

昇温脱離ガス分析法による半導体集積回路材料からの 放出ガスの定量分析

平下 紀夫^{®*}, 内山 泰三^{**}

(1994 年 2 月 2 日受理)

四重極質量分析計を用いた昇温脱離ガス分析法により半導体集積回路材料からの脱離無機ガスの定量分析法について検討した。既知量の水素をイオン注入した Si ウェハを用いて、昇温脱離スペクトルのピーク面積から測定再現性、定量性について評価した。繰り返し測定の再現性は、水素分子の脱離量 ($5 \times 10^{14} \text{ H}_2/\text{cm}^2$) に対し相対標準偏差で 5% 以内であることを確認した。その脱離量はイオン注入ドーズ量に比例し信頼性の高い検量線が作成でき、フッ化水素酸水溶液で処理した Si(001) 表面のダングリングボンドはほとんどすべて水素終端されていることを水素分子の脱離量から検証した。又、水素に対する検量線と四重極質量分析計のフラグメンテーションファクターやイオン化難易度を考慮することにより、他の無機ガスに対しても脱離ガスの定量分析が可能であることを半導体集積回路材料からの水の脱離量により検証した。本方法が半導体集積回路材料からの放出ガスの定量分析に有効であることを示すとともに、従来、微量定量分析が困難であった水素や水に対しても、脱離量の検出下限は約 $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ と高感度な定量分析が可能であることを明らかにした。

1 緒 言

昇温脱離ガス分析法 (thermal desorption spectroscopy, TDS 法) は表面物理学における古典的分析手法の一つであったが¹⁾, 近年 *ex situ* な分析技術として半導体材料やプロセスの評価法への適用が進み始めている²⁾。簡便かつ高感度に、このような試料間からの脱ガスの相対比較が可能になったことによると考えられる。半導体材料やプロセスの評価法としては、ガスとして脱離する温度が容易に分かることから、実プロセスでの放出ガスの及ぼす影響を知ることができる³⁾⁴⁾。又、化学的な結合状態や脱離素過程によって脱離温度が異なることから、化学的な構造解析に用いられている⁵⁾⁶⁾。Si 表面の初期酸化⁷⁾⁸⁾、洗浄表面の有機汚染⁹⁾、ドライエッチングの反応過程の研究¹⁰⁾¹¹⁾、層間絶縁膜の吸湿性や構造解析⁵⁾⁶⁾、配線金属中の含有 H¹²⁾ や Ar 量の評価、コンタクトやスルーホール部からの放出ガスの解析¹³⁾等、半導体集積回路を開発するうえで不可欠となってきた。しかし、現状、試料間の放出ガスの相対比較に使用が限られており、放出ガス量の定量評価が課題である。

TDS 法は、原理的には、既知量の放出ガスを与える標準試料を用いることにより定量分析が可能であるが¹⁴⁾、特に大気成分などの場合、再現性に乏しいことから十分な検討がなされていない。富田ら¹²⁾により水素含有量既知のフェロチタンを標準として蒸着アルミニウム薄膜からの水素分子の脱離量を高感度 ($< 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) に定量評価できることが報告されているにすぎない。

本研究では、既知量の H を Si ウェハ中にイオン注入した試料を標準試料として用い¹⁵⁾、上記放出ガスの定量分析手法の妥当性及び測定再現性、検出下限を検討した。更に、シリコン酸化膜を中心として半導体集積回路材料からの水素や他の無機ガスの脱離量の定量評価法の検討を行った。

2 実験方法

測定に用いた昇温脱離ガス分析装置の構成模式図を Fig. 1 に示す。試料導入のためのロードロック室を有することや赤外光により試料を直接加熱すること等から、昇温時に試料からの放出ガス測定を妨害するガスの放出が少なく、短時間で試料からの放出ガスの測定が可能である¹⁾。約 1 cm 角にへき開した Si ウェハ試料をロードロック室から分析室内の石英ステージに移載し、Fig.

