

(様式第5号)

LIGA 技法で製作された Ni 製マイクロフィラメントの機能的な物性と

Ni-フェルミ準位近傍の電子バンド状態および局所構造との相関

Correlation among the functional material properties, the electronic band states

close to the Fermi-level and the local structure of Ni elements

for the Ni-microfilaments made by a LIGA method.

日高昌則^{1,3}、野上大史²、小林 和矢³、田口 和樹³

M.Hidaka, H.Nogami, K.Kobayashi, K.Taguchi

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、

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.

1. 概要

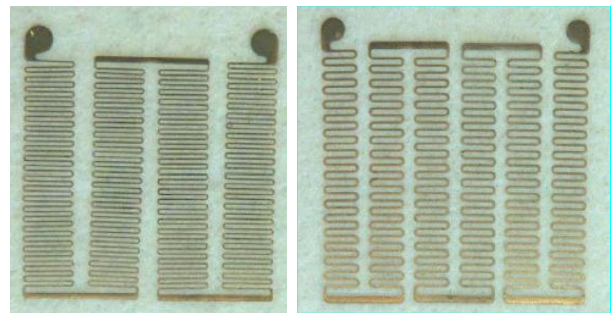
(光、磁界、熱)の単独的、複合的な作用下で、LIGA 微細加工により製作された Ni 製マイクロフィラメント素子の Ni-K 吸収端近傍の蛍光 XAS (XANES、partial EXAFS) は、この素子の内部抵抗・変化量 ΔR と同期化して測定された。 ΔR は (光、磁界、熱) 外部作用に敏感に感応した。しかし、XAS は、光単独作用、(光、磁界) 複合作用のみ敏感に感応した。Ni 製マイクロフィラメント素子の特異的な物性・素材特性は、マイクロフィラメント素子を形成しているマイクログレイン (約 0.5~1.5 μm サイズ) のフェルミ準位近傍での電子密度状態および Ni イオン周辺のマイクロ局所構造に関係する。

(English)

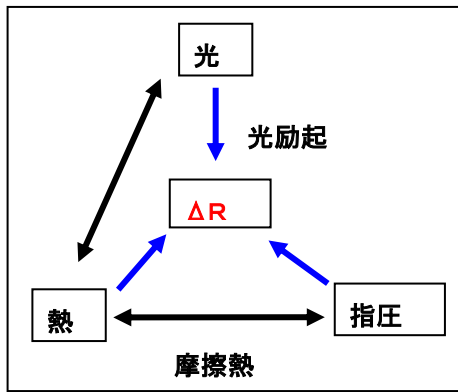
The fluorescence XAS including XANES and partial EXAFS near the Ni-K edge of the Ni-meandered micro-filaments made by a LIGA micro-machining was measured synchronously with the variation of the inner resistance ΔR under the applied actions of light, heat, magnetic field. The ΔR was sensitive to all of these actions, while the XAS was sensitive only to light and (light, magnetic field). The peculiar physical and material properties of the micro-filaments may be related to the electronic density of states very close to the Fermi level of Ni and the local structures around Ni ions, where the micro-filaments were made with the Ni micro-grains having a size of about 0.5 to 1.5 μm .

2. 背景と目的

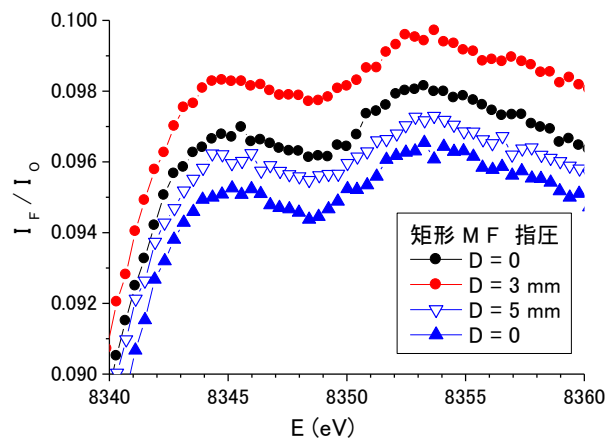
現在、シンクロトン光からの高輝度 X 線や市販水銀灯からの高出力紫外線を使用して、LIGA 微細加工による各種マイクロパーツ製作の技術開発研究を行っている。本実験で使用するマイクロフィラメント (MF) は、指圧センサー、すべり検出センサー、すべり変位検出センサーなどの素子用に開発されたものである。右図には、LIGA 微細加工により製作された 2 種類の矩形蛇行線型の Ni 製マイクロフィラメント (R-MF) が示されている。これらの R-MF は外寸; 約 5 x 5mm である。いずれの R-MF も厚さは約 18 μm で、それぞれの線幅は約 30 μm (左側) と約 50 μm (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



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R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。左図はこれらの相関関係を図化している。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が協同的に形成する電子バンド状態に依存する。この特異的な物性発現機構を研究するために、2015年にBL15ビームラインで、R-MFから放出されるNi-K吸収端近傍の蛍光X線吸収スペクトルXAS (XANES、partial 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(DOS)、Niイオン周辺の局所構造特性を調べた。



右図は、BL-15ビームラインで行った実験から得られたNi製マイクロフィラメント素子(R-MF)のXASスペクトルを示す。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動で外部作用・指圧が印加された。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=5mmで約0.6Nの指圧に対応している。一般に、XASにおけるmain-XANESは、X線吸収端 E_0 (=0 eV)から約30 eVの領域である。実験解析では、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 $E_0 < E < 8360$ eVに相当する。main-XANESは、フェルミ準位 $\cdot E_F$ ($\sim E_0$)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、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は、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。ただし、この実験で使用したマイクロゴニオヘッドによる簡易的な指圧印加装置の改造も、検討課題になった。



