

ANALISIS DE SUPERFICIES DE SOLDADURAS EUTECTICAS  
DE Sn/Pb

L.J. Matienzo\* y D.C. VanHart

INTRODUCCION

El uso de soldaduras como medios de conexión en la industria micro-electrónica es un proceso muy común en este tipo de aplicaciones. Normalmente, es imposible encontrar un ensamblaje electrónico que no contenga este medio de unión. Las soldaduras son uniones que contienen, algunas veces, productos de reacción de uno o más de sus componentes con un metal, generalmente con la formación de compuestos de tipo intermetálico. Al mismo tiempo, ya que se utilizan materiales de distintas composiciones de los mismos elementos en ensamblajes electrónicos, muchas veces es necesario tener información en las variaciones en composición que resultan en estos tipos de superficies durante los procesos industriales de manufactura. Estos cambios afectan el comportamiento de diversos materiales y pueden causar buenos resultados o fallas prematuras de los componentes en un producto.

Una nueva alternativa para reemplazar estos materiales es el uso de adhesivos del tipo conductor pero pocas aplicaciones de este método se conocen [1]. En este caso, el medio de conducción eléctrica está basado en el contacto de partículas puras de un metal o una capa del mismo metal sobre otro material

---

\* IBM Corporation, Microelectronics Division, Endicott, NY 13760-8445, USA e-mail : matienzo@vnet.ibm.com

dispersados en una matriz de polímero, generalmente un epóxido, el cual se puede curar en un rango específico de temperatura y tiempo para producir la conexión que se desea.

En este artículo, el tipo y composición de soldaduras de grado electrónico que se va a discutir está limitado a aleaciones binarias de estaño y plomo porque éste es el medio más común para hacer conexiones. Las aleaciones de estaño y plomo con uso práctico se han utilizado en soldaduras desde los tiempos de los romanos, pero en esos casos específicos, las concentraciones típicas generalmente oscilaban en composiciones de 50% Pb a 50% Sn en peso. Con avances en el estudio metalúrgico de estas aleaciones, las propiedades más importantes que dependen de la composición de las aleaciones se han determinado y muchas de estas combinaciones se encuentran en el mercado industrial.

Una descripción breve del sistema binario de Sn-Pb se puede hacer a través de un diagrama de fases en el cual se expresan las concentraciones de equilibrio de uno de los solutos (abcisa) contra la temperatura (ordenada) de observación. Figura 1 presenta el diagrama binario de fases para el sistema Sn-Pb. En una forma breve, el diagrama resume el comportamiento de una mezcla de átomos de Sn y Pb como una función de la temperatura. A los extremos del rango, se encuentran los puntos de fusión de los metales individuales puros. También, la variación gradual de composición y temperatura se observa en este diagrama. Un punto importante en este diagrama muestra la co-existencia de las fases líquidas y sólidas de la mezcla en equilibrio con

Tabla 1. Composiciones de aleaciones eutécticas de Sn-Pb\* sometidas a una variedad de condiciones experimentales de Análisis (Valores expresados en porcentajes por peso)

Muestra	Área, BSE %Sn	Área, BSE %Pb	EDS %Sn	EDS %Pb	XPS %Sn	XPS %Pb
Inicial	60.8	39.2	57.5	42.5	60.4	39.6
e + Iones	96.7	3.3	95.0	5.0	76.0	24.0
Rayos-X + Iones	96.2	3.7	95.2	4.8	76.9	23.1

\* Composición teórica en peso es 63% Sn y 37% Pb

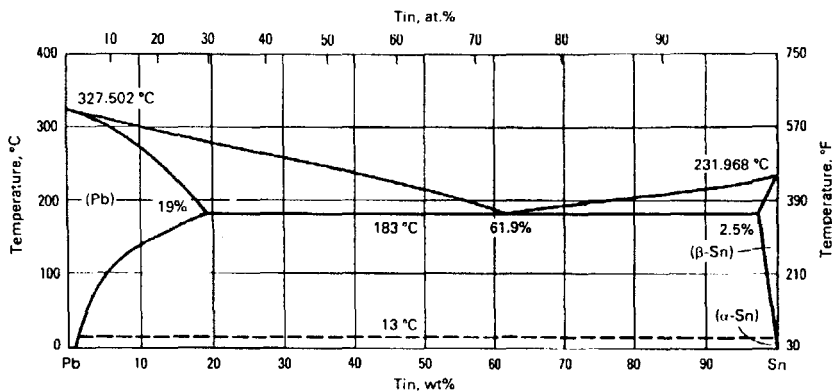


Figura 1. Diagrama de fases para el sistema binario Sn-Pb.

