 又は $\varepsilon_B = \varepsilon_{fb} - \varepsilon_{ss}$)

図10 半導体-溶液界面の光電流電位特性(a)と光電池特性(b)

図11 光照射下における半導体の擬フェルミ単位

3-1 光照射下の半導体液体界面

半導体と液体との界面に光を照射すると界面に光起電力が生じ光電流が流れる。この光電流と電位の関係は(20)、(21)で表わされる(図10(a))が、これを光電池として考える²⁰⁾と図10(b)として表わせる。ここで短絡電流 i_{sc} は開放電圧 V_{oc} と

$$i_{sc}=i_0\left(e^{\frac{eV_{oc}}{AkT}}-1\right).....(24)$$

の関係がある²⁰⁾。ここで i_0 は交換電流、 A は接合の性質を表わし、 $0 \leq A \leq 1$ である。また

$$f=\frac{i_m V_m}{i_{sc} V_{oc}}.....(25)$$

を存分因子(fill factor)と呼ぶ。

n 型半導体においては光生成正孔は溶液側に出ていくが、その反応性は正孔のフェルミ単位 ϵ_F^h に支配される。ここで界面での電子及び正孔のフェルミ単位はそれぞれ

$$\begin{aligned} \epsilon_F^e &= \epsilon_c + kT \log(n/N_c) \\ \epsilon_F^h &= \epsilon_v - kT \log(p/N_v) \end{aligned}.....(26)$$

であり、光照射下非平衡であることを反映してそれぞれに分裂している。 n 型半導体において ϵ_F^e はほぼ ϵ_F から変化せず、 ϵ_F^h が大きく ϵ_v 側へシフトすることは言

うまでもない(図11)。この下へ下った ϵ_F^h が正孔の酸化力を示し、これが溶液中の物質 i (標準酸化エネルギー ϵ_i^0) を酸化するのである。十分に強い光照射下では、 ϵ_F^h は ϵ_v に等しいと考えて差支えない。

3-2 半導体腐食電位

化合物半導体の価電子帯は、一般にその構成原子のうちの電気陰性度の大きい方の原子(陰イオンとなる方の原子)の価電子軌道より構成されているので(正確には寄与が大きいので)、価電子帯中の正孔は陰イオンの酸化状態に対応する。半導体バルクにおいては一般に原子又はイオンは本質的に移動しない(振動を除く)ので(ハロゲン化銀の銀イオン等は例外とする)、正孔の移動はあり得るが、原子又はイオンの移動による結合の変化、すなわち化学的变化は一般にはない。ところが表面においては、表面原子又は表面イオンを半導体に束縛している結合が切れさえすれば、原則的には表面を離脱して三次元的に動き回るか、表面上で二次元的に動くことが可能であり、その間に別の化学結合を作り反応を生ずることができる。よって(2)式に示す確率で表面に到達した正孔はそのまま界面を越えて溶液側へ行く場合と、表面で陰イオンを酸化して中性化し、この中性化した非金属原子が表面を少々動きその結果多くの場合これらが2個結合して非金属分子となる場合とがある。すなわち

の場合と

の場合とがある。(27)式の反応は単に正孔が界面を横切のみであるから半導体の組成には何の変化ももたらさない。しかし(28)式の場合は表面とは言えその格子を構成していた陰イオンが取れてなくなるのであるから、対になっている格子陽イオンも(28)式に随伴して表面から離れ、溶液中に溶け出してしまう。すなわち(28)式には必ず

なる反応が伴う。かくして化合物半導体 $MX_{2/2}$ は (29), (29) 両式を合わせて

の反応によって表面より崩れ去るのである。(29)式が正孔による溶液の酸化反応であるのに対し、(30)式を半導体の光腐食という。(30)式左辺の正孔は容易に光によって生成せられるからである。先に述べた如く、金属Mは還元生成物なので高いエネルギーの電子を有している。よってこれは非金属Xにより酸化され、すなわち電子を奪われ、金属から $MX_{2/2}$ なる化合物半導体になる。ところが金属Mより電子を奪った X^{2-} から、光を使ってさらに電子を奪って X_2 とし、化合物半導体を崩壊させるのが半導体の光腐食である。半導体を保護する立場、又は半導体膜によって保護せられている金属を保護する立場から言えば、(30)式的光腐食は避けるべき反応である。正孔はすべからず表面を腐食せずに溶液側に行って戴きたい、(29)式の反応に使って戴きたい、というのがその願いである。すなわち(29)式と(30)式との反応は競争反応になっている。この場合、いずれの反応が優先するのであろうか。