* 沖電気工業(株)超 LSI 研究開発センタ: 193 東京都八王子市東浅川 550-1

** 電子科学(株): 180 東京都武蔵野市西久保 1-3-10

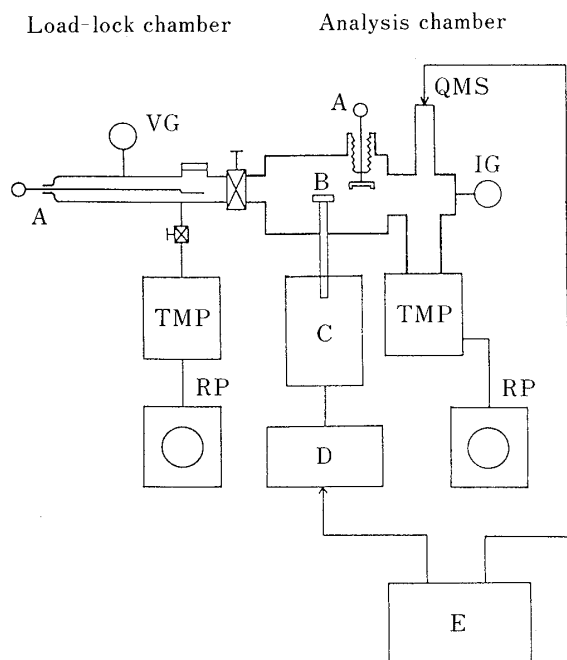


Fig. 1 Schematic diagram of a system for ultra-high-vacuum thermal desorption spectroscopy

VG: vacuum gauge; TMP: turbomolecular pump; RP: rotary pump; QMS: quadrupole mass spectrometer; IG: ionization gauge. A: sample transfer unit; B: sample stage; C: IR heating unit; D: temperature controller; E: computer units

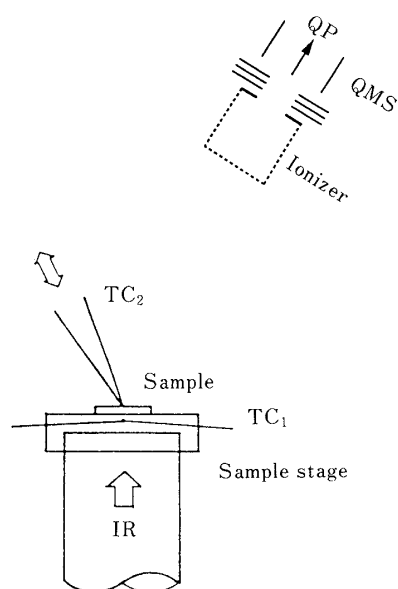


Fig. 2 Schematic diagram of the heating unit (samples, sample holder and thermocouples)

Cleaved wafer (typically 1 cm^2) was used as the sample.

2に模式的に示したように上部熱電対 (TC_2) を試料表面に接触させ測温と昇温を制御した。昇温速度は、主に 60 deg/min を用い、脱離ガスは四重極質量分析計 (QMS) により測定した。本研究においては試料からの放出ガスを直接検出するために、開放型のイオン化室を有する QMS を Fig. 2 に示したように、試料の斜め上に配置した。試料からイオン化室までの距離は約 15 cm である。分析室は 400 l/s の排気速度を持つ磁気浮上ターボ分子ポンプで排気され、到達圧力は約 $5 \times 10^{-8}\text{ Pa}$ である。昇温時の放出ガスによる圧力変化に比べて排気速度は十分大きく設計されている。

放出ガスの定量性及び測定再現性の検討については、熱酸化膜を通して H をイオン注入した Si ウェハを用いた。Si ウェハ ($p\text{-type } 3\sim 5\text{ }\Omega\text{ cm}$) を通常の拡散炉を用いて乾燥酸素雰囲気中、 950°C で約 10 nm 厚形成した。イオン注入の加速エネルギーは 40 keV 、注入ドーズ量は $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ を用いた。

又、これを標準試料として、以下に示す半導体集積回路に用いられる酸化膜系薄膜材料やプロセスを経た試料表面からの H_2 や H_2O , C_2H_4 等の放出ガスの定量分析を行った。評価したプロセスとしては、酸化膜除去工程の一つであるフッ化水素酸系洗浄処理を用いた。これにより、いわゆる水素終端¹⁶⁾した $\text{Si}(001)$ 表面を作製し評価した。Si ウェハ ($p\text{-type } 2\sim 20\text{ }\Omega\text{ cm}$) を乾燥酸素雰囲気中で 1000°C にて、 100 nm ほど犠牲酸化した後、1% のフッ化水素酸水溶液 (HF) にて酸化膜を除去し水素終端を行った。評価した酸化膜材料としては、金属酸化物半導体電界効果トランジスタ (MOSFET) に用いられるゲート酸化膜及び多層配線デバイスの平坦化に用いられる SOG (spin-on-glass) 膜を用いた。ゲート酸化膜は、 950°C にて希釈ウェット酸化により $5\sim 20\text{ nm}$ 形成した。SOG 膜は、シラノール系の無機樹脂をスピコートした後 200°C の熱処理 (キュア) を施したもので、膜中には $2.5\text{ wt\%}$ の P を含む。膜厚は 125 nm で、 Si-OH , $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$, P-OH , $\text{P-OC}_2\text{H}_5$ の残留不純物が膜中に残っている⁵⁾。