un correspondiente mínimo valor de temperatura a aproximadamente  $183^{\circ}\text{C}$ . Este caso especial se conoce como el punto eutéctico del sistema Sn-Pb donde la composición de la aleación es aproximadamente 63% (w/w, o peso/peso) Sn y 37% (w/w) Pb. Sin embargo, es práctica común de que los procesos industriales con soldaduras eutécticas se efectúen a temperaturas un poco más altas (15 a  $75^{\circ}\text{C}$  sobre  $183^{\circ}\text{C}$ ) para reducir problemas asociados con la viscosidad de la mezcla y la baja tendencia de desplazamiento de soldadura fluida sobre otras superficies metálicas [2].

Una descripción metalúrgica de la mezcla eutéctica indica que en la composición de interés, la fase solidificada contiene granos pequeños ( $<10\text{ mm}$ ) y dispersados de las dos fases sólidas. Cualquier desviación en la dirección de una composición más alta en plomo introduce la precipitación de granos puros de este elemento en una matriz de la composición eutéctica. Por razones similares, una desviación hacia la zona más rica en estaño produciría una situación similar pero con la precipitación de granos discretos de estaño. Estas estructuras y divergencias se han ilustrado bastante bien en la literatura de soldaduras y el lector interesado puede encontrar estas descripciones fácilmente [2].

En algunas otras aplicaciones, sin embargo, más de una composición de soldaduras del tipo Sn-Pb se necesita para poder fabricar un componente electrónico [3]. Por ejemplo, cuando se utilizan circuitos del tipo flexible (TBGA) conocidos como Tape Grid Ball Array (bolas de soldadura organizadas en redes con circuitos eléctricos sobre un material flexible tal como

una capa de poliimida), los puntos de soldadura eutéctica localizados en una segunda estructura deben unirse a la soldadura que está situada en la superficie de la cinta metalizada de poliimida. La composición común de las bolas de soldadura localizadas en esta segunda estructura contiene combinaciones tales como 10% Sn-90% Pb (w/w). La razón principal por la diferencia en composiciones que forman la unión final se debe a la necesidad de evitar el colapso de las bolas de soldadura presente en la cinta metalizada ya que a la temperatura del proceso (debajo del punto de fusión de las bolas) solamente funde la composición eutéctica presente en la superficie de la tarjeta base de circuitos (card) y el deslizamiento y adherencia de esta aleación sobre las superficies esféricas produce una unión mecánica y eléctrica aceptable.

En términos generales, la pureza de soldaduras del tipo binario es importante para asegurar procesos reproducibles y también proveer las propiedades mecánicas deseadas en la región de unión. Efectos de impurezas tales como zinc y cadmio, pueden introducir cambios en energías de superficies de las soldaduras en el estado líquido [4]. En otros casos, la adición de un pequeño porcentaje de plata, por ejemplo, para obtener una aleación del tipo 62% Sn-36% Pb-2% Ag resulta en soldaduras más robustas sin reducción de ductilidad [5]. Las impurezas son típicamente producidas como resultado de la disolución de metales en procesos de fabricación que pueden dejar periódicamente pequeñas cantidades de material en baños de soldaduras fundidas.

Como se ha descrito anteriormente, muchas de las aplicaciones comunes de soldaduras del tipo binario en la industria microelectrónica usan estos materiales en la forma de esferas hechas con elementos de alta pureza. Estas esferas se ofrecen en un rango de diámetros generalmente menores que 50 mils (1 mil es equivalente a  $1 \times 10^{-3}$  pulgadas ó 25.4 mm). Ya que muchas veces es importante evaluar la composición de la aleación, deben utilizarse métodos que pueden ofrecer cuantificación de las soldaduras. Al mismo tiempo, la información que uno debe derivar dicta el tipo de método instrumental deseado. Como ejemplo, uno puede citar el uso de la espectroscopía electrónica del tipo Auger (AES) o de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS ó ESCA) para rendir información proveniente de una profundidad de 50 a 100 Å [6]. Alternativamente, información composicional de la masa en bruto se puede obtener a través de mediciones de fluorescencia de rayos-X (XRF) o por métodos clásicos de química analítica. Además de diferencias en la escala de profundidad para obtener un análisis, las limitaciones impuestas por las dimensiones usadas por algunas de estas uniones y los materiales