光腐食反応(30)式において、この反応が平衡になるような正孔のエネルギーに負号をつけたものを半導体腐食準位 ε_D と呼ぶ。またこれに対応する電位 $V_D = -\varepsilon_D/e$ を半導体腐食電位と呼ぶ(先の接触電位差とは異なるので注意)。(30)式右辺の $M^{2+}(\text{溶液中})$ は多くの場合溶媒和状態であろうが、もしこれが錯体を作ってさらに安定化するようであれば一層溶け易くなり、(30)式左辺の正孔は多くのエネルギーを要しない。すなわち ε_D は高くなる (V_D は負へシフトする)。また半導体が酸化化合物半導体であれば溶液の pH によりヘルムホルツ層のエネルギー差 ε_H は(6)式に従って変化するので、半導体の $\varepsilon_c, \varepsilon_v, \varepsilon_{fb}$ はこれに連れてシフトする。ところが ε_D は(30)式より明らかなように、ヘルムホルツ層のエネルギー差 ε_H により変化しない。すなわち ε_D は半導体側に固定されたものでなく、溶液側に固定された準位である。

いま化合物半導体の例として酸化亜鉛 ZnO を考えてみよう。この光腐食反応は(30)式より

である。 ZnO が水溶液と接していれば、この右辺の Zn^{2+} は水和していることになり、その腐食電位は $V_D = 0.89V$ vs. NHE である。すなわち $\varepsilon_D = -5.39eV$ である(図12a)⁸¹⁾。 ZnO/H_2O の界面に達した光生成正孔は、(31)式で表わされる ZnO を酸化分解(光腐食)する可能性と、

で表わされる H_2O の酸化分解を行う可能性とがある。正孔は界面にあるから、(31), (32)式のいずれの反応とも可能であり、しかもこの反応は Zn と H とが異なるのみで本質的に似通った反応である。(32)式の水の酸化電位は $V^{\circ}O_2/H_2O = 1.23V$ vs. NHE であり、 $\varepsilon^{\circ}O_2/H_2O = -5.73eV$ である(図12a)。(図12(a))を見れば、 $\varepsilon^{\circ}O_2/H_2O < \varepsilon_D$ である。 ε_v のエネルギーを持つ正孔は $\varepsilon^{\circ}O_2/H_2O$ よりも、より安定な ε_D を選んで遷移するであろう。すなわちこの際は光腐食が生ずる。

ところが酸化チタン TiO_2 の場合は $V_D = 1.42V$ vs. NHE, すなわち $\varepsilon_D = -5.92eV$ であり⁸¹⁾、 $\varepsilon_D < \varepsilon^{\circ}O_2/H_2O$ である(図12b)。この場合は光腐食よりも水の酸化が優先的に生ずる。

硫化カドミウム CdS においては腐食反応は

であり、その電位は $V_D = 0.32V$ vs. NHE, $\varepsilon_D = -4.82eV$ であり⁸¹⁾、エネルギー的に極めて高い所に ε_D がある。よって容易に光腐食が生ずる。

以上のように水と接触する半導体においては

ならば光腐食が生じ

ならば安定である、という理論は1977年に Bard, Wrigton, Gerischer によって殆ど同時に提出されたが^{82), 83)}、それまでの半導体の光腐食に関する実験結果をよく説明し、光腐食の防止に指針を与えた。

3-3 光腐食の防止

半導体が乾燥された状態にあれば、光が当たっても(29)式の反応が生じないので半導体は安定である。またたとえ水と接触していても $\varepsilon_D < \varepsilon^{\circ}O_2/H_2O$ ならば、すなわち腐食電位が十分に正の方にあれば、光腐食はなく安定である、と考えてよい。それでは腐食電位がそれ程正側になく、 $\varepsilon^{\circ}O_2/H_2O < \varepsilon_D$ の場合は、いかに光腐食を防止し得るであろうか。これは半導体-液体界面をデバイスとして用いようとするとき極めて重要な問題として認識された^{29), 34), 35)}。

正孔が半導体から溶液側へ移動する反応(29)において、左辺の半導体側の正孔のエネルギーは ε_v であり、右辺の溶液側の正孔のエネルギーは結局 ε_{redox} である(図3)。前節で $\varepsilon^{\circ}O_2/H_2O$ を考慮したのは、フェルミ準位を定義できない液体に対する止むを得ざる仕儀であったのである。よって敢えて水溶液に酸化還元対を入れて溶液のフェルミ準位 ε_{redox} を固定させれば(29)式と(30)式との競争反応は ε_D と ε_{redox} とを比較すればよいことになる。

図13は $n-CdS$ と水溶液との界面において ε_{redox} の酸化還元電位を持つ酸化還元対を溶液に溶かしたときの界面の安定度を示したものである⁸⁶⁾。ここで界面の安定度

図12 半導体の腐食電位と水の酸化電位（破線）

図13 CdS-水溶液界面の安定度

- 1: $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$, 2: $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, 3: S^{2-}/I_2 ,
4: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, 5: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 6: I^-/I_2 ,
7: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, 8: Br^-/Br_2 , 9: Cl^-/Cl_2

fは

$$f = \frac{\text{光電流} - \text{光腐食電流}}{\text{光電流}}$$

で定義される。図より $\epsilon^{\circ}_{\text{redox}} > \epsilon_D$ において界面が安定化していることがわかる。すなわち光生成正孔は半導体の腐食に使われず、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

$$\epsilon_D < \epsilon^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} \dots\dots\dots (6)$$

