

(様式第5号)

## LIGA 微細加工で製作された機能的な素材特性を示す Ni 製マイクロフィラメントのフェルミ準位近傍の電子バンド状態および局所構造の研究

### The electronic band states close to the Fermi-level and the local structure around Ni ions for the functional Ni-microfilaments made by the LIGA micromachining.

日高昌則<sup>1,3</sup>、野上大史<sup>2</sup>、中島文弥<sup>2</sup>、常葉信生<sup>3</sup>、秋山博臣<sup>4</sup>、藤井弘也<sup>5</sup>  
M.Hidaka, H.Nogami, F.Nakashima, N.Tokiwa, H.Akiyama, H.Fujii

1;九州大学大学院工学研究院 機械工学部門 2;九州大学大学院工学研究院 システム生命科学府  
3;田口電機工業 技術課、4; 宮崎大学教育文化学部、5; 大分大学教育福祉科学部

1:Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University,  
2:Graduate School of System life Sciences, Kyushu University, 3:Technical Section, Taguchi  
Plating Industry, Co. Ltd, 4:Faculty of Education and Culture Graduate School of Education,  
Miyazaki University, 5:The Faculty of Education and Welfare Science Graduate School of  
Education, Oita University.

#### 1. 概要

LIGA 微細加工により製作されたNi製蛇行線マイクロフィラメントの内部抵抗は、“光”、“熱”および“指圧”の外部作用に敏感に感応することが明らかになった。これらの協同的な感応は、これらの外部作用に誘起される共通の物性特性が関与していることが推測される。この特異的な物性発現機構を研究するために、マイクロフィラメントから放出されるNi-K吸収端近傍の蛍光XAS(XANES、EXAFS)を測定した。特に、外部作用・指圧とXANES(pre-edge,main,intermediate)との相関により、Ni製マイクロフィラメントを構成しているマイクログレインのフェルミ準位近傍の電子密度状態、Niイオン周辺の局所構造特性を調べた。

#### (English)

We found that the inner resistance of Ni-meandered micro-filaments made by a LIGA micro-machining is more sensitive to applied actions of light, heat and/or force. To study a mechanism for these functional properties, the fluorescence XAS including XANES and EXAFS were measured near the Ni-K edge of the micro-filaments. Especially, the electronic density of states very close to the Fermi level of Ni and the local structures around Ni ions were investigated by the correlation between the applied force and the XANES in the pre-edge, main and intermediate regions.

#### 2. 背景と目的

現在、シンクロtron光からの高輝度X線や市販水銀灯からの高出力紫外線を使用して、LIGA 微細加工による各種マイクロパーツ製作の技術開発研究を行っている。本実験で使用するマイクロフィラメントは指圧センサー、すべり検出センサー、すべり変位検出センサーなどの素子用に開発されたものである。図1には、LIGA 微細加工により製作された2種類の矩形蛇行線型Ni製マイクロフィラメント(R-MF)が示されている。これらのR-MFは外寸;約5x5mmである。いずれのフィラメントも厚さは約18 $\mu$ mで、それぞれの線幅は約30 $\mu$ m(左側)と約50 $\mu$ m(右側)である。本研究で使用する改造ひずみ感応装置では、これらのマイクロフィラメントの内部抵抗・変化量 $\Delta R$ を高精度に測定する。最近の研究により、このマイクロフィラメントは、外部作用(光、熱、指圧)に鋭敏な感応を示すことが明らかになった。

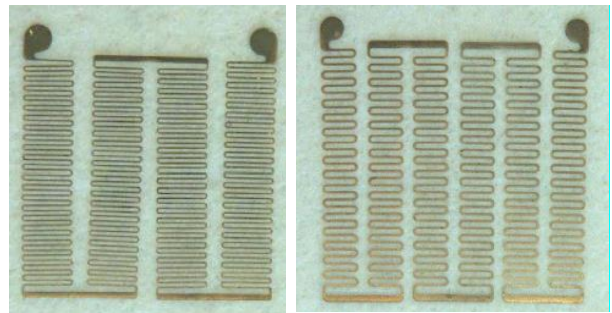


図 1

現在、九州大学院工学研究院・機械工学部門の澤田廉士 教授と田口電機工業との共同技術開発で、LIGA 微細加工で製作されたマイクロフィラメント素子の実用化を目指している。特に、この開発研究では、