que se utilizan también restringen la selección de métodos analíticos. Otro factor que es bastante importante en estas consideraciones es la segregación de componentes de la aleación no sólo en profundidad sino también en un plano particular del mismo material. Este último punto es más crítico con técnicas que ofrecen la probabilidad de poder analizar áreas microscópicas de un material. Ya que la aleación eutéctica se ha descrito como una dispersión de átomos de Sn en átomos de Pb, los resultados dependen de la posición y las dimensiones de la columna analítica de radiación que se utiliza.

Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades de las superficies son importantes en el comportamiento de materiales porque controlan propiedades tales como el recubrimiento de superficies metálicas por la soldadura y la reacción con fluidos orgánicos capaces de disolver capas de óxidos, proceso necesario para unir dos capas de metal. La reacción de fluidos orgánicos del tipo ácido con los óxidos de superficies ha sido demostrada por medio de investigaciones que han utilizado el análisis de espectroscopía del infrarrojo [7]. Por estas razones, es muchas veces necesario analizar superficies con técnicas como XPS ó AES. La selección de la técnica instrumental que se va a utilizar depende del tipo de información que uno quiere obtener. Una complicación adicional se presenta aquí ya que las superficies de interés son curvas por lo cual las posibilidades de análisis del tipo cuantitativo son todavía más difíciles.

En otras circunstancias, es a veces importante obtener la composición sucesiva de capas debajo de la profundidad típica de ensayo (50 a 100 Å). Por esta razón se usa una columna de iones que puede bombardear la muestra y remover capas sucesivas de átomos (ion beam depth profiling). Después de cierto intervalo, la nueva superficie se analiza con AES ó XPS. Idealmente, la geometría preferida en este tipo de trabajo es una superficie plana. Los diagramas de profundidad que se obtienen en estos experimentos pueden utilizarse para describir la distribuciones atómicas como una función de intensidades de las señales o si se conocen los factores de sensibilidad de los varios elementos presentes en las capas, es posible intentar la cuantificación de estas distribuciones. Una diferencia crítica existe inclusive con respecto a las señales obtenidas por estos métodos. AES usa señales del tipo derivadas mientras que XPS utiliza señales integradas. Por supuesto, estas consideraciones asumen que los valores de cuantificación son correctos y no existen efectos geométricos. Es importante remarcar que las señales del tipo derivadas se miden de extremo a extremo (peak-to peak height intensity) mientras que las señales integradas rinden medidas de áreas las cuales son más precisas. Otro punto bastante

importante es el comportamiento de los átomos individuales (Pb y Sn) en una capa a cierta profundidad cuando reciben el flujo de iones durante el bombardeo. Si hay posibilidades, la probabilidad de una tendencia preferencial de ciertos átomos en abandonar la superficie (preferential sputtering) puede afectar los resultados cuantitativos obtenidos. Estos efectos se han medido experimentalmente en una variedad de voltajes y han sido tabulados para varios elementos sometidos al bombardeo de iones del tipo Ar<sup>+</sup> [8]. A pesar de todo, no se conocen las consecuencias de este fenómeno en la cuantificación de superficies.

La intención de esta comunicación es comparar los resultados del tipo cualitativo y cuantitativo que se pueden obtener cuando se utilizan técnicas de superficies tales como XPS y el bombardeo con una columna de iones para describir superficies u otras capas más profundas de la mezcla eutéctica de Sn-Pb. Este análisis de composición y naturaleza química se hace en superficies planas obtenidas a través de un corte mecánico en la masa profunda de una esfera del mismo material. Luego, con la ayuda del bombardeo iónico, las capas más profundas son expuestas y analizadas con XPS en puntos en los cuales las intensidades de Sn y Pb se mantienen constantes. Los resultados obtenidos con XPS son contrastados con información derivada en un microscopio electrónico de rastreo (SEM) equipado con un sistema de energía de dispersión de rayos-X (EDS) para cuantificación elemental de los componentes de la aleación. Imágenes obtenidas con SEM sirven como ayuda en la determinación de la distribución elemental obtenida como consecuencia de la eliminación de capas superficiales y el bombardeo iónico.

