電子装置設置環境の腐食性を評価するための腐食センサ*

南谷林太郎**, 天沼武宏***, 松井 清†

** 株式会社日立製作所 機械研究所

*** 株式会社日立製作所 情報制御システム事業部

† 株式会社日立製作所 エンタープライズサーバ事業部

Corrosion Sensors to evaluate Corrosiveness of Installation Environment for Electronic Equipment*

Rintaro Minamitani**, Takehiro Amanuma*** and Kiyoshi Matsui†

** *Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd.*

*** *Information and Control Systems Division, Hitachi, Ltd.*

† *Enterprise Server Division, Hitachi, Ltd.*

We developed original corrosion sensors, an in-situ measurement type corrosion sensor and an electrical resistance type corrosion sensor, to evaluate the corrosiveness of installation environments for electronic equipment. The in-situ measurement type corrosion sensor measures the approximate corrosion thickness using the difference between a non-corroded metal color and a corrosion film color. The sensor does not require any professional instrumental analysis knowledge. The electrical resistance type corrosion sensor accurately measures the continuous corrosion thickness using electrical resistance change coupled with the metal electrode cross-section. In this paper, we constructed trial corrosion sensors made of silver film used extensively in electronic devices. First, we investigated the corrosion behavior in silver film of corrosion sensors and in the conventional silver coupon. As the silver film was corroded by the same mechanism as the silver coupon was corroded when exposed to a mixed corrosive gas, we can measure corrosion thickness of silver film exposed to a corrosive environment with the corrosion sensors instead of the silver coupon. Next, we used the corrosion sensors to investigate the corrosiveness of the environment in a heavy industrial plant and an office with a computer installed. The in-situ measurement type corrosion sensor is suitable for investigating the corrosiveness of severe corrosive environment, while the electrical resistance type corrosion sensor is suitable for investigating the corrosiveness of weak corrosive environment. We proved that these corrosion sensors are effective for evaluating the corrosiveness of installation environments for electronic equipment.

Key words : corrosion sensor, in-situ measurement, electrical resistance measurement, atmospheric corrosion, corrosive gas, electronic equipment

1. 緒 言

電子装置では、搭載される電子部品のわずかな腐食が電気特性、磁気特性に変化を与えて故障や誤動作の原因となる。電子部品の腐食を抑制するためには、電子材料へのアプローチよりも、腐食環境の形成を阻止する環境制御や構造制御のアプローチが有効であると指摘された¹⁾。ただし、電子装置は購入品を含めて多数の電子部品で構成されているため、すべての電子部品に対して構造制御のアプローチとして耐食構造設計を行うことは困難である。そこで、温湿度、腐食性ガス、塵埃などの腐食要因を除去する環境制御のアプローチが有効となる。すなわち、電子装置の設置環境の腐食性を評価して、その評価結果に基づき空調やフィルタリングにより環境を改善するアプローチである。

これまで電子装置の設置環境の腐食性を評価するためには、温湿度、腐食性ガス、塵埃などの腐食要因を定量化して総合的に評価する方法²⁾、各腐食要因の複合化された結果として金属の腐食量から評価する方法^{3), 4)}が提案されている。このうち金属の腐食量を測定する方法としては、積算測定法または連続測定法がある。積算測定法ではカソード還元法^{3), 4)}、化学分析法^{5), 6)}により金属試験片の平均腐食量を、連続測定法では例えば水晶振動子微量天秤法 (Quartz Crystal Microbalance)^{7), 8)}により金属薄膜電極の瞬間腐食量を測定する。ここで、積算測定法では腐食量のその場測定が難しいこと、連続測定法では高価で特殊な測定系を必要とすることが課題となる。

本研究では、電子装置の設置環境の腐食性を金属の腐食量により評価する方法に注目して、機器分析を必要としないその場測定型腐食センサ、低コストで簡単な測定系からなる連続測定が可能な電気抵抗型腐食センサを試作した。さらに、試作した腐食センサを電子装置の設置環境に曝露して、その有効性を検討した。

2. 腐食センサの原理

2.1 その場測定型腐食センサ

その場測定型腐食センサは、透明基板とその基板上に段階的に膜厚が異なるように形成された金属薄膜とで構

* 第47回材料と環境討論会 (山口, 2000年), 材料と環境 2001 (つくば, 2001年), 第48回材料と環境討論会 (札幌, 2001年), 材料と環境2002 (川崎, 2002年)

** 〒312-0034 ひたちなか市堀口 832-2 (832-2, Horiguchi, Hitachinaka, 312-0034 Japan)

*** 〒319-1293 日立市大みか町 5-2-1 (2-1, Omika 5, Hitachi, 319-1293 Japan)

† 〒259-1392 秦野市堀山下 1 (1 Horiyamashita, Hadano, 259-1392 Japan)

Fig. 1. Principle of in-situ measurement type corrosion sensor.