3 実験結果と考察

3.1 定量性の検討

10 nm の熱酸化膜を通して H をイオン注入した Si ウェハ及び注入していない Si ウェハを昇温したときの質量数 1, 2, 15, 18, 28, 44 の QMS イオン電流の変化を基板温度の関数としてプロットした TDS スペクトルを Fig. 3(a), (b) に各々を示す。H イオンの注入ドーズ量は $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である。イオン注入した試料

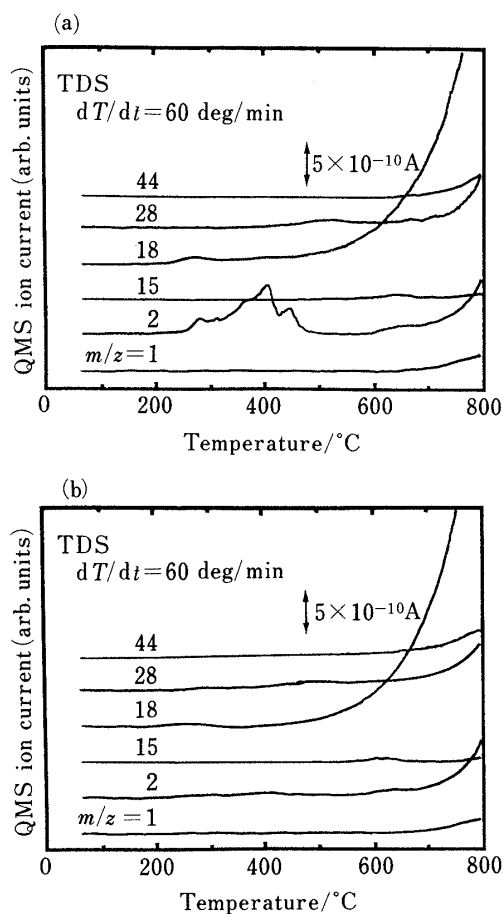


Fig. 3 TDS spectra of mass fragments of 1, 2, 15, 18, 28, and 44 m/z obtained from samples (a) with and (b) without hydrogen ion implantation ($1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)

においてだけ、 $250 \sim 500^\circ\text{C}$ で H_2 の特徴的な脱離が認められる。又、このとき H_2 以外の他のガスの脱離は認められなかった。H イオン注入後の試料と、それを 500°C まで昇温し H_2 を脱離させた試料の Si 中の H の深さプロファイル SIMS により評価した結果を Fig. 4 に示す。注入した H は、 500°C までにほとんどすべて脱離している。

Fig. 5 に、熱酸化膜 (10 nm) 及び H イオンの注入ドーズ量が異なる試料から得られた H_2 の TDS スペクトルを示す。注入ドーズ量によって脱離温度はわずかに異なるが、 $250 \sim 520^\circ\text{C}$ で H_2 の脱離が特徴的なピークを示す。この間での脱離ピーク面積は注入ドーズ量の増加に伴って増加していることが分かる。

Fig. 6 は、H をイオン注入した Si ウェハを 10 回 TDS 測定したときの H_2 の脱離ピーク面積をへき開した Si 片の重量の関数としてプロットしたものである。

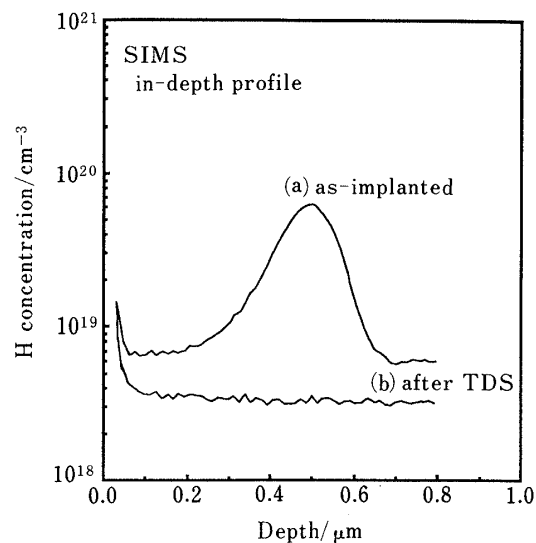


Fig. 4 SIMS in-depth profiles of H in Si obtained from (a) as-implanted and (b) H_2 desorbed samples