## SECCION EXPERIMENTAL

Los experimentos que se reportan en esta comunicación se efectuaron en muestras de soldaduras de composición eutéctica del tipo Sn-Pb. Esferas de soldadura con un diámetro de  $50 \pm 0.003$  mils (Indium Corporation of America) fueron seccionadas con una cuchilla a través de sus diámetros para presentar una capa plana de la profundidad de masas de estas esferas. Las muestras fueron analizadas por medio de espectroscopía electrónica de rayos-X (XPS) y por medio de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS).

Análisis del tipo XPS se obtuvo en un espectrómetro PHI modelo 5500 equipado con una fuente de rayos-X del tipo Mg K<sub>α</sub> que permite la producción de fotoelectrones con una energía de enlace en el rango de 1253.6 a 0 eV.

En todos los experimentos, las muestras fueron analizadas con una señal de 400 mm de diámetro obtenida con un voltaje de 14 kV y una potencia de 400 watts en el ánodo. Se obtuvieron dos tipos de espectros. El primer tipo se obtuvo en el rango total de energía entre 0 y 1100 eV (detector pass energy = 187.5 eV). Este tipo de espectro presenta una descripción de todas las señales detectadas y provenientes de los diferentes niveles excitados por los rayos-X. Espectros de alta resolución se obtuvieron en ventanas específicas (detector pass energy = 11.75 eV) de energías características para medir las señales correspondientes a los niveles C1s, O1s, Pb4f y Sn3d.

El bombardeo de las superficies se hizo a través de un generador de iones Ar<sup>+</sup>. Se introdujo gas Ar en la cámara analítica a través de un bombeo diferencial para mantener un vacío de  $1 \times 10^{-8}$  torr. El generador de iones operó con un voltaje de 4 kV, corriente de 25 mA y un tamaño de muestra de 3 mm por 3 mm. La producción de iones se produjo en ciclos de un minuto y luego la nueva superficie fue analizada con XPS (detector pass energy = 58 eV). Este experimento se condujo por 30 minutos y un diagrama de profundidad fue obtenido y expresado como porcentaje atómico en función del tiempo de bombardeo. Finalmente, la composición de la superficie fue obtenida a través de espectros de alta resolución de las regiones de interés con el uso de factores de cuantificación atómica y medición de áreas debajo de las bandas en las regiones deseadas.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron realizados con un microscopio Amray 1610 equipado con un sistema de análisis dispersivo de energía de rayos-X (EDS) identificado como sistema Noran TN-5500 y un detector Micro-Z que puede identificar elementos con números atómicos mayores que el del carbón. El voltaje de aceleración de la columna de electrones que se utilizó fue 20 kV. El análisis cuantitativo de las muestras se obtuvo con un programa de corrección cuantitativa conocido como programa ZAF el cual incluye el factor de corrección de número atómico (Z), factor de corrección de absorción (A) y factor de corrección de fluorescencia (F), respectivamente. La calibración inicial de las señales se hizo a través del uso de muestras puras de plomo y estaño. Las imágenes del tipo SEM se obtuvieron con el método de contraste atómico (BSE) y las imágenes fueron examinadas con un programa capaz de producir resultados cuantitativos con las áreas obtenidas en esta manera. Las áreas seleccionadas fueron transformadas en imágenes binarias basadas en una escala de graduación gris capaz de separar las contribuciones individuales del plomo y del estaño.

## DISCUSION Y RESULTADOS

### a) Superficie Antes del Bombardeo Iónico

Imágenes de las superficies del tipo BSE de las muestras iniciales indican que una porción de la fase que contiene el plomo se ha deslizado durante la preparación y exposición de la masa bruta de la soldadura. Una imagen representativa se muestra en la Figura 2 donde las áreas más blancas corresponden a las zonas que contienen plomo. Análisis del tipo XPS se efectuó tan pronto como las muestras se prepararon para reducir la contaminación de estas superficies. El espectro del tipo XPS de estas muestras indica que la superficie creada contiene átomos de Sn, Pb, O, y C (ver Figura 3). La razón por la cual estos dos últimos elementos se detectan es simplemente por la rápida reacción de la nueva superficie con el oxígeno ambiental y la adsorción de capas de hidrocarburos presentes en el ambiente.