3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

3-1. 試料

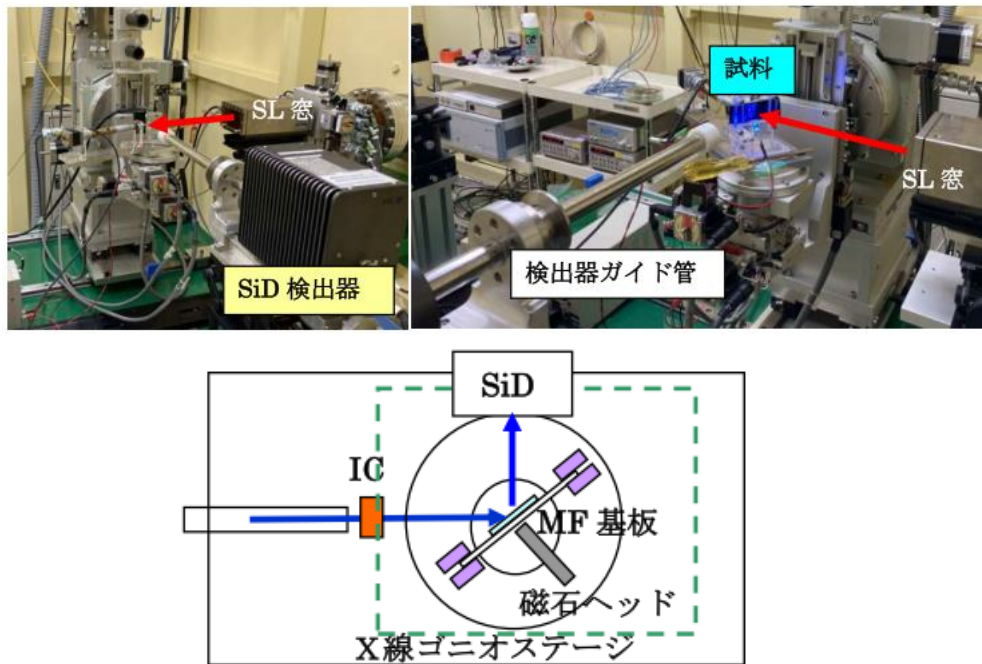
(2. 背景と目的)の項で示された写真のNi製マイクロフィラメント素子(R-MF)は、田口電機工業で技術開発されているLIGA微細加工で作製された。このマイクロフィラメントの内部抵抗Rは約70Ωであった。走査電顕によるSEM撮像は、このR-MFは約0.5~1.5μmサイズのNi製塊・マイクログレインの集合体から形成されていることを明らかにした。

3-2. 実験方法

本実験では、R-MFのNi-K吸収端近傍におけるXAS (XANES、partial EXAFS)と外部作用(光、熱、磁界)による内部抵抗・変化量(ΔR)との相関を調べる。従って、本実験では、1. 青色LEDによる光外部作用、2. (磁界-光)複合外部作用、3. (磁界-熱)複合外部作用、4. ペルチエ素子による熱外部作用を印加して、XASとΔRとの同時計測を行う。また、R-MFの E_0 (約8331 eV)近傍の $8280 \text{ eV} \leq E \leq 8480 \text{ eV}$ で観測されるpre-edge XANES、main XANES、intermediate XANESおよびpartial EXAFSの十分な輝度のX線フォトン数を測定する。ただし、これらのエネルギー領域での各エネルギー値で測定されるX線フォトン数は、入射X線と蛍光X線の計測値で規格化された。XANESはフェルミ準位(E_F)近傍の電子バンド状態および局所マイクロ構造の情報を与えるので、本測定エネルギー領域では、エネルギーステップ幅(ΔE)は1.0eV、各エネルギー値(E_i)での計測時間は4秒で行なった。BL15での実験エリアでの高輝度X線のビームサイズは、水平方向(電子軌道面)では4mm、垂直方向では1mmである。

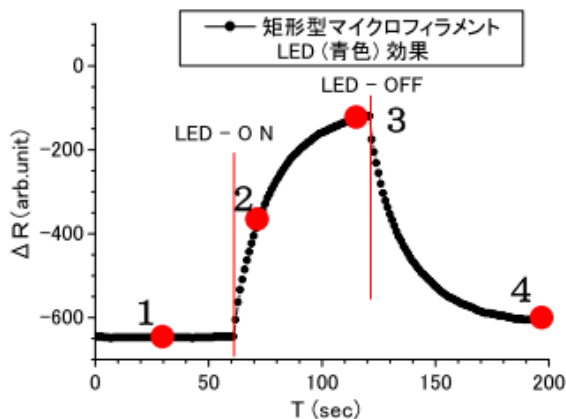
BL15ビームラインの実験エリアに設置されている大型X線ゴニオステージ上に、自作の専用試料ステージを仮設した。下図・上段は、ゴニオステージ中央部のR-MF基板ホルダー(試料)、高輝度X線の照射窓(SL窓)、試料からの微弱な蛍光X線を計測するX線フォトン検出器(SiD検出器)を示す。このSiD検出器の前窓と試料との間には、細いパイプ状の検出器ガイド管が設置されている。

加速器の周回軌道から放出されるシンクロトロン光・高輝度X線の輝度は、時間経過によって逐次減衰する。下図・下段に示されている様に、この減衰効果のために、半導体検出器・シリコンドリフト検出器 (SiD) で計測される各エネルギー値の蛍光X線 (I) は、モニター検出器・イオンチャンバー (IC) で計測される高輝度X線 (I₀) で規格化 (I / I₀) された。また、本実験では、XASの計測中は、常時、実験エリアに仮設するひずみ感応検出装置によるR-MF内部抵抗の変化量 ΔR (1秒間隔) でモニターする。