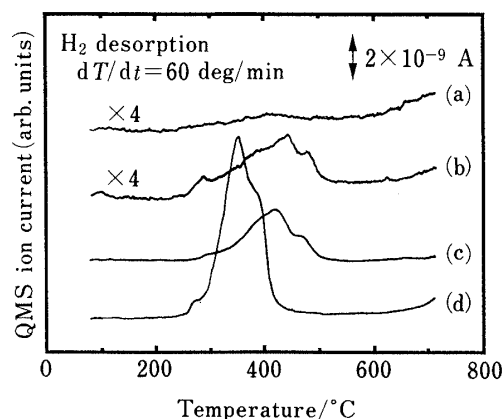


Fig. 5 TDS spectra of H_2 obtained from hydrogen ion implanted samples with various implanted dosage, ranging from 10^{15} to $10^{16}/\text{cm}^2$ (a), non-implanted; (b), $10^{15}/\text{cm}^2$; (c), $4 \times 10^{15}/\text{cm}^2$; (d), $10^{16}/\text{cm}^2$

注入ドーズ量は $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である。多少ばらつきが生じるが、原点を通る直線で回帰することができる。試料重量 (100 mg) で脱離ピーク面積を規格化し 10 回の測定でのばらつきを求めると相対標準偏差で 4.2% となり、非常に再現性の高い評価が可能であることが分かった。

Fig. 7 は、異なるドーズ量を注入した試料から得られた H_2 の規格化脱離ピーク面積を注入ドーズ量の関数としてプロットしたものである。注入水素量と規格化脱離ピーク面積とは傾き 1 の直線で回帰でき、定量分析の

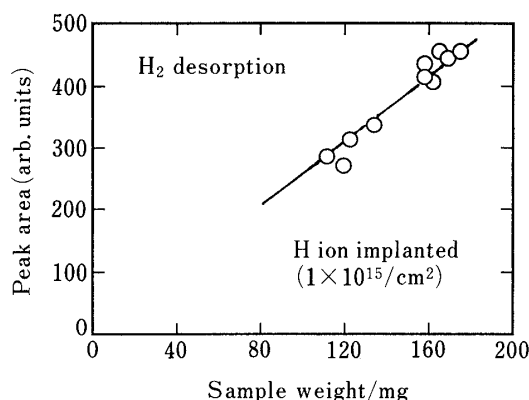


Fig. 6 Relationship between the amount of desorbed H_2 and cleaved sample weight

The amount of desorbed H_2 was evaluated from peak area between 250 and 520°C in TDS spectra.

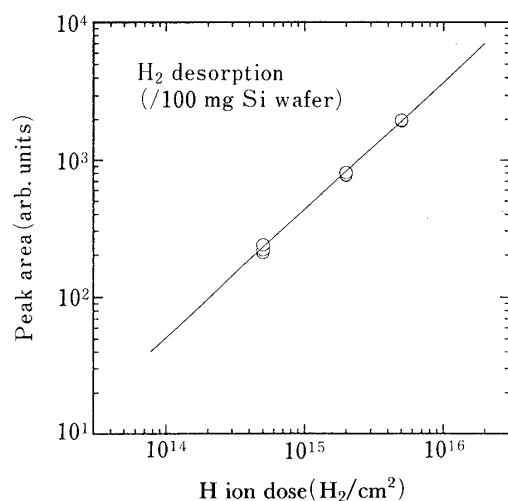


Fig. 7 Relationship between the amount of desorbed H_2 and ion implanted dosage of hydrogen

検量線として用いることができる。

Fig. 8 は、Si(001) ウェハを HF 水溶液処理し、表面のダングリングボンドを水素終端した試料から得られた H_2 の TDS スペクトルである。試料は裏面を熱酸化膜で覆い鏡面研磨の表面だけを水素終端しており、裏面からの H_2 の脱離は Fig. 3 で示したように無視できる。脱離ピーク面積から求めた総脱離量は、 $6.6 \times 10^{14} H_2/cm^2$ に相当する。Si(001) の理想表面のダングリングボンド密度は $1.4 \times 10^{15}/cm^2$ であることから、表面はほぼ完全に水素終端されていると考えられる。

