氏　名	川　崎　正　博（かわさきまさひろ）
学位(専攻分野)	博　士　(工　学)
学位記番号	博　乙　第　72　号
学位授与の日付	平成 10 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	**New Specimen Preparation Methods for High-Resolution Electron Microscopy and Compositional Analysis of a DRAM**
審査委員	(主査) 教授 塩尻　詢 教授 熊尾章宏　　教授 更家淳司

論文内容の要旨

昨今用途に応じたさまざまな特性をもつデバイスや基本材料が研究、開発されているが、それらの特性の違いは原子レベルでの微細な構造に大きく関与している。この特性を制御するためには材料の微細構造を評価する必要があり、電子顕微鏡はそのために最も重要な装置の一つである。電子顕微鏡学は試料作製、試料観察・元素分析および電子顕微鏡開発の三つに大きく分類することができる。材料の微細構造解析へのアプローチとして、効果的かつ的確な評価を成功させるにはこれら三つの要素からなる電子顕微鏡法を最も高次元で運用することが要求される。

本論文は、新しい試料作製方法、および種々の試料観察手法・元素分析手法を総合的に駆使して行った材料の微細構造研究に関して記述されている。全二章からなり、第一章は高分解能電子顕微鏡観察のための断面試料作製技術の開発と応用を、また第二章では透過電子顕微鏡に付属する種々の分析機能を用いて半導体デバイス DRAM (Dynamic Random Access Memory) 中のキャパシター部における絶縁膜の元素組成分布状態の解析を論じている。

第一章は、試料の性質に応じて特徴的な前処理を行うイオン研磨による電子顕微鏡用試料薄膜化技術の開発に関するものである。申請者が新たに開発した photo-resist 法と Ni(P) electroless plating 法は従来困難であった数ミクロン程度の大きさの粒子の断面観察を可能にする画期的な試料作製法であり、ion-digging 法は昨今急速に世代交代の進む半導体や電気磁気デバイス試料のスピーディーな断面観察を可能にするもので、これらの材料研究に大きく貢献するものである。さらに、一般的なイオン研磨法の特徴や手順を解説し、作製された試料の電子顕微鏡観察による内部構造の解釈を行っている。

半導体デバイス構造の縮小化に伴い、近年では窒化シリコンがシリコン酸化膜の絶縁膜中に導入され、デバイスの信頼性の確保と絶縁膜の薄膜化に成果を上げている。64 メガビット対応 DRAM のトレンチキャパシター部におけるこの絶縁膜は、基板の単結晶シリコンと燐が注入されたポリシリコンとの間に組織され、構造としてはアモルファス構造の SiO_2-Si_3N_4-SiO_2 の三層構造であると認識されている。しかし、実際の元素分布状態は確認されておらず、またこれに関する研究は殆どなされていなかった。第二章では、まず DRAM SiO_2-Si_3N_4-SiO_2 の三層構造の高分解能電子顕微鏡像に観察される二つの SiO_2 層にコントラストの差があること、さらにこれら三層間の界面のコントラストにも急峻性が見られないこと、に注目して元素分布が不均一であると推測し、この予想を実証するために電子顕微鏡に付加された複数の分析機能を用いて総合的に元素の分布状態を調べ、膜構造解析の議論を進めている。結果として、SiO_2-Si_3N_4-SiO_2 膜の元素分布の不均一さを、原子スケールの空間分解能で定量的に把握し、この不均一さが膜の製造過程に起因することを明らかにした。また燐の存在は電子顕微鏡像には直接観察されなかったが、元素分布像の観

察によって初めてその偏析状態を定量的に解明した。用いた分析手法はエネルギー分散型分光法（EDS)、エネルギーフィルタ顕微鏡法（EF-TEM)、電子エネルギー損失分光法（EELS)、および申請者もその開発に関与している走査透過電子顕微鏡法における高分解能高散乱角電子暗視野法（STEM-HAADF）で、これらの手法に関しての比較検討も行っている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、高分解能電子顕微鏡観察のための新しい試料作製法および半導体デバイスDRAMの元素分布解析に関する研究である。前半はマイクロサイズ粉末粒子に対して開発した断面透過電子顕微鏡観察試料作製法と半導体や電気磁気デバイスの断面観察のために開発した迅速試料作製法を紹介している。後半は電子顕微鏡分析手法を駆使してDRAMの中のSiO_2-Si_3N_4-SiO_2膜の元素分布を初めて原子スケールの空間分解能で定量的に解析した研究である。本論文の内容は以下に示す6編の論文（内1編は投稿中）として学術雑誌に掲載（印刷中を含む）され、その内4編は申請者が筆頭著者である。いずれも速報的に発表した国際会議（Proceedings　14編）において極めて高い評価を受けており、この分野をリードする独創的研究であると判断した。

1. T. Yoshioka, **M. Kawasaki**, M. Kitano, K. Nishino and M. Shiojiri, Cross-Sectional Transmission Electron Microscopy of ZnO Tetrapod-Like Particles, J. Electron Microsc. **44**, (1995) 488-492.
2. T. Yoshioka, **M. Kawasaki**, J. Yamamatsu, T. Nomura, T. Isshiki and M. Shiojiri, A Preparation Method of Sections of Fine Particles and Cross-sectional Transmission Electron Microscopy of Ni Powder, J. Electron Microsc. **46**, (1997) 293-301.
3. **M. Kawasaki**, T. Yoshioka and M. Shiojiri, New Specimen Preparation Methods for Materials Transmission Electron Microscopy, Using Ion-Milling, Electron Technol. **31**, (1998) 183-188.
4. **M. Kawasaki**, T. Yoshioka and M. Shiojiri, A New Specimen Preparation Method for Cross-section TEM Using Diamond Powders, J. Electron Microsc.（投稿中）.
5. **M. Kawasaki**, T. Oikawa, K. Ibe, K-h. Park and M. Shiojiri, EDS Elemental Mapping of a DRAM with an FE-TEM, J. Electron Microsc. **47**, (1998)（印刷中）.
6. **M. Kawasaki**, T. Oikawa, K. Ibe, K-h. Park and M. Shiojiri, EELS Elemental Mapping of a DRAM with FE-TEM, J. Electron Microsc. **47**, (1998)（印刷中）.