3-2-1. 青色LEDによる光外部作用

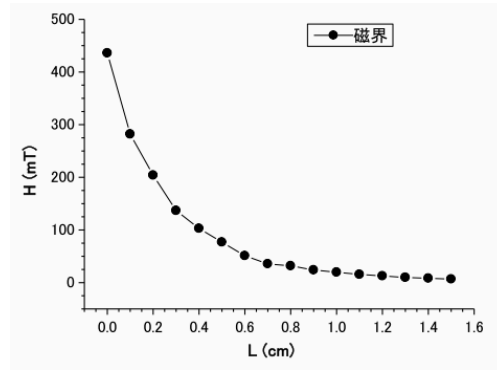
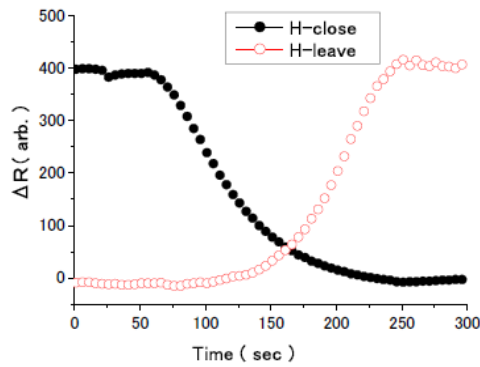
上図・下段は、BL15のX線ゴニオステージに仮設される磁界印加ステージおよび光外部作用を印加する装置の概容を示す。磁界印加ステージには、アクリル製試料ホルダーが設置されている。R-MFは、このホルダーの中央部にセットされたカプトンフォイル (MF基板) 上に固定される。R-MFから放出される蛍光X線の輝度を増すために、MF基板は入射X線に対して約45度に傾斜してセットする。



また、光外部作用は小型青色LED (波長; 470nm、最大出力; 150mW) を使用するが、MF基板のX線入射側からR-MFを照射する。この実験では、XASは、光外部作用なし、光外部作用ありでの測定を継続して行う。左図は、青色LEDがR-MFに印加された時に測定された ΔR の時間依存 (計測; 1秒間隔) を示す。本実験では、青色LEDの印加出力を制御して、図中の1、2、3、4位置の平衡状態でのXASを測定する。

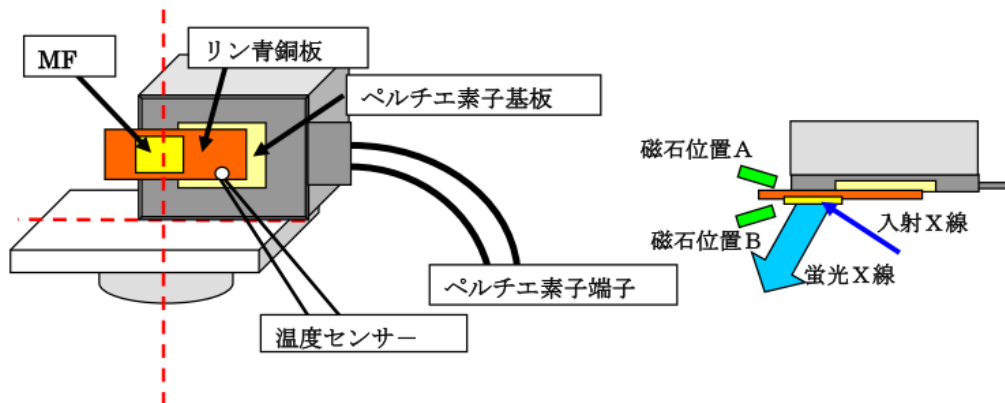
3-2-2. (磁界-光) 複合外部作用

本実験では、磁界の単独印加と (磁界-光) 複合印加でのXAS スペクトル計測を行う。本実験装置の概容で示されたように、R-MFに磁界を印加する小磁石は、MF基板の後方側にセットされる。R-MFに印加する磁界の大きさは、磁界印加ステージのマイクロメーター・ヘッド先端に固定された小磁石 (最大値; 400mT) とR-MFとの相対距離で決める。下図・左側は、青色LEDによる光外部作用の平衡状態 (ΔR = 約400) での磁界依存を示す。相対距離での磁界の大きさは、小型の磁気計測装置で測定された。この図は、小磁石ヘッドがR-MFに接近しているときの ΔR 変化 (黒色円)、R-MFから離れているときの ΔR 変化 (赤色円) を示す。従って、本実験ではこの曲線特性を参考にして、R-MFに印加する磁界の大きさは、マイクロメーター・ヘッドに固定された小磁石 (最大値; 約450mT) の先端部とR-MFのそれぞれの相対距離で測定された (磁界-相対距離) 曲線で決められた (下図・右側)。