又、Fig. 8 では水素終端した Si(001) 表面から、

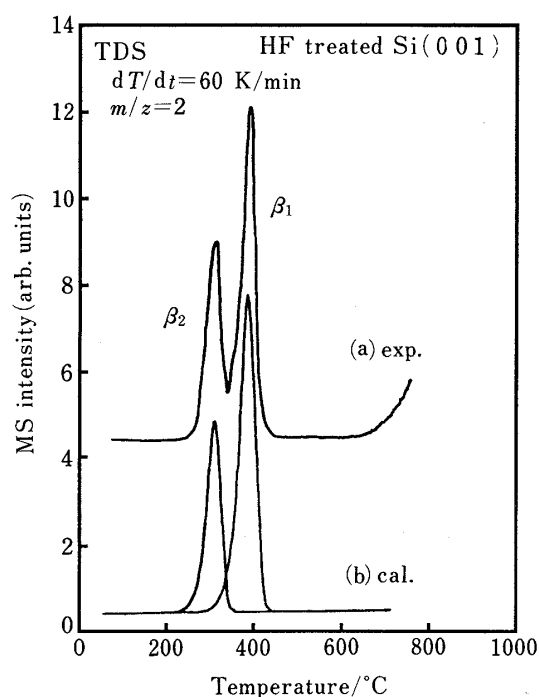


Fig. 8 TDS spectra of H_2 obtained from HF treated Si(001) surfaces

(a) experimental result and (b) theoretical calculation assuming first-order desorption

dihydride 相及び monohydride 相からの脱離 β_2 , β_1 状態⁷⁾¹⁷⁾がバックグラウンドの上昇なしに明りように認められる。Flowers ら¹⁸⁾は、Si(001) 表面からの H_2 の脱離機構を TDS を用いた実験と理論から調べ、 β_2 脱離は Si- H_2 からの二次の再結合反応によることを、 β_1 脱離は H-Si-Si-H からの一次の協奏脱離モデルによることを報告している。彼らは同時に脱離反応の遷移状態を議論しているが、この異常な反応次数については、さらなる解析が必要と思われる。Fig. 8 では単純に一次の脱離機構を仮定し、脱離スペクトルを計算¹⁴⁾した結果も示してある。頻度因子は $10^{13}/s$ を用いた。計算結果は、実験結果と良い一致を示し、得られた脱離の活性化エネルギーは、各々 1.6, 1.9 eV であった。

以上の結果より、TDS スペクトルの脱離ピーク面積を試料重量で規格化することにより放出ガスの定量分析を再現性良く（相対標準偏差 5% 内）に行えることが明らかとなった。

3・2 集積回路材料からの放出ガスの定量評価

前述した H_2 の脱離量に対する検量線を用いることにより、 H_2 以外の放出ガスについても定量分析が可能で

ある。排気速度が十分に大きく設計された TDS 装置では、その系内に発生した気体の分圧の時間変化は、放出ガスによる分圧の増加分やポンプで排気される圧力減少分に比べて無視できる。この場合には、任意の放出ガス物質 x に対する分圧 p_x は、時間 t の関数として次式で記述できる¹⁴⁾。

$$p_x(t) = (A/K S_x) n_x(t) \quad (1)$$

ここで、 p_x は x の分圧 (Pa), n_x は x の脱離率 (molec/s m²), K は気体定数, A は試料面積 (m²), S_x は x に対する排気速度 (m³/s)。

従って、全脱離量 N_x は、

$$N_x = \int_0^t n_x(t) dt = (K S_x / A) \int_0^t p_x(t) dt \quad (2)$$

で与えられる。すなわち、脱離の初め ($t=0$) から終わりまで ($t=t_{\max}$) の圧力の時間変化の積分値から放出ガスを定量的に評価することが可能である。

QMS では、物質 x のフラグメントである質量数 M の QMS イオン電流 I_{xM} は、

$$I_{xM} = p_x (FF_{xM} XF_x TF_M) K_s \quad (3)$$

で与えられる¹⁹⁾。ここで、 FF_{xM} ; 物質 x の質量数 M に対するフラグメンテーションファクター, XF_x ; 物質 x のイオン化難易度, TF_M ; 質量数 M の透過率, K_s ; イオンマルチプライヤーの印加電圧に依存する定数である。式(2), (3)より、QMS のイオン電流の時間積分値 (あるいは TDS スペクトルにおけるピーク面積, PA_x) は、次式により全脱離量と関係づけられる。

$$PA_x = \int_0^t I_{xM}(t) dt \quad (4)$$

$$= N_x (FF_{xM} XF_x TF_M) K_s (A/K S_x) \quad (5)$$

他方、前述の H イオン注入した標準試料からの H₂ の脱離に対しても同様に以下が成り立つ。

$$PA_{H_2} = N_{H_2} (FF_{H_2M=2} XF_{H_2} TF_{M=2}) K_s (A/K S_{H_2}) \quad (6)$$

従って、任意の物質 x の全脱離量 N_x は式(5), (6)より

$$N_x = PA_x (N_{H_2}/PA_{H_2}) (S_x/S_{H_2}) (FF_{H_2M=2} XF_{H_2} TF_{M=2}) / (FF_{xM} XF_x TF_M) \quad (7)$$