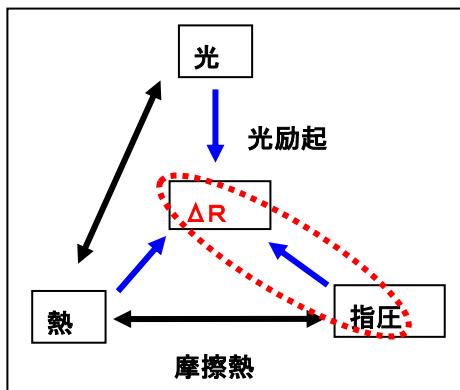


図 2

指圧センサー、すべり検出センサー、すべり変位検出センサーなどのマイクロシステムの試作研究を実施している。基本的には、マイクロフィラメントの内部抵抗・変化量  $\Delta R$  と外部作用との相関を高精度にモニターすることによる。これまでの一連の研究成果により、LIGA の電気めっき工程で製作されたNi製マイクロフィラメントの内部抵抗は、外部作用として“光”、“熱”および“指圧”に極めて敏感に感応することが確認された。このような相関関係を図化したのが図2である。前述した様に、この複合的な物性特性は、局在 Ni イオンの最外殻電子軌道により協同的に形成される電子バンド状態に依存する事が推測される。前回の実験結果からは、定性的ではあるが、これらの相関が明らかになった。本実験では、赤線で示された  $\Delta R$  と指圧との相関を調べる。

最近、光励起、熱励起の外部作用を抑制して、指圧のみの効果を調べる改造ひずみ感応装置系を開発した。本研究ではこの装置系を使用するので、マイクロフィラメントが示す機能的な素材特性の発現機構に関する新しい電子的、局所構造的な情報が得られる。今日の国内外で実施されているマイクロマシニングの技術開発研究では、半導体製造で利用されている浅刻リソグラフィ技法を応用した MEMS と深刻リソグラフィ技法を応用した LIGA との微細加工が個別に推進されている。しかし、これら2つの技法を併用する新しいマイクロシステムの実用化は、極めて斬新的で機能的なセンサーの創生をもたらす。今回のマイクロフィラメント素子の技術開発はこの延長上に位置づけされる。特に、澤田研究室は MEMS を基礎としたバイオ・メディカル装置の実用化研究を実施しているので、本研究は MEMS-LIGA による新しいマイクロシステムの創生に継承される。

図3には、2015年にBL-15ビームラインで行った実験から得られたマイクロフィラメント素子(R-MF)のXASスペクトルが示されている。この実験では、R-MFは市販の直進式マイクロゴニオヘッドにより手で指圧・外部作用が印加された。この図表示の“D”はマイクロゴニオヘッドの移動距離を表しているが、 $D=5\text{mm}$ で約0.6 Nの指圧に相応している。一般に、XASスペクトルにおけるmain-XANESはX線吸収端  $E_0$  ( $= 0 \text{ eV}$ ) から約30 eVの領域である。この実験での解析では、Ni製マイクロフィラメントの $E_0$ は約8330 eV であるので、main-XANES領域は $E_0 < E < 8360 \text{ eV}$ に相応する。このmain-XANESは、フェルミ準位・ $E_F$  ( $\sim E_0$ ) 近傍における伝導帯最低部の電子密度状態の情報を与える。従って、図3は、本研究で製作したNi製マイクロフィラメントの $E_0$ 近傍の電子密度状態が指圧の外部作用に対して非可逆過程であることを示唆した。

