

氏 名	はなわ ようすけ <b>埴 洋祐</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 1 1 4 9 号
学位授与の日付	令和 6 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 先端ファイブ科学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>半導体乾燥工程における昇華乾燥過程の Si 基板上の固化膜形成カイネティクスとナノ構造パターンの倒壊メカニクス</b>
審 査 委 員	(主査)教授 佐久間 淳 教授 桑原 教彰 准教授 山田 和志 准教授 安永 秀計 准教授 岡久 陽子

## 論文内容の要旨

本論文は、半導体デバイスの高性能化と生産効率の向上に貢献することを目指して、Si 基板上における固化膜形成のカイネティクスとナノ構造パターンの倒壊メカニクスを明らかにし、昇華乾燥プロセスの最適化を図ることを目的とする。特に、Si 基板上での固化膜形成の基礎解析モデルを構築し、固液界面張力によるパターン倒壊の評価方法を提案したものである。

まず第 1 章において、この研究の背景と本論文の目的および構成について記述した。

第 2 章においては、基本的な系として Si 基板上の水および氷の凝固挙動を詳細に分析した。まず、起点となる結晶核の違いによる膜性状の変化を体系的に議論し、凝固プロセスの初期段階における結晶成長とその後の膜形成の違いを明確にした。具体的には、凝固の初期段階での結晶成長が、その後の膜形成にどのように影響するかを詳述し、結晶核の形状や成長速度が膜の最終的な構造に与える影響を明らかにした。これにより、最適な乾燥条件を設定するための基礎データを提供した。さらに、異なる冷却条件や基板の種類が結晶核形成に与える影響を定量的に評価し、これらの要因が膜形成に及ぼす影響を詳しく分析した。

第 3 章においては、ナノ構造パターン内での昇華材の凝固点降下現象を詳細に検討した。特に、ナノスケールの構造内では未凍結領域とパターン上部に固液界面が形成されることを確認し、これが凝固時の倒壊を引き起こす主要な要因であると結論づけた。また、水/氷の凝固・融解時におけるパターン倒壊挙動の *in-situ* 観察により、パターン上部に固液界面が形成されることがパターン倒壊の要因であることも示した。

第 4 章においては、シクロヘキサノールを用いて冷却速度や基板パターンの違いが核形成率にどのように影響するかを実験的に解析した。この結果、冷却速度が速いほど急速に形成される結晶核が多数発生し、これが膜形成の均一性に与える影響を明らかにした。また、基板パターンの違いが凝固プロセス全体に与える影響も大きく、特にナノスケールのパターンが結晶成長の方向性や速度に影響を及ぼすことを示した。

第 5 章においては、固化膜の機械的特性とパターン倒壊との関連性を詳細に検討した。具体的には、固化膜の粘性変化率と倒壊率との相関を実験的に確認し、固液界面張力がパターン倒壊に

与える影響について新たなモデルを提案した。実験では、複数の昇華剤を使用して様々な冷却条件下での固化膜の粘性変化を観察し、それがナノ構造の安定性に与える影響を詳細に分析した。特に、昇華剤が液相から固相に相変化する際の粘性変化率と倒壊率との間に強い相関があることを示し、固化膜が形成される際に生じる内部応力がナノ構造パターンの倒壊を引き起こす可能性を示した。また、上記知見を元に、固液界面張力によるパターン倒壊モデルを定式化した。また、実験結果から倒壊率の実験結果と理論モデルの整合性を確認し、昇華材の固化がナノ構造の倒壊にどのように影響するかを示した。

第 6 章の結論においては、前章までの成果を総括するとともに、倒壊率の実験結果と理論モデルの整合性を確認し、固化膜形成のメカニクスに対する知見をまとめた。

以上の成果により、Si 基板上での固化膜形成の基礎モデルを構築し、固液界面張力によるパターン倒壊モデル研究体系の基盤を示した。

## 論文審査の結果の要旨

本博士論文は、Si 基板上での固化膜形成の基礎解析モデルを構築し、固液界面張力による基板上のパターン倒壊の評価方法を提案することで、半導体製造プロセスの最適化に関する研究を行い、その成果について報告したものである。

まず、本研究の背景と本論文の目的および構成について記した上で、基本的な系として Si 基板上の水および氷の凝固挙動を詳細に分析し、異なる冷却条件や基板の種類が結晶核形成に与える影響を定量的に評価し、これらの要因が膜形成に及ぼす影響を詳しく解析した。また、ナノ構造パターン内での昇華材の凝固点降下現象を詳細に観察することで、ナノスケールの構造内では未凍結領域とパターン上部に固液界面が形成されることを確認し、パターン上部に固液界面が形成されることがパターン倒壊の要因であることも確認した。さらに、冷却速度や基板パターンの違いが核形成率にどのように影響するかを実験的に解析することで、冷却速度が膜形成の均一性に与える影響を明らかにした。固化膜の機械的特性とパターン倒壊との関連性も検討し、膜の粘性変化率と倒壊率との相関を実験的に確認した上で固液界面張力がパターン倒壊に与える影響について新たなモデルを提案した。

本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌に掲載が決定された、次に示す申請者を筆頭著者とする学術論文 2 報と、参考論文 2 報である。また、いずれの論文においても、二重投稿等の研究者倫理に反することがないことを確認している。

(基礎論文)

1. Y. Hanawa, J. Zhang, A.P. Sasmito, M. Xu, S. Akhtar, M. Mohit, J. Yoshida, K. Sawada, Y. Sasaki, A. Sakuma, Kinetics formulation for two-dimensional growth behavior of water/ice interface on Si substrate, *Langmuir*, 40, 4033–4043 (2024.2)
2. Y. Hanawa, J. Zhang, A.P. Sasmito, M. Xu, S. Akhtar, M. Mohit, J. Yoshida, K. Sawada, Y. Sasaki, A. Sakuma, New Formulas for Evaluation of Cyclohexanol Solidification on Substrates with Surface Nanostructures, *ACS Omega*, 9, 24299–24307 (2024.5)

(参考論文)

1. Y. Hanawa, Y. Sasaki, S. Uchida, T. Funayoshi, M. Otsuji, H. Takahashi, A. Sakuma, Thermomechanical formulation of freezing point depression behavior of liquid on solid surface with nanostructure, Proceedings of ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, IMECE2020-23759, V011T11A014-1 (2020.11)
2. Y. Hanawa, Y. Sasaki, K. Sawada, J. Yoshida, M. Xu, M. Mohit, A. P. Sasmito, J. Zhang, A. Sakuma, Mechanical property evaluation of sublimation agents on nanostructure stability in semiconductor, Proceedings of ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, IMECE2024-143402 (2024.11)

以上の結果より，本論文の内容は新規性と独創性，さらに学術的な意義に加えて工学的な意義もあり，博士論文としての水準に到達していると審査員全員が認めた。