

(論文内容の要旨)

電子エネルギー損失分光法 (EELS) は透過型電子顕微鏡と組み合わせることにより、ナノメートル領域の構造や元素分布、さらには化学結合状態の解析にも利用される局所解析法である。近年の機能性材料の構造微細化に伴い、サブナノメートルの分解能で高精度な解析が要求されているが、EELS は固体と電子の非弾性散乱過程を利用するため、本質的に信号強度が弱く高精度な測定を行うのに十分な高い SN 比を有する画像を得るには課題が残されていた。申請者は、短時間で複数枚の画像を取得した後、測定中に生じた試料ドリフト、エネルギードリフトを正規化相互相関法もしくは位相限定相関法を用いて補正し画像積算する「時分割取り込み法」を考案し、高い精度での局所解析を可能にした。また、この新しい計測法を取り入れたエネルギーフィルター電子顕微鏡の開発も行い、それを用いた半導体デバイス中の多層薄膜解析への応用を展開した。

多層薄膜の解析では「時分割取り込み法」を用いた高 SN 比の元素分布像を取得し、酸素マップから 1 nm の薄膜の厚さを計測することに成功した。その際、元素マップの空間分解能制限因子として酸素 K 殻電子励起による非局在性効果と対物レンズの色収差の影響を定量的に明らかにした。また、同様の手法を位置分解型 EELS スペクトル計測にも適用し、界面近傍から測定された内殻吸収端微細構造におけるケミカルシフトの精密測定を可能にした。特に、不良が発生したデバイス中の高抵抗コンタクト底の TiN 膜において、窒素濃度が極端に減少した層の存在を明らかにし、窒素欠損領域から測定した Ti- $L_{2,3}$ 殻電子励起スペクトルの L_3 ピークにおいて 0.5 eV のケミカルシフトを見出した。TiN 膜中の窒素濃度とスペクトル変化についてより詳細に検討するため TiN/Ti 積層膜を作製し、界面近傍から窒素 K 殻および Ti- $L_{2,3}$ 殻電子励起による位置分解型 EELS を測定した。その結果、界面に近づくにつれ窒素欠損量が増加し、それに伴い窒素 K 殻スペクトルの第一ピークは高エネルギー側に、Ti- L_3 ピークは低エネルギー側にシフトすることを明らかにした。内殻空孔効果を考慮した第一原理バンド構造計算によるスペクトル解析の結果、このケミカルシフトは、窒素欠損による局所電子構造の変化に伴う励起原子近傍の価電子数変化によるものと結論付けた。

さらに、スペクトルピークシフトを二次元マップに展開することで、組成の異なる物質分布を可視化する手法も考案した。この手法は Ni シリサイド薄膜の相状態解析に適用された。特に、Ni 濃度に依存してプラズモン励起エネルギーがシフトすることを明らかにし、相状態解析に利用した。Ni シリサイドは半導体デバイスではゲート電極に利用されているが、シリサイド薄膜内の組成は不均一で、poly-Si との界面から離れるにつれ Ni 濃度が増加した Ni シリサイドとなっていることを明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

近年の機能性材料の構造微細化に伴い、サブナノメートルの分解能で化学状態解析を精度よく行える手法が望まれている。透過型電子顕微鏡に複合された電子エネルギー損失分光法 (EELS) は高い空間分解能を有する局所解析法として期待されている。しかし、EELS は試料により非弾性散乱された電子を検出するため、本質的に信号強度が弱く高精度な測定を行うのに十分な高い SN 比を有する画像を得るには課題が残されていた。

本論文では、高い空間分解能を保持しつつ良質のスペクトル画像を取得することを目的に、短時間で測定された複数枚のスペクトル画像を積算する「時分割取り込み法」を考案し、高い精度での局所状態解析を可能にした。その際、測定が長時間にわたるため、それぞれの画像間では位置ドリフト、エネルギードリフトが混入するが、申請者は正規化相互相関法もしくは位相限定相関法を用いた補正により解決した。これにより、0.5 nm 程度の分解能で位置に依存したスペクトルのケミカルシフトを高精度に測定することを可能にしたことは評価できる。この新しい計測法を取り入れた電子顕微鏡の開発にも参画し、それを用いた半導体デバイス中の多層薄膜解析への応用を展開した。

多層薄膜の解析では、「時分割取り込み法」を用いた高 SN 比の元素分布像を取得し、酸素分布像から 1 nm の薄膜の厚さを計測することに成功し、酸素 K 殻電子励起による非弾性散乱の非局在性効果と対物レンズの色収差による元素分布像の空間分解能への影響を定量的に明らかにした。また、同手法を位置分解型 EELS スペクトル計測にも適用し、界面近傍から測定された内殻吸収端微細構造におけるケミカルシフトの精密測定を実現した。特に、不良が発生したデバイス中の高抵抗コンタクト底の TiN 膜において、窒素濃度が極端に減少した層の存在を明らかにし、窒素欠損領域から測定された Ti-L_{2,3} 殻電子励起スペクトルの L₃ ピークにおいて 0.5 eV のケミカルシフトを見出した。TiN 膜中の窒素濃度とスペクトル変化の関係を精査するために TiN/Ti 積層膜を作製し、界面近傍から窒素-K 殻および Ti-L_{2,3} 殻電子励起の位置分解型 EELS を測定した。その結果、界面に近づくにつれ窒素欠損量が増加し、それに伴い窒素 K 殻スペクトルの第一ピークは高エネルギー側に、Ti-L₃ ピークは低エネルギー側にシフトすることを明らかにした。内殻空孔効果を考慮した第一原理バンド構造計算によるスペクトル解析の結果、このケミカルシフトは、窒素欠損による局所電子構造の変化に伴う励起原子近傍の価電子数変化によるものと結論付けた。

さらに、スペクトルピークシフトを二次元マップに可視化する手法も考案し、Ni シリサイド薄膜の相状態解析に適用した。Ni シリサイドは半導体デバイスではゲート電極に利用されているが、シリサイド薄膜内の組成は不均一で Ni の組成比が高くなるにつれて、プラズモン励起エネルギーが高エネルギー側にシフトしており、poly-Si との界面から離れるにつれ Ni-rich な Ni シリサイドになっていることを明らかにした。これらの研究成果は関連する研究分野において重要な貢献があったと認められる。

よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。