

〈연구논문〉

in-line XPS와 AFM을 이용한 유기물의 UV/ozone 건식세정과정 연구

이경우 · 황병철 · 손동수 · 천희곤 · 김경중* · 문대원* · 안강호**

울산대학교 재료공학과, *한국표준과학연구원

**한양대학교 기계공학과

(1995년 5월 8일 접수)

UV/ozone Cleaning Processes for Organic Films on Si Studied by in-line XPS and AFM

**K. W. Lee, B. C. Hwang, D. S. Son, H. G. Chun,
K. J. Kim*, D. W. Moon* and K. H. Ahn****

Department of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

**Surface Analysis Group, KRISS*

***Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea*

(Received May 8, 1995)

요약 - 본 실험에서는 실리콘 웨이퍼 위에 photoresist(PR)와 octadecyltrichlorosilane(OTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$)를 입혀서 UV/ozone 처리를 하였을 때 어떻게 유기물질들이 UV/ozone과 반응하여, 어떻게 표면에서 제거되는지를 in-line으로 연결된 XPS로 분석하고 반응시킨 표면들의 거칠기(roughness)를 AFM을 이용하여 관찰하였다. 실험결과 상온에서 UV/ozone 처리를 했을 경우, PR과 OTS 같은 유기물질이 표면에서 산화되는 것을 알 수 있었으나 이들이 제거되지 않고 표면에 그대로 남아있음을 알 수 있었다. 그러나 가열하면서 (PR : 250°C, ORS : 100°C) UV/ozone 처리를 하였을 경우 표면에서 산화됨과 동시에 이를 산화물들이 표면에서 제거됨을 알 수 있었다. XPS 분석으로부터 이들의 산화 반응물은 PR과 OTS 모두 $-\text{CH}_2\cdot\cdot$, $-\text{CH}_2\text{O}\cdot\cdot$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{COO}\cdot\cdot$ 를 가지는 것으로 나타났으며, 열에너지에 의해서 이들이 표면에서 제거되는 것으로 나타났다. AFM 분석결과는 상온에서 UV/ozone 처리를 하였을 경우에 표면의 거칠기가 적은 반면, 가열하면서 UV/ozone 처리를 하였을 경우에는 표면의 거칠기가 다소 증가하였다.

Abstract - In this work, photoresist (PR) and octadecyltrichlorosilane (OTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$) on Si were removed by the UV/ozone cleaning method and the surfaces were analyzed by in-line XPS to study mechanisms how the organic films react with UV/ozone and removed from the surface. The surface topographic changes were also observed by AFM. UV/ozone treatments of PR and OTS films at room temperature resulted in the oxidation of the organic surface contaminants, which remained on the surface of the silicon substrates at room temperature. The PR and OTS were oxidized and desorbed very rapidly by UV/ozone treatment at 100°C and 200~250°C, respectively. From the XPS analyses, it was found that PR and OTS were oxidized to compounds having $-\text{CH}_2\cdot\cdot$, $-\text{CH}_2\text{O}\cdot\cdot$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{COO}\cdot\cdot$ and desorbed from the surface upon heating. The AFM results showed that the UV/ozone treatments of PR and OTS at room temperature did not increase the surface roughness, but the surface roughness was increased at the higher temperature (PR : 250°C, OTS : 100°C).

1. 서 론

자외선(ultraviolet light)⁰¹ 유기 분자를 분해시킬 수

있다는 것은 오래 전부터 알려져 있었으나 자외선을 이용한 세정 연구가 시작된 것은 70년대 중반 이후부터였다. 184.9 nm의 파장을 가진 자외선은 오존을 발