となる。ここで、 N_{H_2}/PA_{H_2} は、前述したように H を

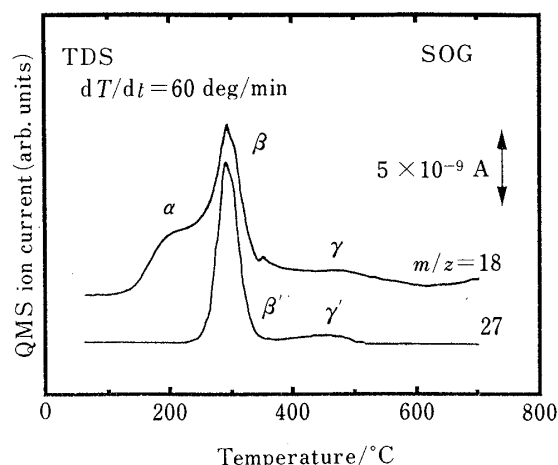


Fig. 9 TDS spectra of 18 and 27 m/z obtained from spin-on-glass films carried out a heat treatment at 200°C for drying and densification

既知量イオン注入した Si ウェハから脱離する H₂ の TDS スペクトルから求められる。ターボ分子ポンプの排気速度は、気体の種類が異なるとその分子量に応じて緩やかに変わるが、分子量 100 以下の無機ガスに対しては S_x/S_{H_2} を求めることができる。QMS を検出器として用いた場合、 FF , XF の値はイオン化室の動作条件により変化し、 TF の値は高周波電源の同調により変化することから、一般には、QMS イオン電流値を定量的に評価するためには分圧との校正が必要である²⁰⁾。このような校正を行うことにより、TDS スペクトルにおけるピーク面積, PA_x から、式(7)から任意の物質 x の脱離量を正確に求めることが可能である。

Fig. 9 は、SOG 膜からの H₂O と C₂H₄ の脱離を示す TDS スペクトルである。各々、特徴的な脱離状態が認められる。詳細は参考文献⁵⁾⁶⁾に譲るが、 α 脱離は膜中の P-OH 結合及びマクロポアに閉じこめられた H₂O に起因し、 β 及び β' は Si-OH 結合に水素結合した H₂O と P-O-C₂H₅ 基に起因する。 γ 及び γ' 脱離は、Si-O-C₂H₄ 結合からの脱離と、膜のち密化に伴う構造変化による Si-OH 結合からの脱離と考えられる。総脱離量を式(7)から求めると、 2.0×10^{17} H₂O/cm², 1.5×10^{17} C₂H₄/cm² に相当する。ここでは、分圧校正は行わず、文献 19) 記載の FF , XF , TF 値を用いている。H₂O については MEA (moisture evolution analysis) 法²¹⁾での定量分析結果 (1.9×10^{17} H₂O/cm²) と良い一致を示す。このように、TDS 法では、脱離ガス種が同定されイオン化室内での反応性が低い²⁰⁾場合には、脱離ガス種のフラグメントが重ならないこと及び

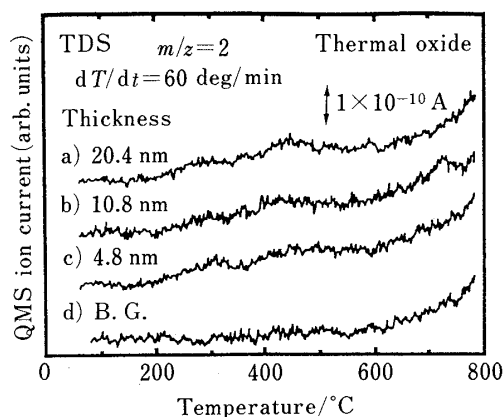


Fig. 10 TDS spectra of H_2 obtained from thin gate oxides with various thicknesses

(a) 20.4 nm; (b) 10.8 nm; (c) 4.8 nm; also shown is, for reference; (d) re-measured spectrum of the oxide sample with 4.8 nm thickness held in vacuum for 30 min after the first measurement.