成されている (Fig. 1(a) では、例として膜厚 $t_1 \sim t_5$ の 5 種類の金属薄膜で構成)。腐食センサを環境に曝露すると、金属薄膜は曝露面側 (側面図で左側) から腐食する。ここでは、厚さ t_c の腐食皮膜を形成した場合を考える (Fig. 1(b))。膜厚 t_1, t_2, t_3 の金属薄膜では透明基板の界面まですべて腐食しているのに対し、膜厚 t_4, t_5 の金属薄膜では透明基板の界面まで腐食皮膜が到達していない。透明基板を通して (側面図で右側から) 腐食センサを観察すると、膜厚 t_1, t_2, t_3 の金属薄膜は腐食皮膜の色調に変化しているが、膜厚 t_4, t_5 の金属薄膜は金属の色調のままである。このように金属薄膜と腐食皮膜の色調の違いを目視で判断することにより、金属薄膜の腐食厚さレベルを測定できる。なお、腐食センサの測定範囲および測定感度は、金属薄膜の膜厚により調整できる。

さらに、蛍光 X 線分析装置 (OXFORD 製 WDX400, 以下 XRFS と記す, 分析条件: 加速電圧 20 kV, 試料電流 10 nA, 分析エリア $\square 200 \mu\text{m}$) を用いて腐食皮膜を含む金属薄膜における検出元素の原子数濃度を測定することにより、金属薄膜の腐食厚さを精度良く算出できる。例として、Ag 薄膜が硫化して Ag_2S からなる腐食皮膜を形成した場合を考える。Ag 薄膜の腐食厚さ t_c は式 (1) で表される。

$$t_c = t_0 \cdot 2C_S / C_{\text{Ag}} \quad (1)$$

ここで、 t_0 は Ag 薄膜の初期厚さ、 C_{Ag} , C_S は Ag_2S の腐食皮膜を含む Ag 薄膜における Ag, S の原子数濃度を表す。この方法では、Ag 薄膜が十分に薄く X 線が下地基板 (ここでは透明基板) まで侵入することを前提として、Ag と S の原子数濃度を測定する。このため、XRFS の X 線強度が変動しても、原子数濃度比 $2C_S / C_{\text{Ag}}$ は常に一定に保たれる。標準物質 (例えば ZnS) により X 線強度を校正する必要はない。なお、下地基板に含まれる S 成分は検出限界以下であったため、これによる補正は行わなかった。

2.2 電気抵抗型腐食センサ

電気抵抗型腐食センサは、絶縁基板とその基板上に形成された金属薄膜電極とで構成されている (Fig. 2)。電極に金属薄膜を採用することにより、寸法精度が高いため再現性の良い、断面積が小さいため感度の高いセンサを構築できる。腐食センサを環境に曝露すると、金属薄膜電極が曝露面側 (図で上側) から腐食する。ここでは、厚さ t_c の腐食皮膜を形成した場合を考える。金属薄膜が均一な腐食皮膜を形成すること、その腐食皮膜が絶縁体であること (もしくは腐食皮膜の電気抵抗値が金属薄膜のそれに比べて十分に大きいこと) を仮定すると、以下のように金属薄膜電極の腐食厚さを電気抵抗値として測

Fig. 2. Principle of electrical resistance type corrosion sensor.

定できる。

初期における金属薄膜電極の電気抵抗値 R_0 は式 (2) で表される。

$$R_0 = \rho \cdot L / [w \cdot t_0] \quad (2)$$

ここで、 t_0, w, L は金属薄膜電極の初期厚さ、幅、長さ、 ρ は金属薄膜の体積抵抗率である。また、厚さ t_c の腐食皮膜を形成した金属薄膜電極の電気抵抗値 R_1 は式 (3) で表される。