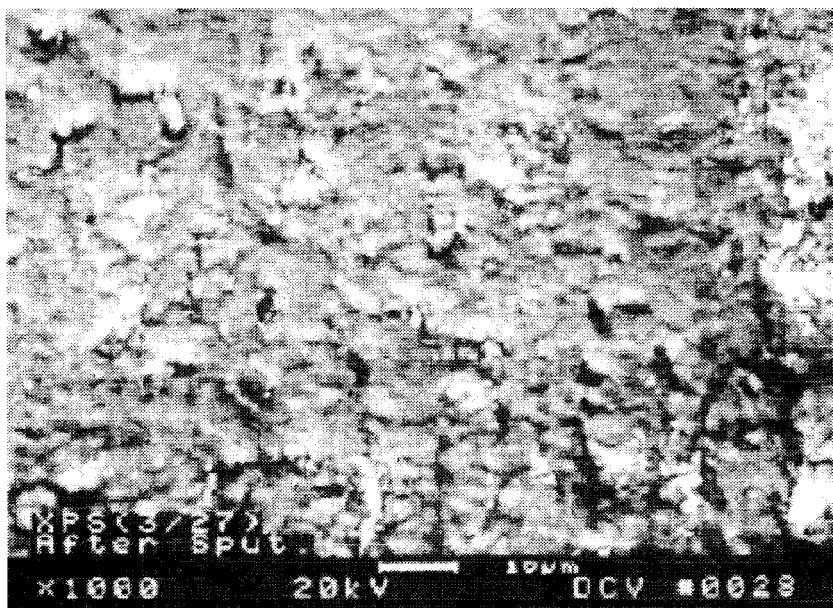


Figura 2. Fotografía de contraste de números atómicos (BSE) obtenida en una superficie eutéctica de Sn-Pb.





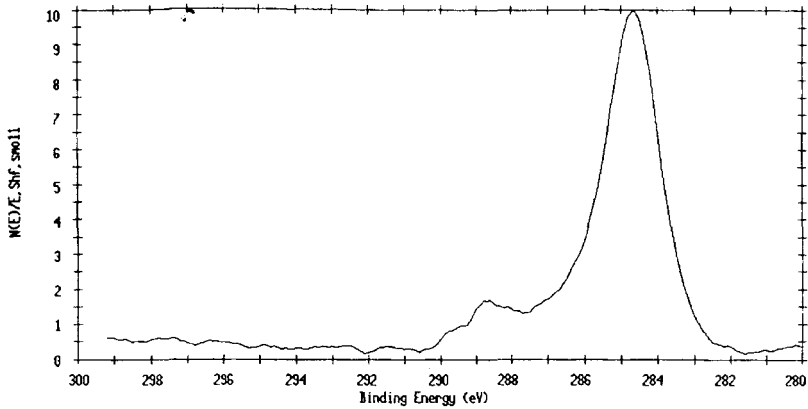


Figura 4. Espectro de alta resolución del tipo XPS obtenido en la región C1s de una superficie eutéctica de Sn-Pb.

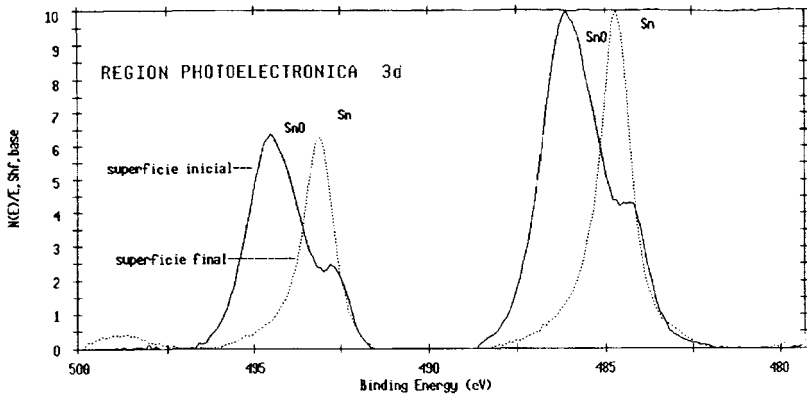


Figura 5. Espectros de alta resolución del tipo XPS de una muestra eutéctica de Sn-Pb antes y después del bombardeo iónico con  $\text{Ar}^+$ . La región Sn3d se muestra arriba y la región Pb4f de este material se muestra debajo de la otra región.