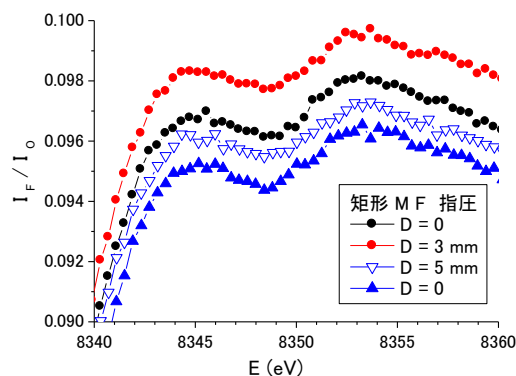


図 3

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

#### [試料]

実験に使用したNi製マイクロフィラメント(図1左側)は、田口電機工業でLIGAプロセスを経てNiメッキにより製作された。このマイクロフィラメントの内部抵抗は約70  $\Omega$ であった。マイクロフィラメント両端子に細い銅製リード線が接続された後、マイクロフィラメントはセンサー基板ホルダーのリン青銅薄板に接着固定されて、本実験で使用するマイクロフィラメント素子が作製された。なお、走査電顕によるSEM撮像は、このマイクロフィラメントが約1~2  $\mu\text{m}$ サイズのNi製マイクログレインの集合体から形成されていることを明らかにした。

#### [実験方法]

Ni製マイクロフィラメントの電気的特性と外部作用・指圧との特異的な感応相関性(図2)を調べるために、BL-15ビームライン実験エリアに設置されている大型X線ゴニオステージ上(図4右側)に自作の専用試料ステージを仮設した。図4左側には、本実験で使用した装置系の概念図が示されている。マイクロフィラメント素子から放出されるNi-K吸収端近傍の蛍光XASは、広面積の受X線窓をもつ2次元X線検出器・ライトル検出器で計測された。シンクロトロン光加速器軌道を周回している電子バンチの電流値は逐次減衰するので、高輝度X線の輝度も減衰する。従って、試料への入射X線フォトン( $I_0$ )と試料からの蛍光X線フォトン( $I_F$ )の測定は各測定エネルギー値において同期化されて、 $I_F$ は $I_0$ で規格化された。本実験でのXASスペクトルの測定エネルギー領域はNi-K吸収端(8330 eV)近傍の8280~8480 eV、測定エネルギー間隔 $\Delta E$ は0.4 eVであった。また、各エネルギー値での測定時間は2秒で、各XASスペクトルの測定時間は22分であった。

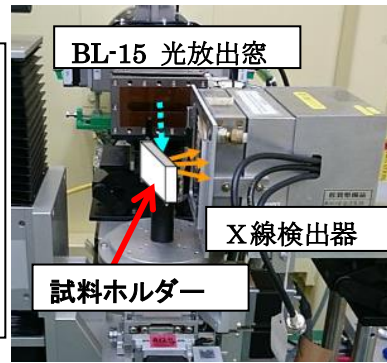
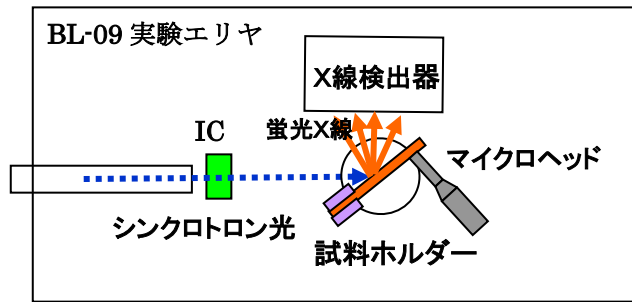


図 4

本実験では、Ni製マイクロフィラメントに指圧を印加する自作の専用試料ステージが使用された。このステージには市販のフォースゲージが搭載されて、R-MFはリン青銅薄板上(厚さ0.3mm)に接着固定された。