$$R_1 = \rho \cdot L / [w \cdot (t_0 - t_c)] \quad (3)$$

式 (2) と式 (3) から、金属薄膜電極の腐食厚さ t_c は式 (4) で表される。

$$t_c = t_0 \cdot [1 - (R_0 / R_1)] \quad (4)$$

なお、腐食厚さ t_c は、金属薄膜電極の幅 w 、長さ L に依存しない。また、腐食センサの測定範囲および測定感度は、金属薄膜の膜厚により調整できる。

3. 実験方法

3.1 その場測定型腐食センサ

3.1.1 試作方法

金属薄膜材料には、電子材料として実績があり、また腐食性ガス (特に還元性硫黄) に対して感受性が高い Ag を採用した。基板には透明ソーダライムガラス ($100 \times 100 \times 1 \text{ mm}$) を用い、それを洗浄 (セリウム手研磨、水洗、アルカリ超音波洗浄、市水超音波洗浄、温純水乾燥) 後に、所定の寸法にハーフダイシングした。この基板上に Ag 薄膜を DC マグネトロンスパッタ装置 (ターゲット: Ag (99.99%), 背圧: $< 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, スパッタガス: Ar, スパッタ圧: $4.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$, 投入電力: $0.8 \text{ A} \times 358 \text{ V}$) により形成した。

Ag 薄膜の表面形状を走査型電子顕微鏡 (以下 SEM と記す) により観察し、その膜厚を接触式段差計により測定した。さらに、その密度を物理法により算出した。ここで、透明ソーダライムガラス基板 ($100 \times 100 \times 1 \text{ mm}$) に形成した Ag 薄膜の重量を酸分解高周波誘導結合プラズマ発光分光法 (以下 ICP と記す) により測定し、またその体積を薄膜の膜厚とスパッタ面積 (基板寸法) から算出した。

試作したその場測定型腐食センサを Fig. 3 に示す。膜厚 24, 36, 69, 100, 159 nm (成膜後に膜厚を測定) の Ag 薄膜を形成したガラス基板をそれぞれ $12 \times 6 \text{ mm}$ に切断した後、膜厚順に並べて非成膜面側から観察できるように透明ケースに取り付けた。また、Ag 薄膜の下半分を成膜面側から透明テープでコーティングして金属薄膜の色調を保持することにより、曝露後に金属薄膜と腐食皮膜

Fig. 3. A photograph of in-situ measurement type corrosion sensor.

の色調の違いを判別しやすくした。

3.1.2 基礎試験

試作腐食センサを、電子部品の大气腐食に対する促進試験環境 (NO_2 : 1.0 ppm, SO_2 : 1.0 ppm, H_2S : 0.5 ppm, 35°C , 75%RH, 以下混合ガス環境と記す)⁹⁾に曝露した。所定期間ごとに腐食センサを取り出して、Ag 薄膜の腐食厚さを目視測定した。比較対象として、Ag 板試験片 (純度 99.9%) を同一の混合ガス環境に曝露して、カソード還元法 (窒素脱気 0.1 N-KCl 水溶液, カソード電流密度 -0.02 mA/cm^2 , 室温)¹⁰⁾によりその腐食皮膜の同定と腐食厚さを測定した。

また、電子装置の設置環境 (後述する重工業プラントの電気室) に曝露した腐食センサを用いて、膜厚の異なる Ag 薄膜の腐食厚さを XRFS に基づく方法で測定した。すなわち、腐食皮膜を含む Ag 薄膜の Ag と S の原子数濃度を XRFS 分析により測定し、その原子濃度比 $2C_S/C_{Ag}$ から Ag 薄膜の腐食厚さを式 (1) により算出した。

3.1.3 設置環境の測定

重工業プラント (茨城県) の工程ごとに配置されている 5 箇所 (工程 A~E) の電気室 (制御装置を設置した部屋) に、試作したその場測定型腐食センサを 2 カ月間曝露し、Ag 薄膜の腐食厚さを目視測定した。さらに上記腐食センサの膜厚 159 nm の Ag 薄膜を用いて、その腐食厚さを XRFS 分析に基づく方法で測定した。

3.2 電気抵抗型腐食センサ

3.2.1 試作方法

Ag 薄膜電極はその場測定型腐食センサで用いた Ag 薄膜と同一プロセスで形成しており、ここではその説明を省略する。

試作した電気抵抗型腐食センサの Ag 薄膜電極の形状を Fig. 4 に示す。膜厚 $t=267 \text{ nm}$, 長さ $L=6, 11, 21 \text{ mm}$, 幅 $w=0.25, 0.5, 1.0 \text{ mm}$ の組合せで合計 9 種類の Ag 薄膜電極を作成した。電極の両側に設けたパッド部に抵抗測定用リード線 (各パッド 2 本) を導電性接着剤で接合し、さらに接合部を腐食防止のためにエポキシ接着剤で封止した。

Ag 薄膜電極の電気抵抗の測定は、配線抵抗や接触抵抗を除くため、4 端子抵抗法を採用した。まず、Ag 薄膜電極の初期特性として、試作した全種類の Ag 薄膜電極に対して 25°C における電気抵抗を、膜厚 $t=267 \text{ nm}$, 長

Fig. 4. Schematic diagram of Ag electrode in electrical resistance type corrosion sensor.