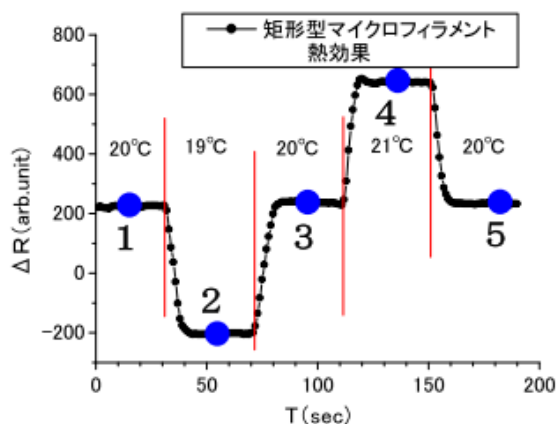


3-2-3. (磁界-熱) 複合外部作用

本実験では、3-2-1、3-2-2の実験に使用した磁界印加ステージを利用するが、試料ホルダーおよびMF基板は変更される。下図・左側は実験装置の概容を示す。特に、熱を印加する機器は、自動温度制御ができる小型ペルチエ素子装置を使用する。実験での温度範囲は、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ である。磁界印加ステージに設置された試料ホルダーは、(磁界-熱)印加用の試料ホルダー(H-Tホルダー)と交換される。ペルチエ素子機器部の外形サイズは $2.5 \times 5 \times 5 \text{ cm}$ であり、セラミックス製ペルチエ素子(表面サイズ; $3 \times 3 \text{ cm}$)は、Al製空冷部上に設置されている。ただし、BL15実験エリアでの発生する微弱光(各種機器類からの放出 etc.)の光影響を軽減するために、本実験で使用するR-MFは黒色スプレー(材質; 有機化合物、ワックス etc.)で薄くコートされている。このスプレーは磁界には反応しない。ただし、本実験で設置される測定機器系の配置を考慮して、R-MFに磁界を印加する小磁石系の位置は、適切な場所を選択できる(下図・右側)。



上図に示されているように、H-Tホルダーのペルチエ素子上には、リン青銅薄板が設置されている。



R-MFはこの薄板に固定される。H-Tホルダーは、入射X線に対して自由に傾斜角度が選択できるように製作されている。本実験では、小磁石はBでセットされた。また、BL15の入射ビームサイズは縦方向に1mmであるので、小磁石はR-MF近傍で入射ビーム位置からoff-setできる。左図は、室温(約 20°C)で、ペルチエ素子上に固定されたR-MFの ΔR 時間依存(計測; 1秒間隔)を示す。 ΔR は、平衡状態(約200)から熱外部作用の温度変化($\pm 1^{\circ}\text{C}$)により約 ± 400 変化する。

3-2-4. ペルチエ素子による熱外部作用

本実験では、実験3の磁界印加ステージおよびH-Tホルダーを継続して使用する。XASスペクトルは、ペルチエ素子の基板温度を逐次変化して測定を行う。熱外部作用の印加する温度範囲は 25°C

±2°Cである。ただし、磁界を印加する小磁石は除かれる。XASは、上図中の1、2、3、4、5のような平衡状態で測定される。

4. 実験結果と考察

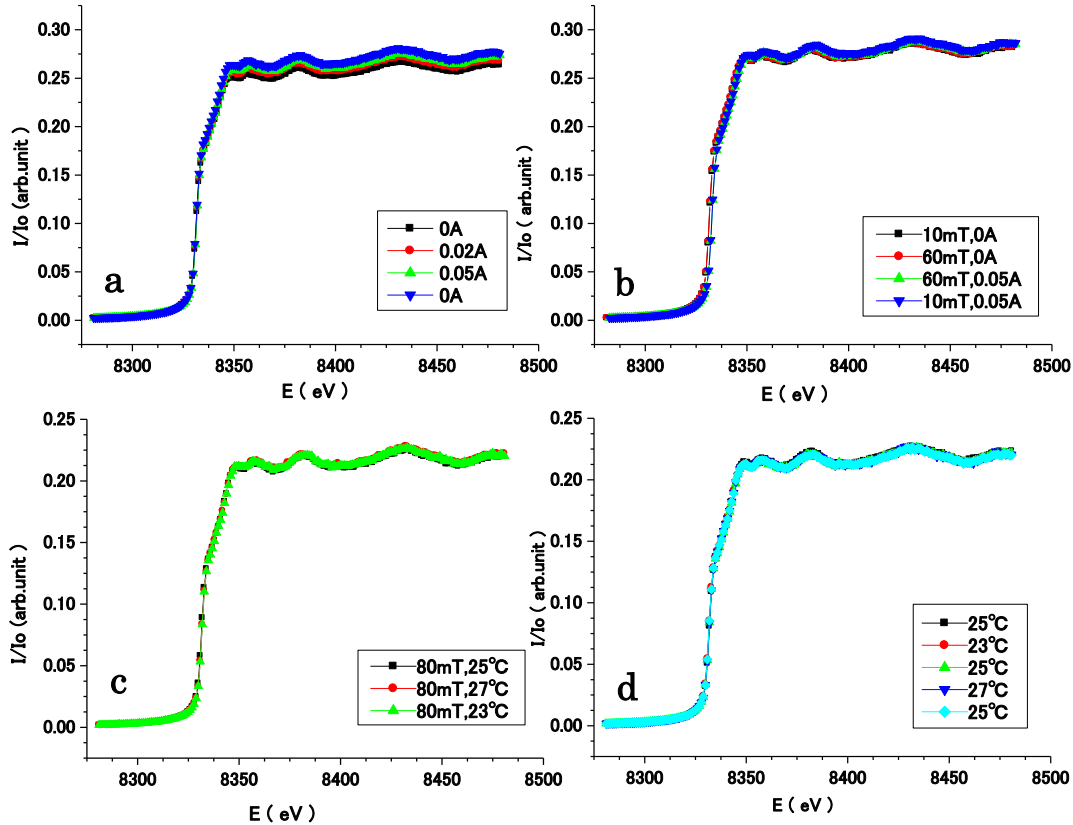
下図には、本実験で測定した (a) 青色 LED による光外部作用、(b) (磁界-光) 複合外部作用、(c) (磁界-熱) 複合外部作用、(d) ペルチエ素子による熱外部作用で測定された R-MF の Ni-K 吸収端近傍における XAS (XANES、partial EXAFS) が示されている。それぞれの測定は、①から外部作用 (光、磁界、熱) の印加条件を変えながら逐次に行なわれた。ただし、使用する表示は、青色 LED ; BL、磁界 ; H、ペルチエ素子の温度 ; PT とする。