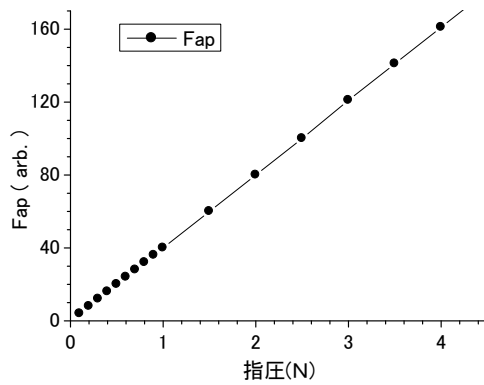


図 5

図4左側に示されている様に、このリン基板の背面に設置された小型直進式マイクロメータヘッド(マイクロヘッド)の送りをパソコンで自動制御して、外部作用・指圧がR-MFに印加された。図5には、フォースゲージの指圧値(newton; N)とパソコンでの指圧値・Fap (arbitrary unit; arb.uin)との相関を表している。従って、本実験のデータ解析では、指圧値はこの“Fap”で表示する。また、R-MFの内部抵抗変化量 $\Delta R$ は、ブリッジ回路式の高精度な計測機能をもつ自作の改造ひずみ感応装置で測定された。このマイクロヘッドを直進移動させる小型パルスモータ駆動による指圧印加、 $\Delta R$ およびFapの測定は同期化された。本実験では、R-MFに印加した指圧は、0.0N~2.5N領域であった。

### 【解析方法】

本実験では、R-MF から放出された蛍光XAS (XANES、EXAFS)は広面積のX線窓をもつ2次元X線検出器(図4右側)で計測されたので、測定スペクトルのスムージング解析は必要なかった。また、R-MFのNi-K吸収端 $E_0$ は、測定されたXANESの pre-edge 領域と main 領域間でスペクトルの変曲点で決めた。本実験では、 $E_0 = 8330$  eVであった。

### 4. 実験結果と考察

図6は、R-MF に印加された指圧が 0.0N (●)、1.0N (●)、1.5N (▽)および 2.0N (▲)とステップ状に増加されて測定された XAS スペクトルを示している。前述したように、高輝度X線の輝度は測定時間と共に減衰するので、各エネルギー値の $I_F$ は各々の $I_0$ で規格化されている。また、これらの指圧下での測定は逐次に継続して行われた。この図で、(a)は pre-edge XANES と main-XANES 領域、(b)は main-XANES 領域である。ただし、図6では、図表示の簡素化のために、各データは連続的に一部削除されている。例えば、図6(a)は、0.0N では1点、1.0N では2点、1.5N では3点、2.0N では3点を連続的に間引して表示している。

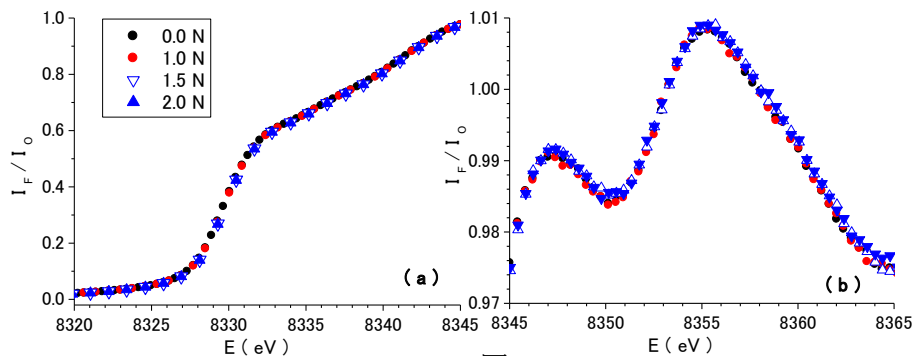


図 6



図7は、R-MF に印加された指圧が 2.5N (●)、2.0N (●)、1.5N (▽)および 1.0N (▲)とステップ状に減少されて測定された XAS スペクトルを示している。前述したように、各エネルギー値の $I_F$ は各々の $I_0$ で規格化されている。この図で、(a)は pre-edge XANES と main-XANES 領域、(b)は main-XANES 領域である。ただし、図7でも、図表示の簡素化のために、各データは連続的に一部削除されている。