さ $L=11 \text{ mm}$, 幅 $w=0.5 \text{ mm}$ の Ag 薄膜電極に対して恒温槽中で $0\sim 50^\circ\text{C}$ における電気抵抗を測定した。

3.2.2 基礎試験

電気抵抗型腐食センサを、その場測定型腐食センサと同じく混合ガス環境に曝露し、Ag 薄膜電極の電気抵抗を 3 分間隔で測定した。測定した電気抵抗値から Ag 薄膜の腐食厚さを式 (4) により算出した。

3.2.3 設置環境の測定

電子計算機を設置した一般のオフィス (茨城県) に、試作した電気抵抗型腐食センサを 1 カ月間曝露した。曝露期間にわたり Ag 薄膜の電気抵抗、および温湿度を 3 分間隔に測定した。測定した電気抵抗値から Ag 薄膜の腐食厚さを式 (4) により算出した。また、比較対象として、専用の電子計算機室に Ag 板試験片を曝露し、カソード還元法によりその腐食厚さを測定した。

4. 実験結果

4.1 その場測定型腐食センサ

4.1.1 試作結果

DC マグネトロンスパッタ装置を用いて形成した膜厚 24 nm, 159 nm (成膜後に膜厚を測定) の Ag 薄膜表面の SEM 観察結果を Fig. 5 に示す。Ag 薄膜はガラス基板に全面均一に塊状で形成され、膜厚が厚くなると粒の粗大化が認められた。膜厚 159 nm の Ag 薄膜に対して、物理法により求めた密度は、 8.8 g/cm^3 となった。この値は、バルク Ag の値 10.5 g/cm^3 ¹¹⁾ に比べて約 16% 小さい。なお、膜厚 24 nm の Ag に対しては、ICP による Ag 薄膜の重量測定が困難であったため、密度を測定しなかった。Ag 薄膜は、塊状の表面形状であることから表面積が大きい上に密度が低いため、Ag 板に対して腐食されやすい。

Fig. 5. Scanning electron micrographs of initial Ag sputtered films (a) 24 nm, (b) 159 nm.

Fig. 6. Appearance of Ag films of in-situ measurement type corrosion sensors exposed to a mixed gas (a) and before exposure (b).

Fig. 7. Relationship between exposure time and corrosion film thickness of Ag film in in-situ measurement type corrosion sensors exposed to a mixed gas.

4.1.2 基礎試験結果

混合ガス環境に 11 h 曝露したその場測定型腐食センサの外観写真を Fig. 6(a) に示す。コーティングを施した下半分の Ag 薄膜は、11 h 曝露後でも初期 (Fig. 6(b)) と同じ金属薄膜の色調を保持していることを確認した。コーティングを施した金属薄膜の色調を基準にして観察すると、膜厚 24~100 nm の Ag 薄膜は腐食皮膜の色調 (茶色または紫色)、一方 159 nm の Ag 薄膜は金属の色調のままであることがわかる。このように腐食センサの目視観察から、Ag 薄膜の腐食厚さは 100~159 nm の間であると測定できる。所定期間ごとに取り出したその場測定型腐食センサの目視測定結果をまとめて、混合ガス環境に曝露した Ag 薄膜の腐食厚さの経時変化を Fig. 7 に示す。実線はその場測定型腐食センサによる腐食厚さ、点線はカソード還元法による Ag 板試験片の腐食厚さに対する推定線を示す。Ag 薄膜および Ag 板試験片の腐食厚さは、志賀らの報告¹²⁾ と同様に直線則に従い増加した。ただし、Ag 皮膜の腐食厚さは、Ag 板試験片のそれに比べて約 20% 大きな値を示した。また、3 h 曝露した腐食センサの腐食厚さは、直線則 (図中の実線) から外れて、過大な値 (36 nm) を示した。

Fig. 8. Scanning electron micrographs of corrosion films on Ag sputtered film (a) and coupon (b) exposed to a mixed gas.