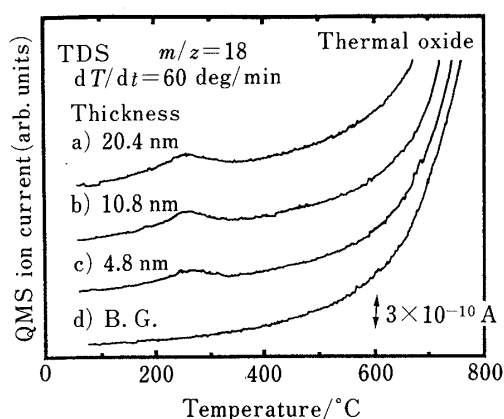


Fig. 11 TDS spectra of H_2O obtained from thin gate oxides with various thicknesses

(a), 20.4 nm; (b), 10.8 nm; (c), 4.8 nm, also shown is, for reference, (d) re-measured spectrum of the oxide sample with 4.8 nm thickness held in vacuum for 30 min after the first measurement.

標準試料の測定を前後して行うことを前提に、例えば前記文献 19) 等記載の FF, XF, TF 値を用いて、簡単に各脱離ガスの定量的推定が可能であることが多いと考えられる。

Fig. 10, 11 は、薄い (4.8~20.4 nm) ゲート酸化膜から得られた H_2 と H_2O の TDS スペクトルである。各図にはバックグラウンドとして 4.8 nm 厚の酸化膜を TDS 測定後、真空中 (約 2×10^{-7} Pa) で 30 分間放置した後再測定した結果を示してある。 H_2 の脱離は量的

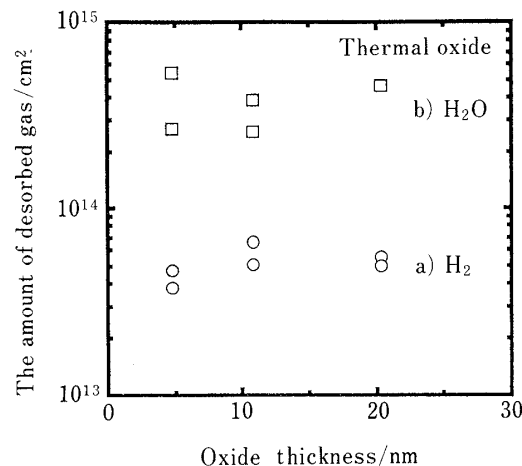


Fig. 12 Relationship between the quantitative amount of desorbed (a) H_2 and (b) H_2O from the gate oxide and their thicknesses

には非常に少ないが、水素終端した Si 表面からの H_2 の脱離と同様に二つのピークを示すことから、dihydride 相と monohydride 相からの脱離と推定される。 H_2O の脱離は 200~300°C に一つのピークを示す。CVD 酸化膜においても、ほぼ同様な脱離温度を持つ脱離状態が認められる。これは、赤外分光法により Si-OH 基に水素結合した H_2O の脱離であること⁶⁾が確認されていることから、同様な Si-OH 結合あるいは SiO_2 の酸素に水素結合した H_2O の脱離と推定される。 H_2 と H_2O の総脱離量を式(7)に従って定量分析した結果を酸化膜厚に対してプロットしたものを Fig. 12 に示す (H_2 は、180~600°C の脱離量を、 H_2O は 150~330°C の脱離量を評価した)。 H_2 も H_2O の脱離量も膜厚依存性をほとんど示さず、平均値として $5.2 \times 10^{13} \text{ H}_2/\text{cm}^2$, $3.9 \times 10^{14} \text{ H}_2\text{O}/\text{cm}^2$ の脱離を起こす。脱離量の膜厚依存性がないことから、 SiO_2/Si 界面及び最表面層の Si- H_x や水素結合した H_2O の脱離と推定される。

次に、Fig. 10, 11 に示したバックグラウンドスペクトルから検出下限を推定した。各々のバックグラウンドスペクトルから算出される脱離量 (H_2 は、180~600°C の積分値から、 H_2O は 150~330°C の積分値から評価した。) を繰り返し測定し、ノイズ信号としての標準偏差を求めた。標準偏差の 3 倍の強度以下をノイズ信号と考え検出下限として定義すると、 H_2 と H_2O の両者に対して $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ が検出下限となる。

以上、昇温脱離ガス分析法による半導体集積回路材料

から脱離する無機ガスの定量分析法について検討し, その有効性を検証した. H イオン注入試料あるいはフッ化水素酸系洗浄処理によりダングリングボンドを水素終端した Si ウェハを標準試料として用いた定量方法は, 非常に簡便かつ高感度に測定が行える ($1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 程度の定量については, 測定再現性は相対標準偏差で 5% 内に入る). 従来, 微量な定量分析が困難であった H_2 や H_2O に対しても検出下限が $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ と高感度な測定が容易に行えることから, 半導体集積回路材料やプロセスの評価だけでなく金属中の水素や触媒, 有機薄膜の評価等広く応用できるものと考えている.

本研究を進めるに当たってご協力いただいた内田英次, 時藤俊一ほか関係諸氏に感謝致します.