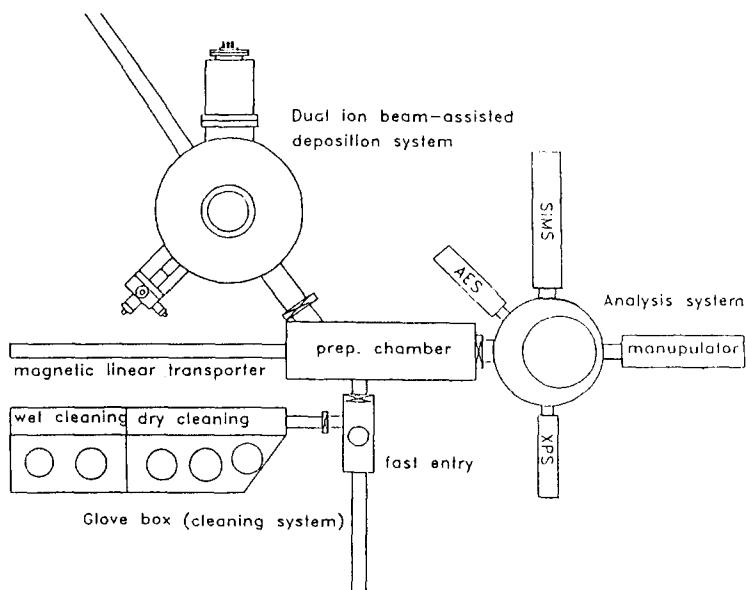


Fig. 1. Schematic diagram of *in-line* surface analysis system.

생시키는 역할을 하며, 253.7 nm의 파장을 가진 자외선은 대부분의 유기물에 의하여 흡수되는 한편, 오존에 의하여서도 흡수되어 오존을 산소로 재분해하기도 한다[1]. 1976년 이후부터 자외선과 오존을 이용한 세정방법이 본격적으로 연구되기 시작하였으며 현재는 실제 제품 공정에도 많이 응용되고 있다. 반도체 산업의 제조 공정에서 웨이퍼(wafer)내 오염제거 기술은 수율과 직접적인 연관을 갖고 있기에 매우 중요하다. 세정(cleaning)을 통한 오염의 제거기술은 초기에는 단순한 수준의 오염 물질 제거의 수단으로 인식되었지만, 급속한 반도체 기술 발전에 따라 보다 더 체계적인 연구와 개발의 필요성이 증대하고 있다. 그중 대표적인 것이 UV-excited halogen radical을 이용한 금속오염 제거 및 UV/ozone을 이용한 유기물 오염 제거이다. 하지만 이들의 세정에 대한 반응기구는 명백하게 규명되어 있지 않다[2, 3].

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 위에 photoresist(PR)와 octadecyltrichlorosilane(OTS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$)을 입혀서 UV/ozone 처리를 하였을 때 어떻게 유기물질들이 UV/ozone과 반응하며, 어떻게 표면에서 제거되는지를 *in-line*으로 연결된 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 분석하였으며, 반응시킨 표면들의 거칠기(roughness)를 AFM(atomic force microscope)을 이용하

여 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장비

본 실험에서 사용한 전체 장비의 구성은 박막증착을 위한 이온빔 증착장비(dual ion beam sputtering deposition system)와 세정을 위한 글로브 박스(glove box), 그리고 박막분석을 위한 표면분석장비로 구성되어 있다. 각 장비들은 10^{-8} torr로 유지되는 진공 터널로 연결되어 있다. 진공 터널을 통해 시편을 전달할 때 장비와 터널 사이에 부착된 밸브(gate valve)를 열어준 후 자석으로 된 운송봉(magnetic linear transfer rod)에 시편을 걸어 대기중에 노출없이 *in-line*으로 세정, 박막증착, 분석까지 가능하도록 되어 있다. 전체 장비의 구성은 그림 1에 나타내었다.

그림 1에서 보는 바와 같이 Vacuum Science Workshop(VSW)에서 제작된 다목적 표면 분석 장비에는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy), AES(Auger Electron Spectroscopy), SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)가 초고진공 챔버에 구성되어 있다. XPS 분석 장비는 시료의 binding energy를 측정함으로써 표면 원자의 chemical state와 조성에 관한 정보를 얻을 수 있다.