混合ガス環境に曝露したその場測定型腐食センサの Ag 薄膜 (厚さ 159 nm) および Ag 板試験片の SEM 観察結果を Fig. 8 に示す。Ag 薄膜では全面に凹凸のある粒状の腐食皮膜が、さらにその腐食皮膜にき裂が観察された。159 nm 以外の Ag 薄膜でも、その腐食皮膜は同じ表面形態を示した。Ag 板試験片では、Ag 薄膜と同様に凹凸のある粒状の腐食皮膜が、さらにその腐食皮膜にき裂が観察された。また、初期に形成された研磨痕は曝露後に観察されず、試験片表面に厚い腐食皮膜が形成されていることがわかった。なお、この腐食皮膜は、XRFS 分析より下地基板のガラス成分 Na, Mg, Al, Si, Ca に加えて Ag, S が検出されたこと、Ag 板試験片のカソード還元電位が Ag_2S の電位 (-623 mV vs. SHE)¹⁰⁾ を示したことから、 Ag_2S の単層膜であると同定した。

重工業プラントの電気室に曝露した腐食センサを用いて、XRFS 分析に基づく方法で Ag 薄膜の腐食厚さを測定した。目視観察から Ag 薄膜の腐食量は 100 nm であったため、本測定法は膜厚 100 nm、159 nm の Ag 薄膜にのみ適用した。XRFS 分析による原子数濃度比は、膜厚 100 nm、159 nm の Ag 薄膜で、それぞれ $2C_S/C_{Ag} = 75.2\%$ 、 47.0% となった。これらの値を式 (1) に代入して、膜厚 100 nm、159 nm の Ag 薄膜における腐食量は共に 75 nm となった。膜厚の異なる Ag 薄膜でも同一の腐食厚さを示したことから XRFS 分析に基づく方法は標準物質なしに腐食厚さを精度よく測定できることを確認した。

4.1.3 設置環境の測定結果

重工業プラント (茨城県) の工程ごとに配置されている 5 箇所 (工程 A~E) の電気室 (制御装置を設置した部屋) において、その場測定型腐食センサにより腐食厚さを目視測定した結果を Fig. 9 に示す。ここで、工程 A~D の電気室の周囲環境では $0.31 \sim 0.5 \text{ ppm}$ 、工程 E の電気室の周囲環境では $<0.1 \text{ ppm}$ の H_2S ガスが検出された。工程 E の電気室に比べて H_2S ガス濃度が高い工程 A~D の電気室で腐食厚さは大きな値を示しており、Ag の腐食は H_2S ガス濃度と共に促進すること¹²⁾ を確認した。また工程 D の電気室環境は、あらかじめ腐食による障害が懸念されたため、気密度の向上とガス吸着フィルタ設置による環境改善が既に施されていた。腐食厚さの目視測定結果は工程 A~C の電気室環境に比べて小さい値を示しており、環境改善の効果が現れていることを確認した。

腐食皮膜の厚さを XRFS 分析に基づく方法で測定した結果を Fig. 9 に併記した。その測定結果を基準にすると、

Fig. 9. Corrosion film thickness of Ag film in in-situ measurement type corrosion sensors exposed to five electric rooms in a heavy industrial plant (2-months exposure).

Fig. 10. Scanning electron micrographs of corrosion films on Ag films in in-situ measurement type corrosion sensors exposed to different electric rooms in a heavy industrial plant (2-months exposure).

目視測定結果は同様の傾向を示した。ただし、腐食厚さが 30 nm 以下であった工程 C～E の電気室環境における目視測定結果は、過大な値を示した。

工程 B, E の電気室に曝露した腐食センサにおいて、膜厚 159 nm の Ag 薄膜の SEM 観察結果を Fig. 10 に示す。Fig. 9 に示した腐食厚さに対応して、工程 E の電気室環境では微細な粒状の腐食皮膜が、工程 B の電気室環境では数 100 nm 径の凹凸のある厚い腐食皮膜が観察された。なお、工程 D の薄い腐食皮膜は工程 E のそれと、また工程 A, C の厚い腐食皮膜は工程 B のそれと類似した表面形態を示した。H₂S ガス濃度が高い環境では、微細な粒状の腐食皮膜が成長して、Fig. 8 に示した混合ガス環境に曝露した Ag 薄膜と同様に凹凸のある厚い腐食皮膜が形成されたものと考えられる。Ag 薄膜の XRF 分析では、共に下地基板のガラス成分 Na, Mg, Al, Si, Ca に加えて Ag, S が検出された。腐食皮膜は Ag₂S の単層膜であると同定した。