eutéctico por medio de EDS resultó en una composición atómica de 70.2% Sn y 29.8% Pb. Este tipo de análisis no sólo toma en consideración composiciones en las superficies sino también incluye medidas de masa (bulk measurements) hasta una profundidad varias veces mayor que la producida por XPS. Por ejemplo, cuando se utiliza un voltaje de 20 kV en el análisis, los cálculos teóricos del tipo Monte-Carlo indican que las señales detectadas

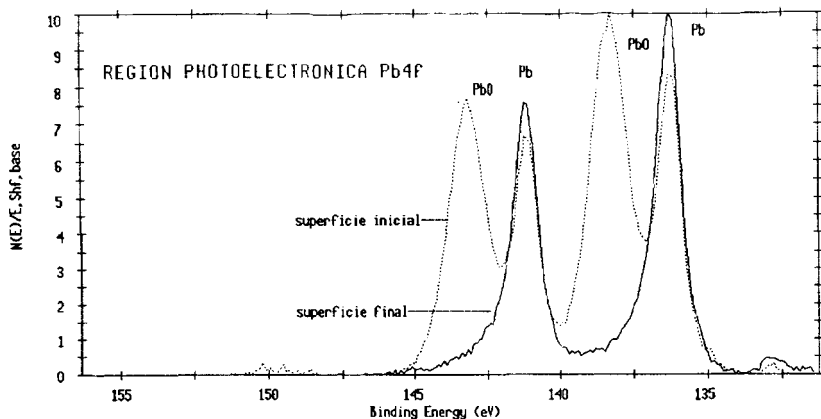


Figura 5b. L

tienen una profundidad de hasta aproximadamente 2.1 mm [10]. Si se utiliza la medida comparativa de áreas producidas por contraste atómico, uno puede también evaluar estas concentraciones, sin embargo, en este caso, los valores que se obtienen de esta manera son porcentajes de masa [11]. Los resultados obtenidos para la misma muestra analizada arriba por EDS produce en este caso los valores de 60.8% Sn y 39.2% Pb (w/w). La conversión de estos valores en porcentajes atómicos produce valores equivalentes a 73.0% Sn y 27.0% Pb. Aunque parece que los resultados de XPS no corresponden a estos valores, otra forma de expresión de los mismos resultados utiliza sólo las concentraciones de los dos elementos en la aleación. En este caso, la composición relativa obtenida por XPS rinde 72.1% Sn y 27.1% Pb. Estos resultados son bastante aceptables inclusive cuando se considera que el método de preparación de muestras posiblemente desliza un poco de plomo sobre la superficie de la mezcla eutéctica durante el corte mecánico y de la certeza de aproximadamente  $\pm 5\%$  en este tipo de análisis cuantitativo (ver Figura 1).

#### b) Superficie Después del Bombardeo Iónico

La Figura 6 presenta una imagen del tipo BSE obtenida en una muestra que ha sido sometida al bombardeo de iones de  $\text{Ar}^+$ . En este caso la cantidad de la fase de número atómico más alto (plomo) se ha reducido más. Estas regiones parecen ser más definidas y pequeñas cuando se comparan con las zonas más grandes pero difusas que se ven en las superficies iniciales. Con el uso del bombardeo iónico sobre la superficie inicial, se puede obtener un