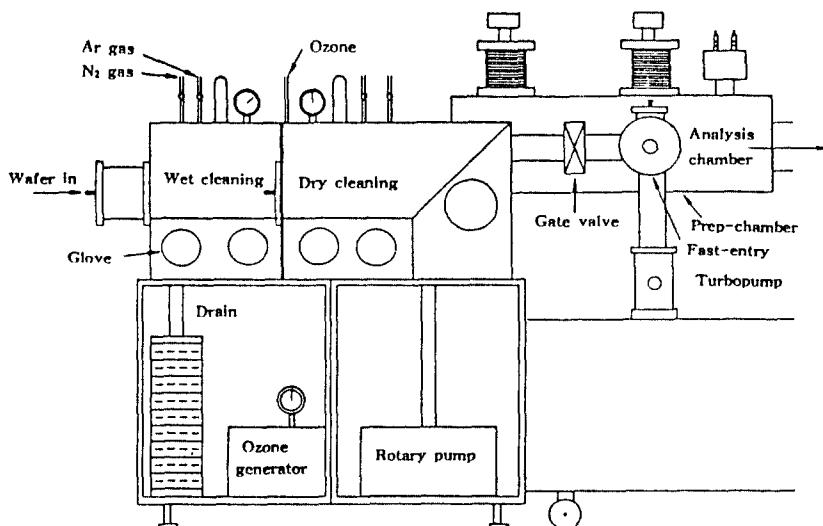


Fig. 2. Schematic diagram of glove box.

X-ray source는 Al K α 의 1486.6 eV X-ray beam을 보통 이용하며, Au의 4f_{7/2}의 84.0 eV의 binding energy를 기준으로 분석한다. Auger electron을 이용하는 AES 분석은 박막의 조성 및 깊이에 따른 분석이 용이하다. SIMS 분석 장비는 분석하는 시편의 종류에 따라 아래 곤 가스 외에 산소 가스를 사용할 수 있는 duoplasmatron ion source와 quadrupole mass analyzer로 구성되어 있다. 그리고 유전막을 분석할 때 전하의 축적 현상을 줄여주기 위하여 electron flood gun이 부착되어 있다. SIMS는 주로 ppm 단위의 극미량분석과 깊이에 따른 분석을 할 때 사용한다.

세정을 위하여 사용한 glove box는 그림 2에서 보는 바와 같이, 시편이 들어오면 진공을 뽑은 다음에 아래 곤 가스를 채우는 부분, 습식세정작업(wet cleaning)을 하는 부분과 건식세정작업(dry cleaning)을 하는 부분으로 분리되어 있다. 첫번째 부분은 외부와 glove box 내부와의 접촉을 방지해 주는 역할을 하며, 습식세정부분에서는 자연산화막을 제거하거나 시편의 전처리 과정을 한다. 건식세정부분에서는 자외선 세정(UV-excited cleaning)을 할 수 있도록 되어 있으며, 다목적 표면 분석 장비로 직접 이송할 수 있도록 특별히 고안되어 설치되어 있다.

그림 3은 UV/ozone 세정장치의 개략도이다. 이 UV/ozone 세정장치는 glove box내의 건식세정부분에 장착되어 있으며, 고순도 석영으로 만들어졌다. 고순도 산소

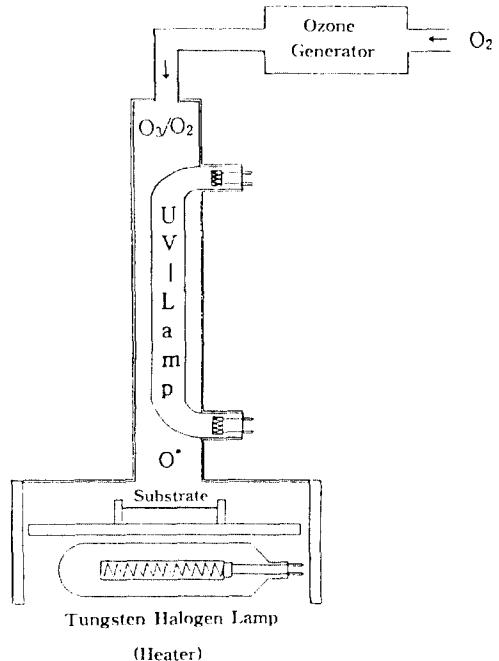


Fig. 3. Schematic diagram of UV/ozone cleaning system.