4.2 電気抵抗型腐食センサ

4.2.1 試作結果

試作した電気抵抗型腐食センサの Ag 薄膜電極において、電気抵抗と電極長さ/(幅×膜厚)との関係を Fig. 11 に示す。式 (2) に示したように、その電気抵抗は電極長さ/(幅×膜厚)に比例して増加した。図中の直線の傾きで表される Ag 薄膜電極の体積抵抗率は $3.2 \times 10^{-6} \Omega \text{m}$ であり、バルク Ag の値 $1.6 \times 10^{-6} \Omega \text{mm}^{11)}$ に比べて約 2 倍

Fig. 11. Electrical resistance change of Ag electrodes in electrical resistance type corrosion sensors.

Fig. 12. Temperature dependence of electrical resistance of Ag electrode in electrical resistance type corrosion sensor.

大きい。これは、Ag 薄膜電極の密度が低いことに起因していると考えられる。また、Ag 薄膜電極 (膜厚 $t=267$ nm, 長さ $L=11$ mm, 幅 $w=0.5$ mm) の電気抵抗の温度依存性を Fig. 12 に示す。その電気抵抗は、温度に比例して増加した。図中の直線の傾きで表される Ag 薄膜の温度係数は $0.28\%/^{\circ}\text{C}$ (25°C 基準) であり、バルク Ag の値 $0.38\%/^{\circ}\text{C}^{11)}$ に比べて約 25% 小さい。

4.2.2 基礎試験結果

混合ガス環境に曝露した 3 種類の電気抵抗型腐食センサ (膜厚 $t=267$ nm, 長さ $L=11$ mm, 幅 $w=0.25, 0.5, 1.0$ mm, 各 2 個) による Ag 薄膜の腐食厚さの経時変化を Fig. 13 に示す。その腐食厚さは、電極の幅寸法に依存せず直線則に従い増加した。ただし、腐食厚さは、30 nm を超えた付近から、直線則から外れて過大な値を示した。また、同じ幅の Ag 薄膜電極では約 30%, 異なる幅の Ag 薄膜電極では約 60% の腐食厚さのばらつきを生じた。

4.2.3 設置環境の測定結果

電子計算機を設置した一般のオフィスにおいて、電気抵抗型腐食センサにより腐食厚さを連続測定した結果を Fig. 14 に、その環境の温湿度を連続測定した結果を Fig. 15 に示す。Ag 薄膜の腐食厚さは、直線則に従い増加し、屋内環境の測定結果とはほぼ一致した¹³⁾。比較として、専用の計算機室に曝露した Ag 板試験片の腐食厚さを Fig. 14 に併記した。一般のオフィス環境は、専用の計算機室環境に比べて腐食性が高いことを確認した。

今回測定した事務所では、空調機の運転と停止により温湿度が変動しており、温度は $20\sim 35^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度は $20\sim 60\% \text{RH}$ であった。Fig. 14 で示した Ag 薄膜の腐食

Fig. 13. Corrosion film thickness change of Ag film in electrical resistance type corrosion sensors exposed to a mixed gas.

Fig. 14. Corrosion film thickness change of Ag film in electrical resistance type corrosion sensor exposed to an office with a computer installed.

厚さの変動ピークは、Fig. 15 で示した温度に対応して約 24 h 周期であり、温度変化がその原因と考えられる。そこで、温度係数と温度の測定値を用いて、Ag 薄膜電極の電気抵抗の測定値を補正して求めた腐食厚さを Fig. 14 に併記した。これより、測定値の変動幅は、温度補正により減少することを確認した。腐食厚さに対する他の変動要因としては、相対湿度の影響が考えられる。

5. 考 察

5.1 その場測定型腐食センサ

混合ガス環境、重工業プラントの電気室環境、電子計算機室を設置した事務所環境では、Ag 薄膜は Ag_2S のみを形成する。この Ag_2S 腐食皮膜は保護性が低く、その腐食厚さは直線則に従い増加した。これより、Ag 薄膜は Ag 板試験片と同様の腐食挙動を示すことを確認した。ただし、Ag 薄膜は、Ag 板に比べて表面積が大きく密度が低いことに起因して、その腐食は約 20% 促進した。したがって、その場測定型腐食センサの Ag 薄膜と Ag 板試験片の腐食厚さを比較する場合、その分の補正が必要となる。

さらに、その場測定型腐食センサによる腐食厚さの目視測定では、腐食皮膜が透明基板の界面まで到達していても腐食皮膜の色が透過して観察される。混合ガス環境に曝露した腐食センサの測定結果では、24~36 nm

Fig. 15. Temperature and relative humidity change in an office with a computer installed.