ならば光腐食に対して絶対的に安定であり、また $\epsilon^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} < \epsilon_D$ であっても

$$\epsilon_D < \epsilon^{\circ}_{\text{redox}} \dots\dots\dots (7)$$

ならば安定である、と言える。

しかしながらこの安定化の方法はエネルギーの観点より見れば基本的な問題点を含んでいる。すなわち式による安定化は半導体中の正孔のエネルギー ϵ_v が ϵ_D 以下に減少する、という犠牲の上に成り立っている。このためエネルギー利用という観点からは、 ϵ_D がエネルギー的に高いことは $\epsilon_D - \epsilon_v$ を熱として損失することを意味するので得策ではない。このため半導体の表面自体の組成の変化、膜による被覆、化学修飾等による表面の改質が望まれることになる。

4. おわりに

半導体の光腐食現象を説明するために、まず半導体液体接合の概念を解説し、他の接合との相違を明らかにした。次に光による表面の腐食がいかなる現象かを説明した。この際式での半導体表面格子の X^{2-} は X^{2-10} の表面準位（おそらく Tamm 準位に関連したものか？）を形成すると思われ、式の反応をその観点からとらえるべきか、とも思ったが、これは成しえず、既成の光腐食電位 ϵ_D の概念に頼って解説した。今後の課題である。最後に耐光腐食性の判定基準を述べた。

文 献

- 1) A.T. Fromhold, "Theory of Metal Oxidation", North-Holland Pub. Co., 1976
- 2) 津田惟雄, 「電気伝導性酸化物」, 裳華房, 1983
- 3) 清山哲郎, 「金属酸化物とその触媒作用」, 講談社, 1978

- 4) D.E. Scaife; *Solar Energy*, **25**, 41 (1980)
- 5) W.H. Brattain, C.G.B. Garrett, *Bell Syst. Tech. J.*, **34**, 129 (1955)
- 6) P.J. Boddy, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 199 (1965)
- 7) V.A. Myamlin, Y.V. Pleskov, "Electrochemistry of Semiconductors", Plenum Press, 1967
- 8) H. Gerischer, "Adv. Electrochem. Eng., Vol. 1", Ed. by P. Delahay, Interscience Publishers, 1961
- 9) H. Gerischer, "Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Vol. 9A", Ed. by H. Eyring, Academic Press, 1970
- 10) S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley and Sons, 1981
- 11) A.J. Bard, "Electrochemical Methods", John Wiley and Sons, 1980
- 12) J. O'M. Bockris, "Modern Electrochemistry", Plenum Press, 1970
- 13) S.R. Morrison, "Electrochemistry at Semiconductor and Oxided Metal Electrodes", Plenum Press, 1980
- 14) H.P. Boehm; *Disc. Faraday Soc.*, **52**, 264 (1971)
- 15) 會川義寛, 高橋章, 下田陽久, 鋤柄光則, 電気化学, **50**, 167 (1982)
- 16) W.W. Dunn, Y. Aikawa and A.J. Bard; *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3456 (1981)
- 17) G.A. Parks; *Chem. Rev.*, **65**, 177 (1965)
- 18) K. Tanaka and A. Ozaki, *J. Cat.*, **8**, 1 (1967)
- 19) M.A. Butler and D.S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 228 (1978)
- 20) R.T. Sanderson, "Chemical Periodicity", Reinhold, 1960
- 21) A.H. Nethercot, *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1088 (1974)
- 22) W.W. Gartner; *Phys. Rev.*, **116**, 84 (1959)
- 23) A. Many, Y. Goldstein and N.R. Grover, "Semiconductor Surfaces", North-Holland, 1971
- 24) S.R. Morrison, "Surface Physics of Phosphors and Semiconductors", Ed. by C.G. Scott and C.E. Reed, Academic Press, 1975
- 25) K. Kobayashi, Y. Aikawa and M. Sukigara; *Chem. Lett.*, 679 (1981)
- 26) A.J. Bard and M. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3671 (1980)
- 27) G. Nagasubramanian and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1055 (1981)
- 28) M.J. Sparnaay; *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **101**, 973 (1963)
- 29) A. Heller and B. Miller; *Electrochim. Acta*, **25**, 29 (1980)
- 30) H.J. Hovel, "Semiconductors and Semimetals, Vol. 11", Academic Press, 1975
- 31) W.M. Latimer, "Oxidation Potentials", Prentice-Hall, 1952
- 32) A.J. Bard and M.S. Wrighton; *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1706 (1977)
- 33) H. Gerischer; *J. Electroanal. Chem.*, **82**, 113 (1977)
- 34) H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 273 (1975)
- 35) K.W. Frese, M.J. Madou and S.R. Morrison; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1939 (1981)
- 36) T. Inoue, T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, and K. Kobayakawa; *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 719 (1977)