

論文内容要旨（和文）

2019 年度入学 大学院博士後期課程

機械システム工学専攻

氏名 小入羽 祐治



論文題目 MEMS技術を応用した試料キャリアによる観察および分析に関する研究

[1章 序論]

微小領域の分析および形態観察において、試料キャリア上での対象試料の調整および搭載は、S/N 比、分解能、検出下限、再現性等を左右する非常に重要なプロセスである。本論文では、従来の試料キャリアが持つ課題を克服し、これまで困難であった観察手法と分析手法の創出を目指して、微小電気機械システム (Micro Electro Mechanical System: MEMS) 技術を応用した表面の微細凹凸パターンおよび自立した薄膜窓構造の形成手法を応用した試料キャリアを開発した。さらに、開発した試料キャリアを用いて新規試料調整および新規試料搭載手法へ応用し、分析・観察手法の確立に取り組んだ。

[2章 MEMS 技術による微細凹凸構造形成法の蛍光 X 線分析への応用]

筆者らの全反射蛍光 X 線分析 (Total Reflection X-ray Fluorescence : TXRF) 用試料キャリアの先行研究を発展させ、微細凹凸構造化の応用として、MEMS 技術により形成したモールド基板の微細凹凸構造を高分子フィルム表面へ熱ナノインプリント転写する手法を開発した。さらに、適正な濡れ性を得る微細凹凸構造の条件を見出した。ナノインプリントフィルムを用いた試料前処理により不均一な析出を避けて薄く均一なミネラルの析出を実現した。また、従来法より試料量が μL オーダーと少ない量で高い試料調製再現性を有していることを実証した。さらに、ミネラルの含有量が少ない河川水認証物質、軟水系ミネラルウォーターに対して、ナノインプリントフィルムを用いた試料調製と薄膜 Fundamental parameter method (薄膜 FP 法) を応用した蛍光 X 線 (X-ray Fluorescence : XRF) 分析によって、認証値や誘導結合プラズマ発光分析法の分析値とも高い相関で定量分析できることを示した。

[3章 MEMS 技術による SiN 薄膜窓形成法の透過電子顕微鏡への応用]

MEMS 技術を用いた薄膜窓構造の応用として、高い機械的強度をもつ窒化ケイ素 (Silicone Nitride : SiN) 膜を用いた極薄で大面積の自立した窓部をもつ透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用の試料キャリア (SiN window chip) を作製し、作製課程での微粒子生成を抑制するなど、実用レベルに達するまで作製方法を改良した。

[4章 SiN 薄膜窓を備えた試料キャリアを用いた光学顕微鏡と透過電子顕微鏡による相関顕微鏡法への応用]

SiN window chip を TEM と光学顕微鏡による相関顕微鏡手法への応用を検討し、偏光顕微鏡 (Polarized optical microscope : POM) と TEM によるポリ乳酸の同一視野観察を試みた。まず、約 700 枚の TEM 像をつなぎ合わせて、POM と同等の視野を持つ広域 TEM 像を作成した。次に、両者の画像を重ね合わせ、TEM 用にミクロトームで作製した試料が、超薄切片作製時に変形した方向と変形量を算出でき、POM 像を用いて広域 TEM 像

を補正可能であることを見出した。POM 像と補正した広域 TEM 像を相関させ、前者による分子配向情報と後者による微細な形態の情報など、それぞれの手法の長所の組み合わせが可能であることを実証した。さらに、補正した広域 TEM 像から球晶を自動検出するために機械学習を応用し、目的とする領域内の球晶の数密度と空間充填率（相対結晶化度）を求める手法を確立した。

[5 章 SiN 薄膜窓を備えた試料キャリア表面への微細凹凸パターン形成の融合]

MEMS 技術により形成する SiN 薄膜窓をもつ試料キャリア形成手法と、表面の微細凹凸構造による濡れ性制御を融合し、超薄切片を自己整合により試料キャリアに搭載する手法に取り組んだ。作製した超薄切片補足キャリアには、微細凹凸構造化した (SU-8) 濡水部と微細 Si 酸化膜パターンの親水部を設け、超薄切片を含む液滴の乾燥過程の制御を試みた。あわせて、ウルトラミクロトームのナイフポートに展開した超薄切片を液滴ごと掬い、試料キャリアの親水部近傍に超薄切片を誘導できる超薄切片補足治具を作製した。超薄切片補足治具と超薄切片補足キャリアを組み合わせることで、精密な位置合わせには課題は残るが、超薄切片を試料キャリアの親水部へ一定範囲移動させて搭載できることができた。

[6 章 結論]

本論文の結果を以下に記す。

- ・適正な濡れ性が得られる微細凹凸構造を MEMS 技術により高分子フィルム表面へ転写する手法を開発し、ミネラルを均一に析出させる試料調整を実現し、薄膜 FP 法への応用により極微量成分の良好な定量分析を可能にした。
- ・MEMS 技術による薄膜の窓部をもつ微細構造形成手法を試料キャリアに応用し、大面積の SiN 薄膜窓をもつ試料キャリア (SiN window chip) を作製し、実用レベルまで作製方法を改良した。
- ・SiN window chip を TEM と POM による相関顕微鏡手法への応用を検討し、ポリ乳酸の結晶形態をマルチスケールで把握することに成功し、結晶化度を算出も実現した。
- ・SiN 薄膜窓をもつ試料キャリア形成手法と、表面の微細凹凸構造による濡れ性制御を融合し、超薄切片を自己整合により搭載可能とする超薄切片補足キャリアを開発し、超薄切片を試料キャリアの親水部に搭載する際に必要となる特性を明らかにした。

論文内容要旨（英文）

2019 年度入学 大学院博士後期課程

機械システム工学専攻

氏名 小入羽 祐治

印

論文題目

Research on observation and analysis using sample carriers with the application of MEMS technology.