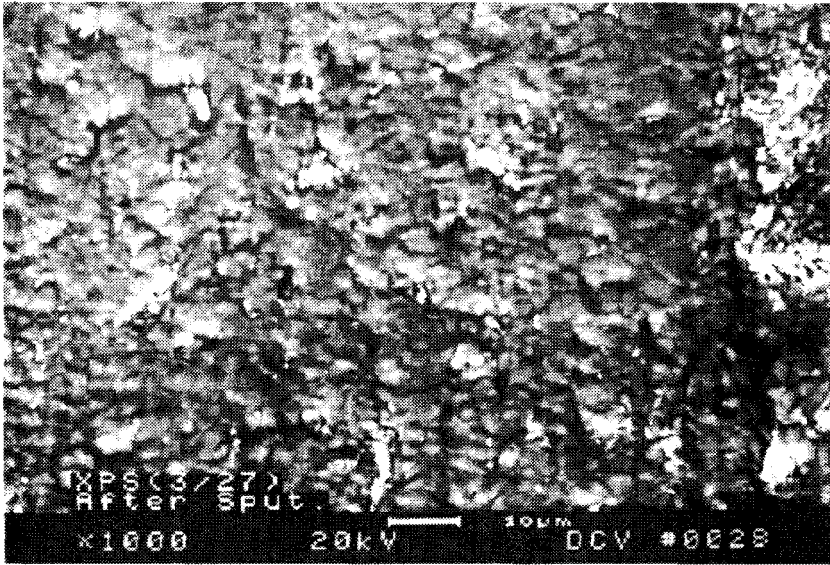


Figura 6. Fotografía de contraste de números atómicos (BSE) obtenida en una superficie eutéctica de Sn-Pb después del bombardeo iónico con Ar<sup>+</sup>.

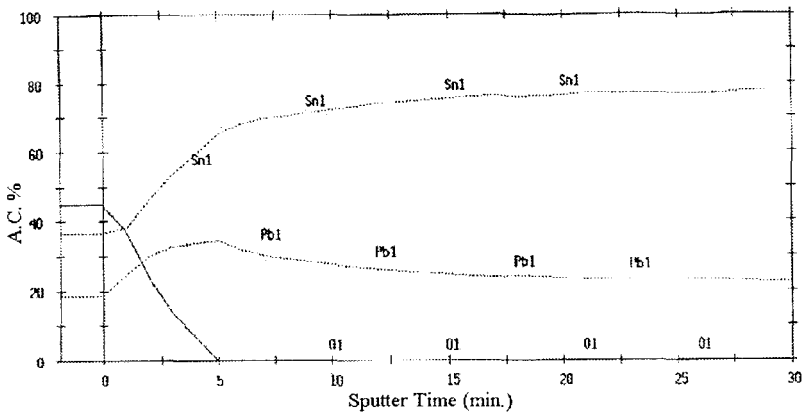


Figura 7. Diagrama de profundidad periódica obtenido con la técnica de XPS en una muestra de una superficie eutéctica binaria de Sn-Pb bombardeada con iones Ar<sup>+</sup>. Un minuto de bombardeo corresponde a una profundidad de 50 Å.

diagrama de distribución elemental como una función de profundidad. En estos experimentos, el proceso se continuó por 30 minutos. En el presente sistema, cada ciclo (1 minuto) produce la eliminación de una capa de cobre de 50 Å de espesor. Como se puede ver en la Figura 7, las composiciones que se obtienen son bastante constantes después de unos minutos. Aunque estos diagramas se pueden expresar en porcentajes atómicos, estos valores son aproximados y es necesario medir las concentraciones atómicas al final del experimento con espectros de alta resolución. Los resultados obtenidos de esta manera indican que las concentraciones atómicas medidas son 84.7% Sn y 15.3% Pb. Una comparación de estos resultados con las concentraciones iniciales aparece como una discrepancia en estas medidas o que, alternativamente, el proceso analítico ha introducido el enriquecimiento de estaño en la superficie final de tal manera que la composición del material ya no es eutéctica. Es necesario remarcar aquí que aunque XPS es un método analítico de superficies, la penetración de la columna de rayos-X capaces de producir la emisión de fotoelectrones es del orden de varios micrómetros en la muestra sujeta al análisis.

Una medida comparativa utilizando el método ZAF con las señales obtenidas con EDS y una columna de electrones de 20 kV en la misma muestra utilizada en el experimento del tipo XPS resulta en valores atómicos de 97.2% Sn y 2.8% Pb. Cálculos similares utilizando las áreas obtenidas por medio del método BSE rinden valores de 97.8% Sn y 2.2%Pb atómico. Estos resultados prueban que en verdad, la muestra analizada contiene casi estaño solamente en el volumen examinado. Aunque estos valores parecen indicar otra discrepancia con los porcentajes obtenidos con XPS es necesario recordar que las dos técnicas analíticas usan distintos métodos de excitación (rayos-X y electrones) para producir las señales detectadas, es posible que las diferencias se deban a estas razones. Para descartar la posibilidad que las diferencias se deben a un efecto adicional de la columna de electrones en el microscopio SEM, el nivel de profundidad de una segunda muestra se obtuvo de la manera usual excepto que una columna de electrones con un voltaje de 5 kV se mantuvo sobre la muestra hasta el final del experimento. Los resultados obtenidos con los métodos de medición del tipo ZAF y de áreas produjeron valores comparables con los resultados obtenidos con la muestra sometida a una columna de rayos-X durante el bombardeo iónico. El Cuadro I presenta los resultados obtenidos en varios experimentos expresados como porcentajes de masa. Es importante mencionar que los resultados obtenidos con el método de áreas expresan los porcentajes de los elementos calculados como áreas parciales de las áreas totales en las imágenes usadas.