(a) ; 室温で、BL = ①0A、②0.02A、③0.05A、④0A

(b) ; 室温で、(H, BL) = ①(10mT, 0A)、②(60mT, 0A)、③(60mT, 0.05A)、④(10mT, 0.05A)

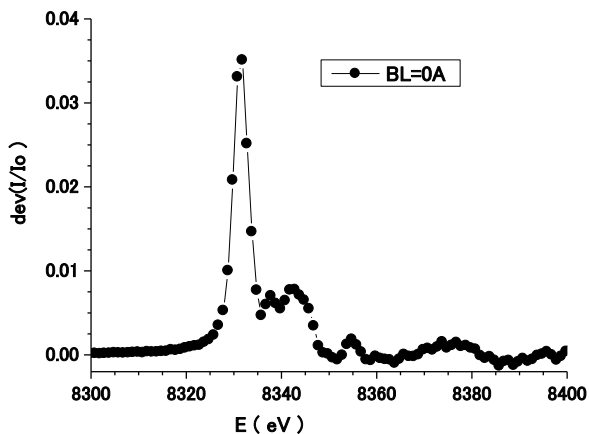
(c) ; 磁界=80mT で、PT = ①25°C、②27°C、③23°C

(d) ; PT = ①25°C、②23°C、③25°C、④27°C、⑤25°C

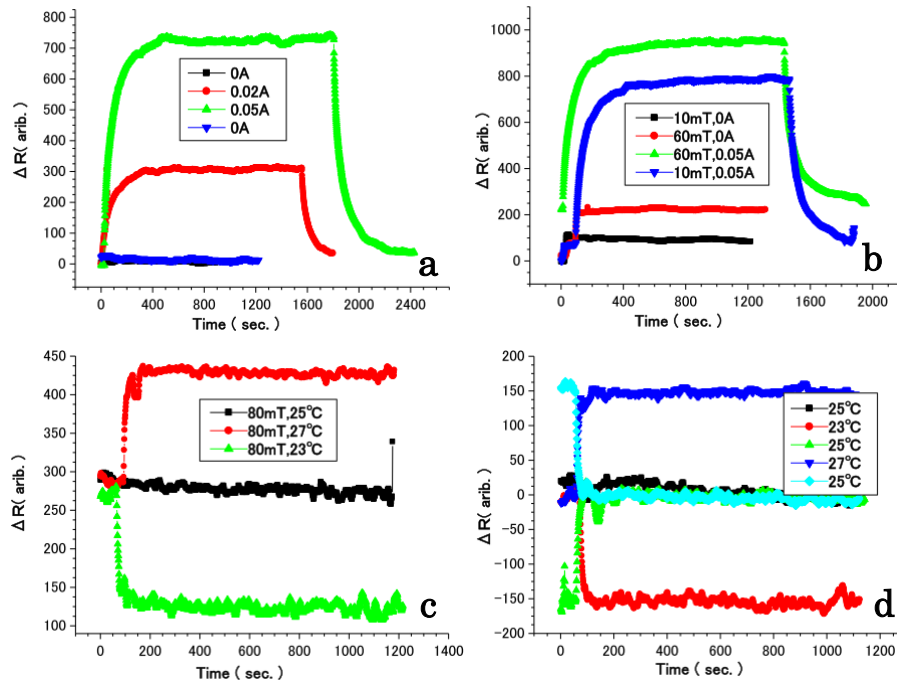


本研究では、R-MF の Ni-K 吸収端 (E_0) 近傍の $8280\text{eV} \leq E \leq 8480\text{eV}$ で観測される pre-edge XANES; P-XANES ($\sim -100\text{eV} < E < E_0$)、main XANES; M-XANES ($E_0 < E < \sim +30\text{eV}$)、intermediate

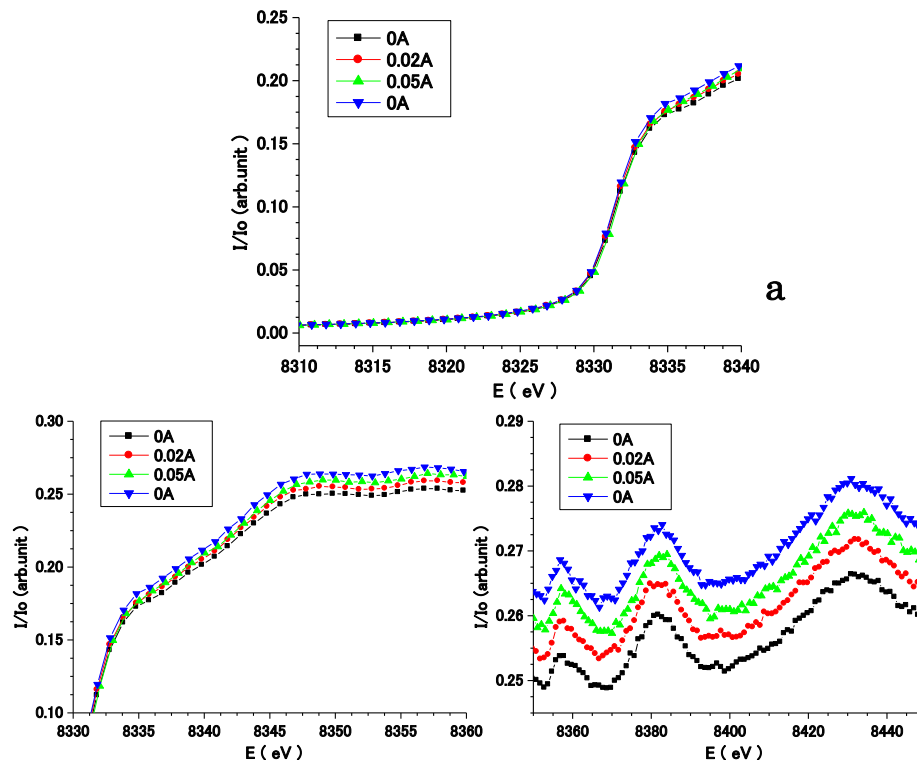
XANES; I-XANES ($\sim +30\text{eV} < E < \sim +80\text{eV}$) 領域での XAS 変調を調べた。なお、I-XANES は、部分的に partial EXAFS と重複している。P-XANES はフェルミ準位 $\cdot E_F$ ($\sim E_0$) 近傍の価電子帯最上部、M-XANES は E_F 近傍の伝導帯最低部の電子密度状態の情報を与える。I-XANES および partial EXAFS は、X線吸収イオンと周辺局在イオン間の結合距離および角度などのマイクロ構造に関する情報を与える。左図は、実験 (a) の青色 LED による光外部作用で得られた①BL=0A の XAS の微分曲線を示す。この曲線の P-XANES と M-XANES との変曲点から、Ni-K 吸収端 ; E_0 は 8331.81 eV であった。