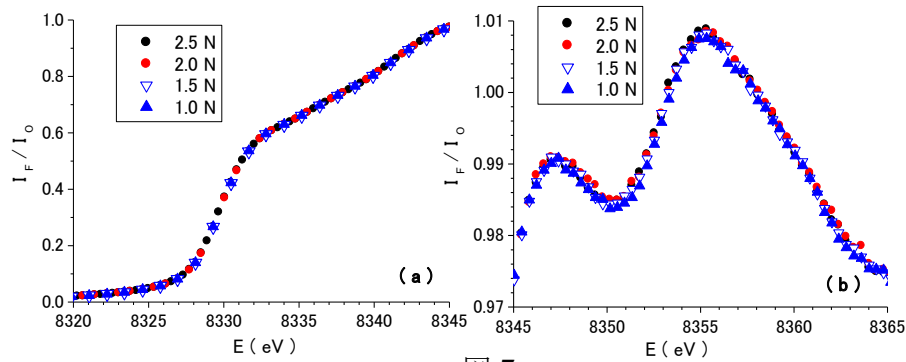


図 7

従って、図6と7は、R-MF の main-XANES が外部作用・指圧にほとんど感応していないことを示唆する。これらの実験結果は、指圧に対して非可逆過程であることを示した 2015 年の実験結果 (図3)と異なる。この相違を調べるために、本実験で使用したフォースゲージを搭載した専用試料ステージと改造はずみ感応装置の測定系を再チェックした。図8には、XAS スペクトル測定中に、同時に測定された R-MF の内部抵抗変化量 $\Delta R$ と指圧 $F_{ap}$ との時間依存性が示されている。横軸は時間経過を表している。指圧の印加は、(a)が増加、(b)が減少である。本実験では、 $\Delta R$ と $F_{ap}$ は1秒毎に測定された。しかし、図表示を簡素化するために、図8の測定データは 20 秒毎のみが表示されている。フォースゲージを搭載した自作の専用試料ステージは、マイクロフィラメント素子に指圧を印加していないことが明らかになった。BL-15 ビームライン実験エリアに設置されている大型X線ゴニオステージ上(図4右側)に自作の専用試料ステージを仮設して実験を行ったが、この試料ステージの設置ミスが推測される。

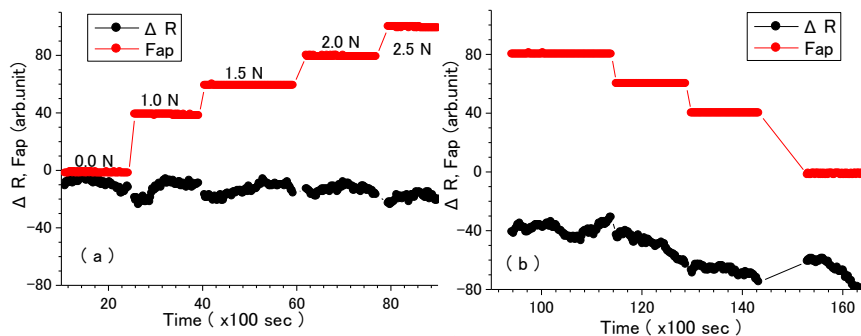


図 8

図8(a)、(b)の $\Delta R$ 時間依存性は、①各 XAS スペクトル測定中の不安定性、②指圧の逐次的な上昇・降下において緩やかに減少している。この緩和現象は他の原因から誘起されている事が考えられた。本研究で対象としているNi製マイクロフィラメントの内部抵抗は、外部作用として“光”、“熱”および“指圧”に極めて敏感に感応することが確認された(図2)。しかし、本実験では、R-MF は熱浴量の大きなリン青銅薄板に接着固定されていて、実験エリアは XAS スペクトル測定中には消灯されている。しかし、図8の $\Delta R$ の緩やかな時間変化は、微弱な“光”・外部作用が関与していたことが推測される。実験エリアの室内は消灯されても、室内に設置されている各種装置の電源や表示灯および室外からの微弱光がNi製マイクロフィラメント素子を照射している可能性は推測された。この推測を検証するために、佐賀 LS BL-15ビームライン実験エリアでの XAS 実験後、九州大学・澤田研究室の実験室において $\Delta R$ と $F_{ap}$ の相関を調べる実験を行った。ただし、この実験室の室内灯は点灯されてい