の腐食厚さを過大評価する傾向が認められた。また、重工業プラントの電気室に曝露した腐食センサの測定結果では、XRFS 分析に基づく方法で測定した値を基準にして厚さ 30 nm 以下の腐食皮膜を最大 69 nm の腐食皮膜として過大評価した。

その場測定型腐食センサは、曝露期間で厚さ 30 nm 以上の腐食皮膜が形成される環境、すなわち比較的腐食性の強い環境を測定するのに適している。さらに、XRFS 分析による方法を併用することにより、腐食厚さを精度良く測定できる。

5.2 電気抵抗型腐食センサ

電気抵抗型腐食センサは、Ag 薄膜からなる電極を採用している。したがって、電気抵抗型腐食センサの Ag 薄膜と Ag 板試験片の腐食厚さを比較する場合、その場測定型腐食センサと同様に補正が必要となる。電気抵抗型腐食センサによる Ag 薄膜電極の腐食厚さの測定にあたっては、式 (3) で示した R_1 (曝露後の金属薄膜の抵抗値) を R_0 (初期における金属薄膜の抵抗値) と同じく 25°C での電気抵抗に温度補正する必要がある。なお、体積抵抗率は、曝露前後で変化しないため、測定結果に影響を及ぼさない。

電気抵抗型腐食センサで測定される腐食厚さは、原理的に薄膜電極の形状によらず同じ値をとる。しかしながら試作した Ag 薄膜電極では、Fig. 13 に示したように約 60% の腐食厚さのばらつきを生じた。これは、スパッタ薄膜の膜質及び寸法ばらつきによるものと考えられる。腐食センサの実用化にあたっては、成膜工程の管理及び薄膜の検査が課題に挙げられる。

また、いずれの電極寸法の場合でも 30 nm 以上で腐食厚さが直線則から外れて過大な値を示した。混合ガス試験環境の湿度は 75%RH であり、この環境において清浄な Ag 薄膜電極の表面には吸着水分子が島状に形成されている¹⁴⁾。この島状に形成された吸着水分子下の Ag 薄膜電極が局部的に腐食したことにより、電気抵抗値が増大したと考えられる。局部腐食の影響は、試作した電極幅の寸法範囲では同程度である。さらに電極幅を広げればこの影響は低減され、電気抵抗型腐食センサで 30 nm 以上の腐食厚さの測定が可能になると考えられる。

今回試作した電気抵抗型腐食センサは、曝露期間で厚さ 30 nm 以下の腐食皮膜が形成される環境、すなわち比較的腐食性の弱い環境を測定するのに適している。実環

境では温度変動があるため、温度補正した電気抵抗値を用いて腐食厚さを算出する必要がある。

5.3 腐食センサの適用

今回試作したその場測定型腐食センサおよび電気抵抗型腐食センサはいずれも電子装置の設置環境を評価できることを確認した。ただし、温湿度、腐食性ガス、塵埃など電子部品に対する腐食要因は、屋外の自然条件（日照、通風、降雨など）に加えて、屋内の周囲条件（人の出入り、装置の起動停止など）に依存する。このため、電子装置の設置環境の評価では、腐食センサによる腐食量が測定時期と共に、測定位置により変動することがある⁶⁾。測定時期のばらつきは、その場測定型センサでは長期間曝露することで低減でき、また電気抵抗型センサでは単位時間あたりの腐食量からそれを評価できる。一方、測定位置のばらつきは、複数のセンサを用いて腐食量の分布を評価する必要がある。この場合、腐食性の傾向を把握することが目的であり、多数の箇所での腐食量を同時に測定できるその場測定型センサが有効である。さらに、腐食性の弱い箇所に対しては、定量性の良い電気抵抗型腐食センサが有効である。

以上より、その場測定型腐食センサおよび電気抵抗型腐食センサを併用することにより、電子装置の設置環境の腐食性を評価するシステムを構築できる。

6. 結 言

電子装置の設置環境の腐食性を評価するシステムを構築するために、腐食センサについて検討した。

(1) 金属薄膜とその腐食皮膜との色調が異なることを利用して金属薄膜の腐食厚さを測定するその場測定型腐食センサ、腐食による電極形状の変化を電気抵抗の変化として測定して金属薄膜の腐食厚さを算出する電気抵抗型腐食センサを開発し、銀薄膜からなる腐食センサを試作した。