가스를 오존 발생기에 흘리면 발생된 오존과 산소의 혼합 가스가 발생한다. 이 가스가 다시 자외선 램프를 지나간 뒤 시편에 도달하도록 해서 산화효과가 극대화될 수 있도록 하였다. 시편 크기는 1인치 웨이퍼를 기준으로 만들어졌으며, 그 밑에 뒷면에서 가열할 수 있도록

할로겐 램프를 부착시켜 제작했으며 고순도 석영으로 제작되었다.

Park Scientific Instruments(PSI)의 AutoProbe LS 주사 탐침현미경(scanning probe microscope)를 사용하여 AFM 관찰을 하였다. 실험은 대기 중에서 날카로운 켄티레버(cantilevers)와 레이저 빔의 반사에 의하여 시료를 관찰할 수 있도록 되어 있으며, 켄티레버의 흡상수는 0.6 N/m이며, 주사속도(scanning line frequency)는 13 Hz이다.

2.2. 실험방법

4인치 n-type 실리콘 웨이퍼를 불산과수(5%HF + 6% H₂O₂) 용액으로 상온에서 1분간 담궈서 산화막을 제거한 뒤 탈이온수(DI water)로 세정하고 고순도 아르곤으로 건조시켰다. PR의 접착력을 좋게 하기 위하여 먼저 HMDS(hexamethyl disilazane)를 스판 코팅(spin coating)한 후 positive PR(AZ1512)를 스판 코팅하였으며, 그 뒤 120°C에서 30분간 베이킹(baking)시켰다. 단면을 SEM으로 확인한 결과 PR의 두께는 400 nm이었다.

PR은 복잡한 구조를 가졌을 뿐만 아니라 그 외에도 여러 가지 물질을 함유한 복합 유기물이며, 주성분은 알려져 있으나 나머지는 제조회사만이 아는 첨가 물질이다. 따라서 실제 PR의 세정과정에 대한 실험을 수행한 후, 반응과정을 상호 비교하기 위하여 SA(self-assembled) 유기박막인 OTS막을 실리콘 웨이퍼 위에 입혀 PR과 같은 방법으로 실험을 행하였다[7~9].

SA 유기박막을 제조하기 위한 유리병을 수산화나트륨 수용액에(NaOH + C₂O₃OH + H₂O, 200 g + 200 mL + 1 L) 하루 동안 담궈서 세정한 뒤 유리병을 꺼낸 다음 오염되지 않게 조심스럽게 탈이온수로 씻은 후 건조시켰다. 실리콘 웨이퍼를 80°C의 황산과수(H₂SO₄ + H₂O₂, 4 : 1) 용액에 30분간 넣어서 실리콘 표면위에 유기물질을 제거한 뒤 탈이온수로 씻은 후 아르곤으로 건조시켰다. 이때 실리콘의 표면은 친수성의 표면을 갖게 되며, 산화막이 표면에 존재함을 XPS로 확인하였다.

위의 실리콘 웨이퍼를 상온에서 유리병에 담은 5 mM OTS 용액에 약 12시간 정도 담근다. 웨이퍼를 꺼내어 실리콘과 결합하지 않는 OTS를 씻어내기 위하여 CH₃OH에 넣고 훈들여 준 뒤 꺼내어 건조시킨다. 이때 주의해야 할 점은 대기의 공기와 접촉을 하지 않도록 하는 것이다.