## CONCLUSIONES

Estos experimentos demuestran que la utilización de métodos analíticos para el análisis de superficies tales como XPS y EDS o la medida comparativa de áreas obtenidas por medio del método de contraste atómico (BSE) pueden producir resultados aproximadamente similares en muestras que no se han sometido a ninguna alteración física o química. En realidad, los valores obtenidos son comparables a los valores teóricos de composición de una mezcla eutéctica de Sn-Pb.

La variación en los resultados se atribuye a diferencias en el volumen en el cual se producen las señales que pueden alcanzar al detector de cada sistema instrumental.

Realmente, la introducción del bombardeo de iones sobre la superficie de la soldadura produce resultados que indican una concentración más alta de estaño a profundidades mayores de la muestra. Estos resultados se verifican con los métodos utilizados en el microscopio electrónico de barrido.

La presente investigación elimina la posibilidad que una muestra sometida a una columna de electrones durante el bombardeo iónico introduzca una mayor alteración de composición de la muestra eutéctica con respecto a los resultados obtenidos con XPS en combinación con el bombardeo iónico.

En realidad, lo que parece determinar la diferencia en la evaluación de los resultados analíticos son los distintos volúmenes de interrogación que estos métodos utilizan. En nuestro caso, la situación es más complicada ya que parece que XPS solamente da información limitada a menos de 100 Å de profundidad pero EDS provee información más profunda. Esto sugiere que una técnica como XPS no puede medir con precisión la pérdida de átomos de plomo debajo de la superficie introducida por el bombardeo iónico, razón por la cual los resultados de las otras mediciones resultan en una concentración bastante alta de estaño.

Finalmente, con respecto a la diferenciación de ambientes químicos, XPS sin duda representa la técnica por excelencia para detectar composiciones químicas y tipos de enlace en una superficie. Sin embargo, debe tenerse sumo cuidado cuando estos métodos de análisis se emplean en la caracterización de superficies de soldaduras eutécticas de Sn y Pb.

## REFERENCIAS

- [1] M.A. Gaynes, L.J. Matienzo, J.A. Zimmerman, and D.C. VanHart: "Analysis and Characterization of Electrically Conductive Adhesives", Materials Research Society Meeting Proceedings, December 1996, Boston, MA, en prensa (1997).
- [2] H.H. Manko: "Solders and Soldering", Second edition, McGraw-Hill Co., New York, NY, p. 56 (1979).
- [3] L.J. Matienzo and F.D. Egitto: "Adhesion Issues in Microelectronic Packaging", Solid State Technol. **38**, 99 (1995).
- [4] R.J. Klein Wassink: "Soldering in Electronics", Second edition, Electrochemical Publications Limited, Isle of Man, British Isles, p. 167 (1989).
- [5] W.N. Hampshire en: "Electronic Materials Handbook", Vol. 1: Packaging, Section 6: Solders, ASM International, Materials Park, OH, p. 633 (1989).
- [6] L.J. Matienzo: "Caracterización Microscópica de Superficies en la Ciencia de Materiales", Revista de Química, PUCP **X**, 47(1996).
- [7] R.W. Snyder: "Diffuse Reflectance FT-IR Analysis of Rosin Flux-Metal Oxide interactions", Appl. Spectroscopy **41**, 460(1987).
- [8] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyasawa, K. Morita, R. Shimizu, and H. Tawara: "Energy Dependence of the Ion-Induced Sputtering Yields of Monoatomic Solids", At. Data Nucl. Tables **31**, 1(1984).
- [9] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, and G.E. Mullenberg: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, p. 38 (1979).
- [10] K. Kanaya and S. Okayama: "Monte-Carlo Simulations", J. Appl. Phys. D. Appl. Phys. **5**, 43(1972).
- [11] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin: "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", Plenum Press, New York, NY, p. 76 (1981).