(2) 試作した腐食センサの銀薄膜では、腐食厚さを補正して銀板試験片と整合性を取ることで、銀の腐食厚さを精度良く測定できる。

(3) その場観察型腐食センサを重工業プラントの電気室に曝露して、腐食性ガスの発生しやすい工程の環境を定量評価できた。また、電気抵抗型腐食センサを一般のオフィスに曝露して、一般のオフィス環境は、専用の計算機室に比べて腐食性が強いことを定量評価できた。試作した腐食センサが電子装置の設置環境の腐食性を長期に亘り測定できることを確認した。

(4) その場測定型腐食センサは曝露期間で厚さ 30 nm 以上の腐食皮膜が形成される比較的腐食性の強い環境、電気抵抗型腐食センサはそれ以下の比較的腐食性の弱い環境を測定するのに適している。

参 考 文 献

- 1) 石川雄一, 尾崎敏範, 日本材料学会腐食防食部門委員会第 200 回例会資料, p.28 (1997).
- 2) JEIDA-63-2000, "Standard for Operating Conditions of Industrial Computer Control System (Jpn.)", Japan Electronic Industry Development Association (2000).
- 3) ISA-S71.04-1985, "Environmental Condition for Process Measurement and Control Systems, Airborne Contaminants", the Instrument Society of America (1986).
- 4) CEI/IEC 654-4-1987, "Operating conditions for industrial-process measurement and control equipment Part 4, Corrosive and erosive influences", International Electrotechnical Commission (1987).
- 5) T. Iikawa, Y. Udo and E. Nakajima, *Corrosion Science*, **35**, 735 (1993).
- 6) M. Watanabe, N. Aoki and K. Ikeda, *Electrochemical Society Proceeding*, 99-29, p.75 (1999).
- 7) Ed. by JSCE, "Corrosion of Electronic and Magnetic Materials (Jpn.)", Japanese Standard Association, p.25 (1993).
- 8) N. Sawayama, *Plant Engineer*, **2**, 64 (1995).
- 9) M. Kishimoto, *Proc. 9th International Conference on Electric Contact Phenomena*, p.377 (1978).
- 10) S. J. Krumbein, B. Newell and V. Pascucci, *Journal of Testing and Evaluation*, **17**, 357 (1989).
- 11) Ed. by NAOJ, "Chronological Scientific Tables (Jpn.)", Maruzen, (2003).
- 12) S. Shiga, N. Shibata, H. Suda and A. Matsuda, *Furukawa Review*, **76**, 93 (1985).
- 13) 平本抽, 秋本昌子, 田中美和子, 野見山敦子, 日本材料学会腐食防食部門委員会第 46 回研究集会資料, p.1 (1997).
- 14) S. Okido and Y. Ishikawa, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **47**, 173 (1998).

(Manuscript received December 28, 2004;
in final form June 23, 2005)

要 旨

電子装置を設置した環境の腐食性を評価するために、その場測定型腐食センサ、および電気抵抗型腐食センサを開発した。その場観察型腐食センサは、薄膜金属とその腐食生成物との色調が異なることを利用して、特別な分析機器を必要とせずに薄膜金属の腐食量を半定量化できる。また、電気抵抗型腐食センサは、対象となる金属薄膜が腐食するにつれて電気抵抗が変化することを利用して、薄膜金属の腐食量を精度よく連続測定できる。本報告では、電子材料として多用されている銀に注目して、銀薄膜からなる腐食センサを試作した。まず、腐食センサの銀薄膜と従来の銀板試験片の腐食挙動を比較検討した。混合ガス環境において銀薄膜は、銀板試験片と同じメカニズムで腐食したことから、腐食センサは銀板試験片に代わって腐食環境における銀の腐食厚さを測定できることがわかった。さらに、腐食センサにより重工業プラントの電気室環境、および一般オフィス環境の腐食性を評価した。その結果、その場観察型腐食センサは強腐食性環境を、電気抵抗型腐食センサは弱腐食性環境を評価するのに適していることがわかった。以上より、腐食センサは電子装置の設置環境の腐食性を評価するのに有効なセンサといえる。

キーワード 腐食センサ, その場測定, 電気抵抗測定, 大気腐食, 腐食性ガス, 電子装置