SAW デバイス腐食センサー

本 田 卓*

1. は じ め に

腐食現象を、現象が生じているその場(*in situ*)かつその時間内(*in real time*)で測定することが、その現象を理解するうえで重要であることは論をまたない。この要求を満たすものとしては、電気化学的方法が研究や実装置のモニタリングに幅広く用いられている。しかし、この方法も適用できる環境や検出感度に制約があり、相補的な他の技術の開発が望まれている。ここに紹介するSAW(surface acoustic wave)デバイスを応用した方法もその一つとして注目される。

SAW デバイスは弾性表面波を利用する素子で、一般には高周波のフィルターや共振子として通信機などに用いられている。これを腐食センサーに応用しようとする試みがある。ところで、同じように超音波をプローブとして用いたものに水晶振動子を利用したQCM(quartz crystal microbalance)法がある。これは水晶振動子の周波数が電極の微重量変化に対応して変化するという原理に基づいており、電極材料が腐食によって質量変化する過程をモニターしようとする方法である。この方法は、近年、広く検討されており、5 MHzのATカット水晶を用いると、その検出感度は $1.1 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2$ ⁽¹⁾とされている。こうした超音波を利用する方法は、概ね用いられる波の周波数が高いほど感度も上がる。したがって、数百MHz領域の波を用いるSAW デバイスは高感度センサーとして期待がもたれる。また、後述するように、気相のみならず液相での使用も可能になってきており、適用領域も広がりを見せている。ここではSAW デバイス腐食センサーの動作原理と研究例に触れ、その将来性に言及したい。

2. 動 作 原 理

図1はSAW デバイス腐食センサーの構造の一例である。圧電基板上に形成されたくし状電極(IDT: inter-

図1 SAW デバイス腐食センサーの一例。

digital transducer)に電気信号を付加すると、基板表面に歪が生じ、その歪が他方の電極に伝わって再び電気信号として取り出される。この基板表面を伝わる弾性表面波の伝搬速度は伝搬面の弾性的性質を敏感に反映する。SAW デバイス腐食センサーはこの特性を利用している。

SAW デバイスの共振周波数 f は表面波の伝搬速度を v 、IDTの周期を d とすると、式(1)で与えられ、

$$f = v/d \quad (1)$$

v が大きいほど、あるいは d が小さいほど高い周波数が得られる。

また、IDT間の表面波伝搬面上に薄膜を形成した場合、共振周波数の変化 Δf は式(2)のように表すことができる⁽²⁾。

$$\Delta f = (k_1 + k_2) f^2 h \rho - k_2 f^2 h (4 \mu / v^2) \times ((\lambda + \mu) / (\lambda + 2\mu)) \quad (2)$$

ここに、 f および v はそれぞれ膜が形成されていないときの周波数および表面波速度、 k_1, k_2 は圧電基板の材料定数、 h および ρ は薄膜の膜厚および密度、 μ, λ はラメの定数である。また、通常、第2項は無視できることから、この式は次のように単純化される。

$$\Delta f = (k_1 + k_2) f^2 h \rho \quad (3)$$

式(3)は Δf が膜の質量に比例し、検出感度が f の2乗に比例して高くなることを示している。したがって、高周波のSAW デバイスを用いれば、IDT間に形成した薄膜の腐食にともなう質量変化を高感度にモニターすることが可能と考えられる。

3. 気相腐食への適用

市販のSAW デバイスは気相で用いられるのが常であ

* (株)日立製作所日立研究所主任研究員

SAW Device Corrosion Sensors; Takashi Honda (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Hitachi)

Keywords: surface acoustic wave device, corrosion, sensor, monitoring, frequency

1990年3月28日受理

る。したがって、腐食センサーとしても気相で用いる方が容易である。

Martine ら⁽³⁾は ST カット水晶圧電基板 (23 mm×8 mm×0.8 mm) の中央に銅薄膜 (<2 μm) を蒸着したセンサーを種々の腐食系で検討している。IDT (周期 32 μm, 対数 50) はそれ自体の腐食を抑えるため、Cr 上に Au を蒸着してあり、97 MHz で共振する Rayleigh 波をモニター用の波として用いている。このセンサーを H₂S を 5 ppm 含む乾燥 N₂ (299.8 K (26.6°C)) 中に置いたところ、23 ppm の周波数変化を生じた。この変化は 1.8×10^{-3} g/m² の質量増加に相当し、Cu₂S として 4 単分子層 (~1.5 nm) 形成したことになると報告している。さらに、この結果から 1 単分子層を検出することもできるとみている。また、ペンゾトリアゾール (BTA) の腐食抑制効果についても検討している⁽⁴⁾。図 2 は BTA 処理と未処理の Cu を H₂S と NO₂ を含む湿潤 N₂ (313 K) 中で腐食させた場合の周波数変化を比較したものである。未処理の Cu は約 720 ks (200 h) で周波数が 500 ppm ほど負側に变化しており、Cu の腐食により質量が増加したことを示している。この変化量は質量換算すると、 40×10^{-3} g/m² に相当する。一方、BTA 処理を施した Cu の質量変化は 2.8×10^{-3} g/m² で、BTA による腐食抑制効果が顕著である。