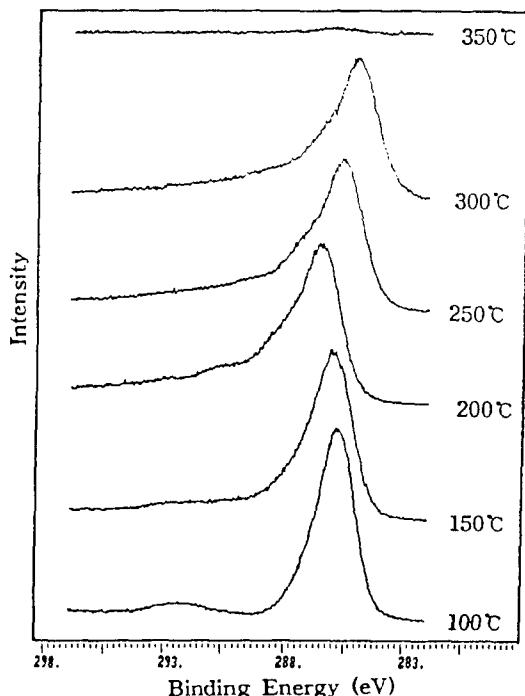


Fig. 4. XPS C 1s spectra of PRon Si: after heating.

위의 시료들을 먼저 XPS와 AFM으로 분석하여 시료의 초기상태를 확인하였다. 이 실험에서는 Al K_α(1486.6 eV)를 X선원으로 사용했으며, X선과 시편과의 입사각도는 약 10° 정도이다. 분석 후 *in-line*으로 glove box에 넣고 UV/ozone 처리를 다룬 온도 조건에서 가열했을 때 각각 행한 다음 연결된 XPS로 분석하였다.

UV/ozone을 이용하여 유기물을 제거할 때 수반되는 실리콘 표면의 산화에 의한 거칠기를 알아보기 위하여 웨이퍼(bare wafer)를 glove box내에서 자연 산화막을 제거하고 PR과 OTS 제거와 같은 조건으로 UV/ozone 처리를 하였다[4, 5]. 이 시편을 AFM으로 거칠기를 측정한 뒤 타원해석기(ellipsometer)로 산화막의 두께를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PR의 세정과정

그림 4는 100°C에서 350°C까지 가열했을 때 PR의 XPS 탄소(C) 1s 스펙트럼이다. 상온에서 100°C까지는 전형적인 aromatic형 π-π* satellites를 관찰할 수 있었

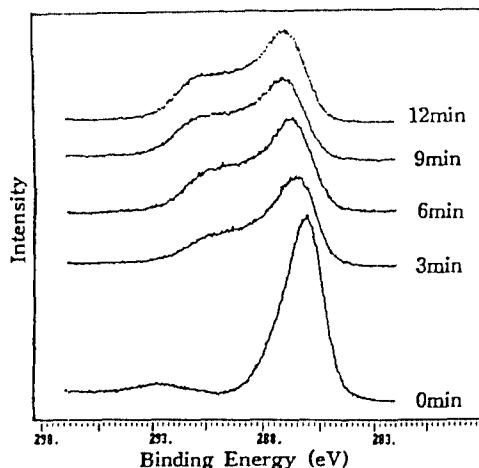


Fig. 5. XPS C 1s spectra of PR on Si: UV/ozone treatment at room temperature.

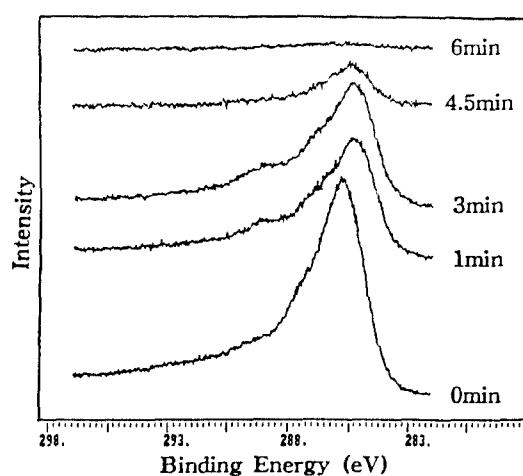


Fig. 6. XPS C 1s spectra of PR on Si: UV/ozone treatment at 250°C.