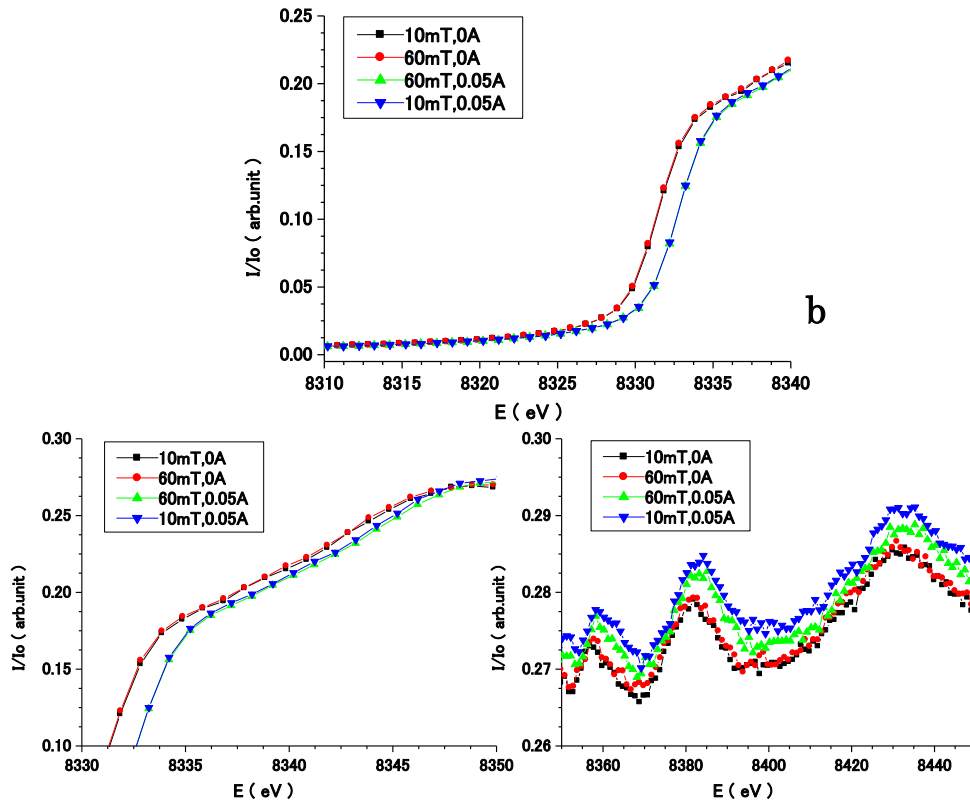
下図は、上図の実験 (a)、(b)、(c)、(d) のXAS測定中に計測された ΔR の時間依存性を示す。それぞれのXASスペクトルは、 ΔR 値がほぼ平衡状態に達してから計測された。それぞれのXASの計測時間は、960秒であった。ただし、XAS測定が終了しても、一部の実験では、 ΔR の時間依存性が調べられた。(光、磁界、熱) の単独および複合外部作用に対して、 ΔR は可逆的に鋭敏に感応している。



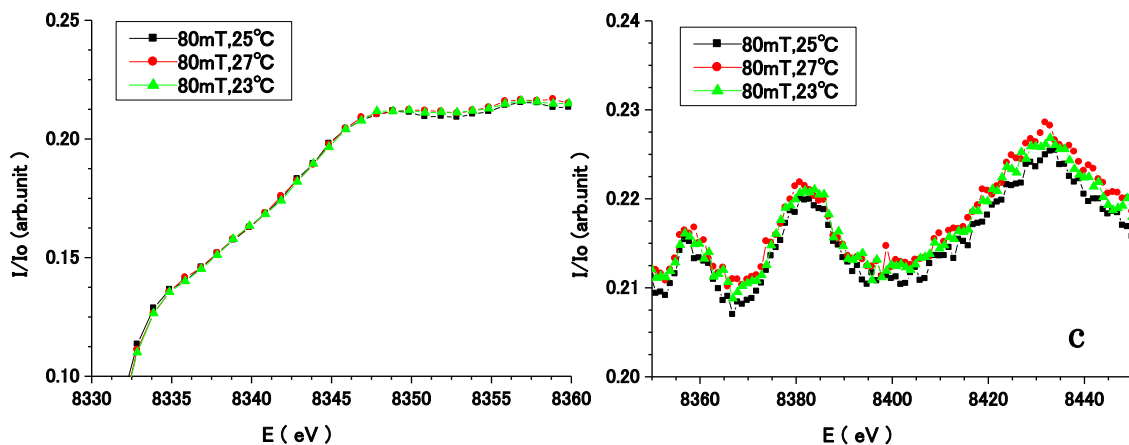
前述したXAS (a)、(b) では、P-XANES、M-XANES、I-XANES に僅かな変調が観測される。下図・上段には、XAS (a) の $8310\text{eV} \leq E \leq 8340\text{eV}$ 、下段・左側には $8330\text{eV} \leq E \leq 8360\text{eV}$ 、下段・右側には $8350\text{eV} \leq E \leq 8450\text{eV}$ 領域での青色LEDに対するXASが示されている。R-MFのM-XANESとI-XANESは、青色LEDの印加により非可逆的な光感応を示す。これらのXAS微分曲線により得られる E_0 は、①BL = 0A で 8331.81 eV 、②BL = 0.02A で 8331.82 eV 、③BL = 0.05A で 8332.04 eV 、④BL = 0A で 8331.84 eV となる。従って、青色LED・単独作用は、フェルミ準位 (E_F) 近傍を占める伝導帯最低部の電子密度状態およびX線吸収イオン周辺での非可逆的な局所的なマイクロ構造の変調を誘起する。