こうした結果は、従来、長期の暴露試験や昇温などにより加速された条件でしか評価し得なかった気相における微量の腐食を *in situ* かつ *in real time* で検出できることを示唆しており、この分野の有力な研究手段になるものと期待される。

図 2 気相腐食の測定例⁽⁴⁾。

4. 液相腐食への適用

水晶振動子と同様に、SAW デバイスを液相で用いようとする試みがある。表面波として最も一般的な Rayleigh 波は、基板表面の伝搬方向への横波放射と表面に垂直方向への縦波放射の 2 つの粒子変位をもつ。この波は液中において固/液界面を伝搬する際に、液中に縦波を放射してエネルギーが減衰してしまうことが

ら、液中で使用することは難しい。しかし、縦波放射をしないタイプの SH 波 (shear horizontal wave) は表面へのパワー集中度が高いため、液中で減衰せずに伝搬する特性をもっている。

筆者らは LiTaO₃ (36° 回転 Y カット X 伝搬) を基板に用い、交差長 2 mm, 周期 40 μm, 対数 15 の IDT (Au/Cr) をもつ SAW デバイスを試作した。IDT 間の表面波伝搬面上には約 100 nm 厚の Al を 2 mm×5 mm に真空蒸着した。図 3 は試作したセンサーとこれを組み込んだ腐食反応セルである。このセルには腐食測定用センサーのほかに、同一の SAW デバイスを温度補償用として組み込んである。セルには Al 薄膜部分のみが露出するように窓を開け、これ以外の部分はシリコンゴムで覆い、アクリル板をかぶせて固定した。図 4 は測定系で、1 対の SAW デバイスセンサーと発振回路、周波数カウンターおよびパーソナルコンピュータより構成される。図 5 は実験装置である。腐食にともなう周波数変化は 1 対のセンサーの周波数の差分として連続測定される。これは LiTaO₃ の温度変化による周波数変化を補償し、腐食にともなう真の周波数変化分のみを取り出すためである。

図 6 は Al 薄膜の $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 水溶液中での溶解にともなう周波数変化 Δf を 303 K で測定した結果である。 Δf は約 3000 s 経過後にはほぼ一定になり、その総変化量は正側に 15.038 kHz であった。一方、実験終了後の溶液分析から 1.3 μg の Al が溶出していた。これらの結果から、Al の溶解速度は $9.6 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で、このセンサーの検出感度は $2 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2$ と非常に高いことがわかった。

Sorensen ら⁽⁴⁾は気相腐食で使ったものと同じ ST カット水晶のセンサーを液相で検討している。気相では 97 MHz の Rayleigh 波を用いたが、液相ではこの波は減衰するため 158 MHz の SH 波を用いた。腐食反応セルの構造は筆者らのものとは異なり、図 7 のように薄膜上に 100 mm³ 程度の液が入れられる構造となっている。このセルを用いて、0.3% NaOH (298 K) 中での Al 薄膜の腐食を $8 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2$ の感度で測定できたと報告して

図 3 SAW デバイス腐食センサーと腐食反応セル。

図4 SAW デバイス腐食センサーの測定系。

図5 液相腐食の測定構成。

図7 液相腐食測定用 SAW デバイスセンサーの一例⁽⁴⁾。

図6 HCl 水溶液中における Al 薄膜腐食の測定結果。

いる。また、Cu の無電解めっき⁽⁵⁾、Pd 電極への Ag の電析挙動⁽⁶⁾などについても検討している。

SAW デバイスを溶液系センサーとして適用する試みは歴史的に浅いが、塩川⁽⁷⁾によって理論的な解析も進んでおり、今後の発展が期待される。

5. おわりに

超音波をプローブとした腐食センサーとして、SAW デバイスを応用したセンサーについて概説した。SAW デバイスをセンサーに应用すること自体、歴史的に浅く、まして腐食への適用が検討されたのはここ数年のこ

とである。しかし、動作特性に関する理論検討も進んでおり、気液いずれの系にも適用ができ、しかも ng という微量な腐食を検出する可能性のあることは非常に魅力的である。腐食研究に限っても、不働態化、大気腐食など重要な現象理解に役立つ期待がもたれる。しかし、一方では、孔食などの局部腐食や溶出と酸化皮膜形成が同時に生じる場合にも解析が可能であるかどうか不明な点も多い。今後、SAW デバイスセンサーが多方面で検討され、理論、実験両面で発展することを切に望むしたいである。

稿を終るに当たり、実験を担当していただいた新井祐子氏に深謝したい。

文 献

- (1) J. H. Thomas, III and S. P. Sharma: J. Vic. Sci., **13**(1976), 549.
- (2) H. Wohltjen, A. Snow and D. Ballantine: TRANS-DUCERS '85, IEEE, (1985), 66.
- (3) S. J. Martine, A. J. Ricco and N. R. Sorensen: Proc. Electrochem. Soc., (1987), 50.
- (4) N. R. Sorensen, A. J. Ricco and S. J. Martine: CORROSION '89, Paper 27, NACE, (1989).
- (5) A. J. Ricco and S. J. Martine: Proc. Electrochem. Soc., (1987), 711.
- (6) A. J. Ricco and S. J. Martine: Proc. Electrochem. Soc., (1987), 501.
- (7) 塩川祥子, 桑原正和, 森泉豊栄: 信学技報, US88-44, (1988), 13.