(1993 年 9 月, 第 54 回応用物理学会)
(学術講演会において一部発表)

文 献

- 例えば, 宮崎栄三編: “表面科学の基礎と応用”, 日本表面科学会編, p. 316 (1991), (フジ・テクノシステム).
- 平下紀夫, 味岡恒夫, 日永 康: 真空, **34**, 813 (1991).
- N. Hirashita, I. Aikawa, T. Ajioka, M. Kobayakawa, F. Yokoyama, Y. Sakaya: Proc. of 28th Reliability Physics Symposium, p. 216 (1990).
- K. Shimokawa, T. Usami, S. Tokitoh, N. Hirashita, M. Yoshimaru, M. Ino: *VLSI Tech. Digest*, p. 96 (1992).
- N. Hirashita, M. Kobayakawa, A. Arimatsu, F. Yokoyama, T. Ajioka: *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 794 (1992).
- N. Hirashita, S. Tokitoh, H. Uchida: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1787 (1993).
- N. Hirashita, M. Kinoshita, I. Aikawa, T. Ajioka: *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 451 (1990).
- N. Yabumoto, K. Minegishi, Y. Komine, K. Saitoh: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L490 (1990).
- C. Okada, I. Takahashi, H. Kobayashi, J. Ryuta, T. Shingyouji: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1186 (1993).
- N. Ikegami, N. Ozawa, Y. Miyakawa, N. Hirashita, J. Kanamori: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2020 (1992).
- N. Ikegami, Y. Miyakawa, J. Hashimoto, N. Ozawa, J. Kanamori: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 6088 (1993).
- 富田 寛, 菊地 正, 古谷圭一: 分析化学, **39**, 553 (1990).
- H. Aoki, E. Ikawa, T. Kikkawa, Y. Teraoka, I. Nishiyama: Ext. Abs. of IC-SSDM, p. 562 (1991).
- 広畑優子: 真空, **33**, 488 (1990).
- 毛利 衛, 品田敏行, 藪本政男, 山科俊郎: 真空, **23**, 172 (1980).
- T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa: *J. Appl. Phys.*, **64**, 3516 (1988).
- G. Schulze, M. Henzler: *Surf. Sci.*, **124**, 336 (1983).
- M. C. Flowers, N. B. H. Jonathan, Y. Liu, A. Morris: *J. Chem. Phys.*, **99**, 7038 (1993).
- Quad REX 200 Residual Geo Analyzer Manual, Sec. 4, (Leybold Inficon Inc.).
- 堀越源一: “物理工学実験 4 真空技術”, p. 73 (1976), (東大出版会).
- M. Todoki, K. Taniguchi, T. Hosoi, K. Ishikuriyama: *Thermochim. Acta*, **134**, 407 (1988).



Quantitative desorption analysis of ultra large scale integration materials by thermal desorption spectroscopy. Norio HIRASHITA* and Taizou UCHIYAMA** (*Oki Electric Industry Co., Ltd., VLSI R & D Center, 550-1, Higashiasakawa, Hachioji-shi, Tokyo 193; **ESCO, 1-3-10, Nishikubo, Musashino-shi, Tokyo 180)

A quantitative method to evaluate desorbed gasses from ULSI materials has been investigated by thermal desorption spectrometry using a quadrupole mass spectrometer. Thermal desorption studies for hydrogen ion implanted Si wafers exhibited good reproducibility of measurements. The reproducibility of the H_2 desorption peak area in the thermal desorption spectra was found to be within 5% of relative standard deviation between measurements for the $5 \times 10^{14} \text{ H}_2/\text{cm}^2$ sample. Also a good calibration curve was established between the peak area and the amount of implanted hydrogen, ranging from 10^{15} to $10^{16}/\text{cm}^2$. The quantitative analysis of H_2 desorption revealed that HF treated Si(001) surfaces were almost perfectly terminated by hydrogen. It was also confirmed from desorption analysis of ULSI materials that inorganic desorbed species can be quantitatively evaluated by using the calibration curve and by taking into account of fragmentation factor, ionization probability and transmission factor in mass spectrometry,

and pumping speed for the desorbed gasses. The detection limit was approximately $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$, even for H_2 and H_2O . This work demonstrated a successful application of thermal desorption spectroscopy to quantitative analysis of species in the range of $10^{13} \sim 10^{17}/\text{cm}^2$ from ULSI materials.

(Received February 2, 1994)

Keyword phrases

thermal desorption spectroscopy; quantitative analysis of inorganic gas evolution; calibration with H ion implantation; desorption from ULSI materials.