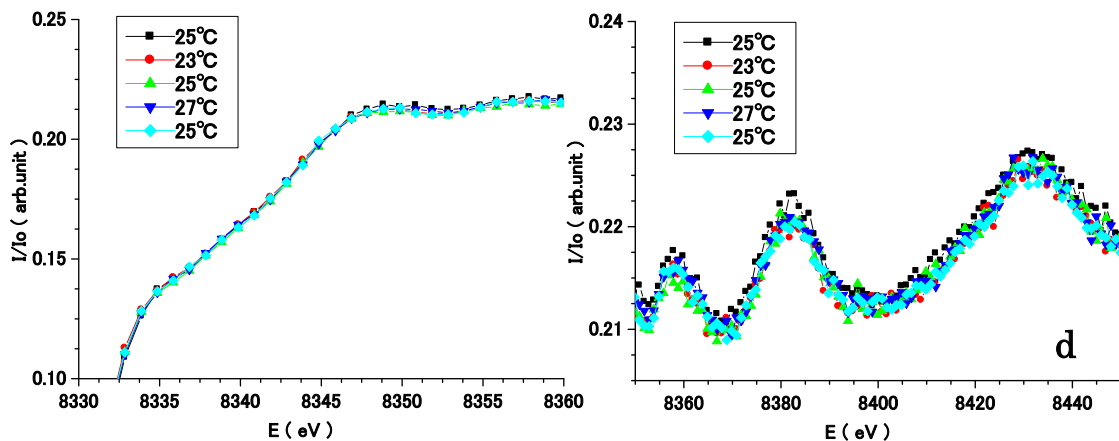
下図・上段には、XAS (b) の $8310\text{eV} \leq E \leq 8340\text{eV}$ 、下段・左側には $8330\text{eV} \leq E \leq 8350\text{eV}$ 、下段・右側には $8350\text{eV} \leq E \leq 8450\text{eV}$ 領域での外部作用 (磁界、光) に対する XAS が示されている。これらの XAS 微分曲線により得られる E_0 は、①(10mT, 0A)で 8331.85 eV 、②(60mT, 0A)で 8331.87 eV 、③(60mT, 0.05A)で 8333.22 eV 、④(10mT, 0.05A)で 8333.23 eV となる。磁界と光との複合作用により、 E_0 および I-XANES は非可逆的に僅かに変化している。従って、(磁界、光) 複合作用は、 E_0 の高エネルギー側へのシフト、フェルミ準位 (E_F) 近傍の伝導帯最低部の電子密度状態およびX線吸収イオン周辺での非可逆的な局所的なマイクロ構造の変調を誘起する。



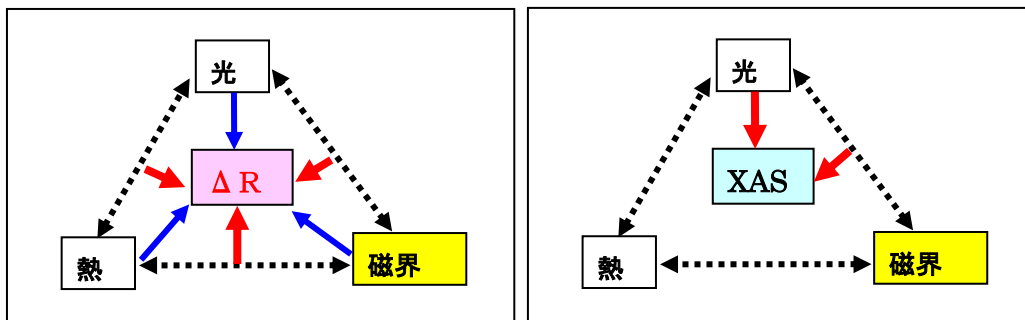
下図・左側には、XAS (c) の $8330\text{eV} \leq E \leq 8360\text{eV}$ 、右側には $8350\text{eV} \leq E \leq 8450\text{eV}$ 領域での外部作用 (磁界、熱) に対する XAS が示されている。これらの XAS 微分曲線により得られる E_0 は、①(80mT, 25°C)で 8331.87 eV 、②(80mT, 27°C)で 8331.87 eV 、③(80mT, 23°C)で 8331.87 eV となる。80mT の磁界下で、ペルチエ素子による熱； 25°C 、 27°C 、 23°C の複合作用は、XAS を変調していない。しかし、R-MF の内部抵抗の変化量 ΔR は、大きく変化している。従って、(磁界、熱) 複合作用では、フェルミ準位 (E_F) 近傍の伝導帯最低部の電子密度状態およびX線吸収イオン周辺での非可逆的な局所的なマイクロ構造は、ほとんど変化していない。