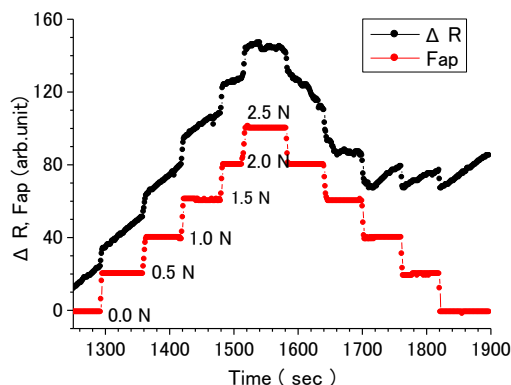


図 9

て、室内への出入りは自由であった。この検証実験では、BL-15 実験エリアで使用した同一の専用試料ステージに XAS 測定をおこなった R-MF を設置した後、手動でマイクロヘッドを操作してこの R-MF に増加およ

び減少のステップ状指圧を印加して $\Delta R$ を測定した。この実験結果が図9に示されている。 $\Delta R$ と $F_{ap}$ は1秒毎に同期化して測定された。図9から、指圧値がステップ状に変化するとき、R-MFの $\Delta R$ もステップ状に変化していることが確認された。しかし、指圧値が固定されても、 $\Delta R$ は特異的な時間依存性を示した。この事象は、室内灯や人の移動にともなう室内での微弱光の変化がR-MFに影響を与えていることを示唆した。従って、実験で使用したマイクロフィラメント素子・R-MFを調べた結果、このマイクロフィラメントは、黒色スプレーによる光遮断コートがされていないことが判明した。一方、図3の実験に使用したNi製マイクロフィラメントには、黒色スプレーによる光遮断コートがされていた。

## 5. 今後の課題

本研究の主目的は、LIGA-Ni製マイクロフィラメントの内部抵抗と外部作用(光励起、熱励起、指圧)との特異的な感応相関の究明であった。特に、本実験では、指圧感応とマイクロフィラメントを形成しているNiマイクログレイン粒子集合体をもつナノ・マイクロスケールの局所構造的、電子的特性との相関を調べた。しかし、今回の実験結果は、フォースゲージを搭載した自作の専用試料ステージの改造およびマイクロフィラメント素子の改良を示唆した。また、現有の改造ひずみ感応装置にはブリッジ回路式の高精度な計測機能が装備されているが、使用されているアンプ系の安定性を更に向上するための改造を行いたい。この様な測定系の改良、改造を行った後に、再実験を実施したい。

## 6. 参考文献 該当なし

## 7. 論文発表

- (1)シンクロトロン光・高輝度X線を利用する深刻X線リソグラフィによる LIGA 微細精密めっき加工の技術開発. 日高昌則、常葉 信生、河崎 将市、田口英信、九州シンクロトロン光研究センター、2009-2010 年報、P35-38
- (2)Development of the new sensor-elements being a metallic micro-filament. The elements sensitively respond to the applied actions of light, heat and/or pressure. The micro-filaments were made by a LIGA micro-machining (I). T.Takeshita, M.Hidaka, R.Takeuchi, H.Nogami, N.Tokiwa, S.Kawasaki, R.Sawada, H.Taguchi, 12, Bio4Apps2015.
- (3)Correlation between the characteristic material properties and the electronic density of band-states & localized microstructure for Ni ions of the micro-filaments made by the LIGA micro-machining (II) M.Hidaka, T.Takeshita, H.Nogami, N.Tokiwa, S.Kawasaki, H.Akiyama, H.Fujii, R.Sawada, H.Taguchi, 12, Bio4Apps2015.

## 8. キーワード

多重蛇行線マイクロフィラメント、LIGA 微細加工、電子密度状態 (DOS)

## 9. 研究成果公開について

研究成果公報の原稿提出 (提出時期: 2019 年 3 月)