This thesis describes the development of a sample carrier that utilizes micro-electro-mechanical system (MEMS) technology to form a micro-cell array structure and freestanding thin-film window structures in order to overcome the challenges of conventional sample carriers and to create novel observation and analysis methods that have been difficult to apply. The thesis also describes efforts to establish analytical and observational methods using the developed sample carriers, from new sample preparation and application to new sample loading methods.

This thesis is organized as follows. Chapter 1 describes background and research purpose. In Chapter 2, thin and uniform deposition of slight amount of minerals was achieved from wettability control by a micro-cell array structure formed on a polymer film by MEMS technology. Furthermore, the calculated mineral content values obtained from the X-ray fluorescence quantitative analysis were found to correlate with the certified values. Chapter 3 describes the fabrication of sample carriers with silicon nitride (SiN) thin film windows by applying the SiN thin film large window formation method in Si micro-chips to sample carriers using MEMS technology. In addition, the fabrication method was improved to a practical level by suppressing the formation of fine particles during the fabrication process. In Chapter 4, the application of a sample carrier equipped with a SiN thin film window to correlation microscopy techniques using transmission electron microscopy and polarized light microscopy was investigated. The advantages of each method, such as molecular orientation information and nanoscale morphological features, were successfully combined. Furthermore, machine learning was used to find a method to calculate the degree of crystallinity. In Chapter 5, new sample carrier was studied to combine the wettability control by the micro-cell array with the SiN thin film window technology. In addition, a jig to supplement ultra-thin sections was developed. By combining these two elements, it was found that ultrathin sections can be mounted on the hydrophilic part of the sample carrier by self-alignment. Chapter 6 discusses the conclusion of this thesis.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 4 年 8 月 1 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 峯田 貴

副査 村澤 剛

副査 山本 修

副査

副査

印

印

印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

| | | | |
|----------|------------------------------------|---------|-------------------------------------|
| 論文申請者 | 専攻・分野名 機械システム工学専攻 氏名 小入羽 祐治 | | |
| 論文題目 | MEMS 技術を応用した試料キャリアによる観察および分析に関する研究 | | |
| 学位論文審査結果 | 合 格 | 論文審査年月日 | 令和 4 年 7 月 20 日～ 令和 4 年 7 月 28 日 |
| 論文公聴会 | 令和 4 年 7 月 28 日 | 場 所 | 工学部 4 号館 中示範 C 教室 |
| 最終試験結果 | 合 格 | 最終試験年月日 | 令和 4 年 7 月 28 日 |

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

微小領域の表面分析および観察で重要となる試料の調製と捕捉の新たな手法の創出を目指し、本研究は、微小電気機械システム(MEMS)技術による微細凹凸構造および薄膜窓構造を応用して試料キャリアの開発と分析および観察手法への適用に取り組んだものである。

第1章では、本研究の背景と目的を明確に述べている。第2章では、微細凹凸構造化を応用し、形成したモールド基板から微細凹凸パターンを高分子フィルム表面へ熱インプリント転写する手法を開発し、濡れ性を適正化して試料溶液から極微量ミネラル成分を薄く均一に析出させる手法を実現し、蛍光X線(XRF)法で高い再現性の定量分析を可能にしている。第3章では、MEMS技術による高強度のシリコン窒化物(SiN)薄膜の窓構造の形成手法を応用し、透過型電子顕微鏡(TEM)観察用の超薄切片を捕捉する大面積の窓構造をもつ試料キャリアチップを作製した。適正な SiN 薄膜形成法を選定し、作製過程での微粒子生成を抑制するなど、作製方法を実用レベルまで向上している。第4章では、SiN 薄膜の窓構造をもつ試料キャリアチップの応用として、広域 TEM 像と偏光顕微鏡(POM)像の相関顕微鏡手法を開発し、高倍率の画像と分子配向情報からポリ乳酸の結晶形態を詳細に把握できることを実証し、さらに結晶化度などを算出する画像解析手法も確立している。第5章では、SiN 薄膜の窓をもつ試料キャリアへ表面微細凹凸構造化による濡れ性制御の融合を図り、TEM観察用の超薄切片を表面張力で自己整合して捕捉する試料キャリア開発に取り組み、液滴ごと採取して水を除去する過程で超薄切片が一定範囲で自己整合することを示し、また、適用範囲の拡大に向けた濡れ特性の課題も調べている。第6章では本研究で得られた知見を的確にまとめ、本論文全体を総括している。

本学位論文は、研究背景および目的が的確に述べられ、論文の構成も適切で体裁も整っている。各章の研究内容について、各目的、取り組み方法、結果、考察に対する記述も論理的になされている。

上記の研究成果は、査読付き筆頭著者論文 2 報(英文 2 報)が学術誌に掲載決定されており、本研究に対して客観的な評価が得られ、審査基準を満たしている。

以上の通り、本論文により得られた知見と成果は、学術的、工業的に価値あるものと認められ、博士(工学)の学位論文として合格と判定した。

なお、本研究は研究倫理または利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ない。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文を中心とした約 60 分の口頭発表、ならびに関連ある科目も含めて約 40 分の口頭による質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容、研究手法の妥当性、関連科目に関する理解度は十分にあり、この分野における十分な知識と研究能力を持つことが確認された。この最終試験の結果、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、最終試験を合格とした。