下図・左側には、XAS (d) の $8330\text{eV} \leq E \leq 8360\text{eV}$ 、右側には $8350\text{eV} \leq E \leq 8450\text{eV}$ 領域での熱外部作用に対する XAS が示されている。ペルチエ素子による熱； 25°C 、 23°C 、 25°C 、 27°C 、 25°C の合作用は、XAS を変調していない。R-MF の内部抵抗の変化量 ΔR は熱外部作用で大きく変化するが、フェルミ準位 (E_F) 近傍の伝導帯最低部の電子密度状態およびX線吸収イオン周辺での非可逆的な局所的なマイクロ構造はほとんど変化していない。



本実験から、Ni 製マイクロフィラメント素子 (R-MF) が示す Ni-K 吸収端近傍の XAS (XANES、partial EXAFS) スペクトルと内部抵抗の変化量 ΔR との同期化測定は、外部作用 (光、磁界、熱) の単独、複合作用とフェルミ準位 (E_F) 近傍の電子密度状態およびX線吸収イオン周辺での局所的なマイクロ構造との相関を明らかにした。下図左側は外部作用と ΔR との相関、右側は外部作用と XAS との相関を示す。図の青矢印は単独作用、赤印は複合作用を表す。XAS スペクトル変調は、光の単独作用と (光、磁界) の複合作用により誘起されている。従って、Ni 製マイクロフィラメント素子が示す特異的な物性・素材特性は、Ni 金属に含まれる 4s-伝導電子系と 3d-局在価電子系が関与していることが推測される。特に、後者の電子系に関する情報は、光外部作用と (光、磁界) 複合作用から得られる。(2. 背景と目的) の項で述べたが、R-MF の XAS 変調は、指圧外部作用でも確認された。従って、LIGA 技法で作製された Ni 製マイクロフィラメント素子はマイクログレイン (約 $0.5 \sim 1.5\mu\text{m}$ サイズ) の協同的な集合体で形成されているので、指圧外部作用はこれらのマイクロ構造に非可逆的な影響を与える。



5. 今後の課題

本研究の主目的は、LIGA 技法で作製された Ni 製マイクロフィラメント素子の Ni-K 吸収端近傍における XAS (XANES、partial EXAFS) と外部作用 (光、熱、磁界) との相関の調査であった。本実験から、この素子をもつ特異的な物性・素材特性は、この素子を形成している Ni 製マイクログレイン (約 $0.5 \sim 1.5\mu\text{m}$) から発現されている。

本実験では、R-MF の Ni-K 吸収端 (E_0) 近傍の pre-edge XANES、main XANES、intermediate XANES での XAS スペクトル変調を調べた。I-XANES は、部分的に partial EXAFS と重複している。pre-edge XANES はフェルミ準位 (E_F) 近傍の価電子帯最上部、main XANES はフェルミ準位 $\cdot E_F$ ($\sim E_0$) 近傍の伝導帯最低部の電子密度状態の情報を与える。I-XANES および partial EXAFS は、X線吸収イオンと周辺局在イオン間の結合距離および角度などのマイクロ構造に関する情報を与える。しかし、pre-edge XANES での蛍光X線光子数の計測値は極めて小さかった。下表は、XAS

(a) 青色 LED による光外部作用の実験①BL = 0A で得られた特定エネルギー値の pre-edge XANES および main XANES の I/I_0 を示す。

Ei (eV)	I / I ₀	XANES
8281.90	0.0023	pre-edge
8300.80	0.0042	pre-edge
8320.78	0.0113	pre-edge
8331.81	0.1121	E ₀
8347.79	0.2498	main

[実験方法]の項で述べたように、本実験で使用した SiD 検出器の前窓には、細いパイプ状の検出器ガイド管が設置されている。この検出器ガイド管は、試料から放出される蛍光 X 線フォトン の計測領域をかなり制限している。下記の参考文献には、韓国・ポハン加速器研究所に設置されている PLS・



シンクロトロン光研究施設で実施した 17 世紀から 19 世紀に有田・伊万里で製造された肥前色絵磁器の色絵釉・透明釉の物性・素材研究が記載されている。この実験では、これらの磁器の色絵釉および透明釉から放出された蛍光 X 線による XAS が高精度に測定されている。左図は、この実験で使用した簡易型の Si (Li) 型半導体検出器の概容を示す。この検出器は大きな X 線フォトン受光窓をもち、マグネット台座にセットされている。従って、試料表面近くに自由にセットして、試料からの微弱 X 線フォトンが収集できる。この様な小型 Si (Li) 型半導体検出器の利用が望まれる。

6. 参考文献

Structural and electronic properties of the porcelain-materials for the HIZEN colored porcelains mass-produced at Arita and Imari from 17th to 19th century in Japan. Reported in Kyushu-University, 2016-11.

Material and structural properties of the porcelain-materials for the HIZEN colored porcelains mass-produced at Arita and Imari from 17th to 19th century in Japan (I).

M.Hidaka, N.Murakami, K. Takeuchi, R.P.Wijesundera, L.S.R.Kumara, Jae-Young Choi, Yong Jun Park.

Local structures and electronic band-states of α -Fe₂O₃ included in the porcelain-materials for the HIZEN colored porcelains mass-produced at Arita and Imari from 17th to 19th century in Japan (II).

M.Hidaka, N.Murakami, K. Takeuchi, R.P.Wijesundera, L.S.R.Kumara, Nark Eon Sung.

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: 2021 年 5 月)