으나 그 이상의 온도에서는 $\pi-\pi^*$ satellites가 소멸됨을 알 수 있었다. 300°C까지는 PR이 열화(thermal degradation)는 되지만 제거되지 않음을 알 수 있다. 300°C 이상에서는 PR이 제거되기 시작하며, 350°C에서는 열에너지에 의해 완전히 분해되어 제거되는 것을 관찰할 수 있었다[6]. 200°C에서는 C 1s 결합에너지의 증가는 표면의 전하집적(charging)에 의한 것으로 생각된다. 본 실험에서는 열화가 일어나지만 열에너지만으로는 제거가 되지 않는 250°C를 가열온도로 택하여 실험을 하였다.

상온에서 PR을 UV/ozone 처리했을 때는 UV/ozone의 산화효과에 의해 유기물이 산화는 되나 산화된 것들이 제거되지 않고 표면에 그대로 남아 있었고 어느 정도 시간이 흐른 뒤에는 표면의 산화가 더 이상 일어나지 않는 것을 알 수 있었다(그림 5). 이는 오존이 표면을 산화시키거나 이 산화된 유기물들이 표면에서 제거되기 위한 에너지가 충분하지 않다는 것을 의미한다.

한편 250°C에서 가열하면서 UV/ozone 처리를 행하였을 때는 빨리 제거되었으며 6분 후에는 PR들이 완전히 제거됨을 알 수 있었다(그림 6). 이는 UV/ozone이 PR을 산화시키고, 이 산화된 것들이 열에너지에 의해서 제거되는 것으로 보인다. 다시 말하면, 유기물이 산화됨과 동시에 제거되는 것으로 보인다. 한편 4.4 eV까지의 C 1s binding energy가 증가됨을 관찰할 수 있었는데, 이는 PR이 제거되는 과정에서 $-\text{CH}_2-$ (285 eV), $-\text{CH}_2\text{O}-$ (286.5 eV), $=\text{C=O}$ (288 eV), $-\text{COO}-$ (289 eV) 등이 형

성이 된다는 것을 알 수 있었다[10, 11].

실리콘 웨이퍼 위에 PR을 입힌 후 120°C 30분간 베이킹했을 때의 평균거칠기(rms roughness)는 0.38 nm이었다. 상온에서 3분간 UV/ozone 처리를 하였을 경우는 0.34 nm이었다. 250°C로 가열했을 때의 평균 거칠기는 0.27 nm으로 처음에 입힌 상태보다 거칠기가 약간 감소하는 경향을 보였으며, 250°C로 가열하면서 4분 30초간 UV/ozone 처리했을 때의 평균 거칠기는 0.66 nm이며 6분간 UV/ozone 처리했을 때는 0.58 nm로 관찰되었다(그림 7).

상온에서 UV/ozone 처리를 하였을 경우는 초기의 PR과 비교해 볼 때 거칠기가 거의 같았으나, 250°C로 가열만 하였을 경우, 열에 의해서 약간 평탄해졌다가 UV/ozone 처리를 해주면 거칠기가 증가하는 경향을 보였다. 이는 표면에서 반응물들이 제거되어 나가기 때문이라고 생각되며 거의 대부분 제거가 되었을 때는 제거되는 중간과정보다 거칠기가 약간 감소함을 보였다. 그러나 초기에 비해서 거칠기가 커짐을 알 수 있는데, 이는 PR에 함유된 미량의 중금속같은 잔류물이거나 실리콘 표면이 오존에 의하여 산화된 결과를 추정된다.

3.2. OTS의 세정과정

그림 8은 상온, 150°C, 250°C에서의 OTS막을 XPS로 분석한 결과이다. 150°C에서 약간 제거가 되었고, 250°C에서는 거의 완전히 열분해되어 제거된 결과로

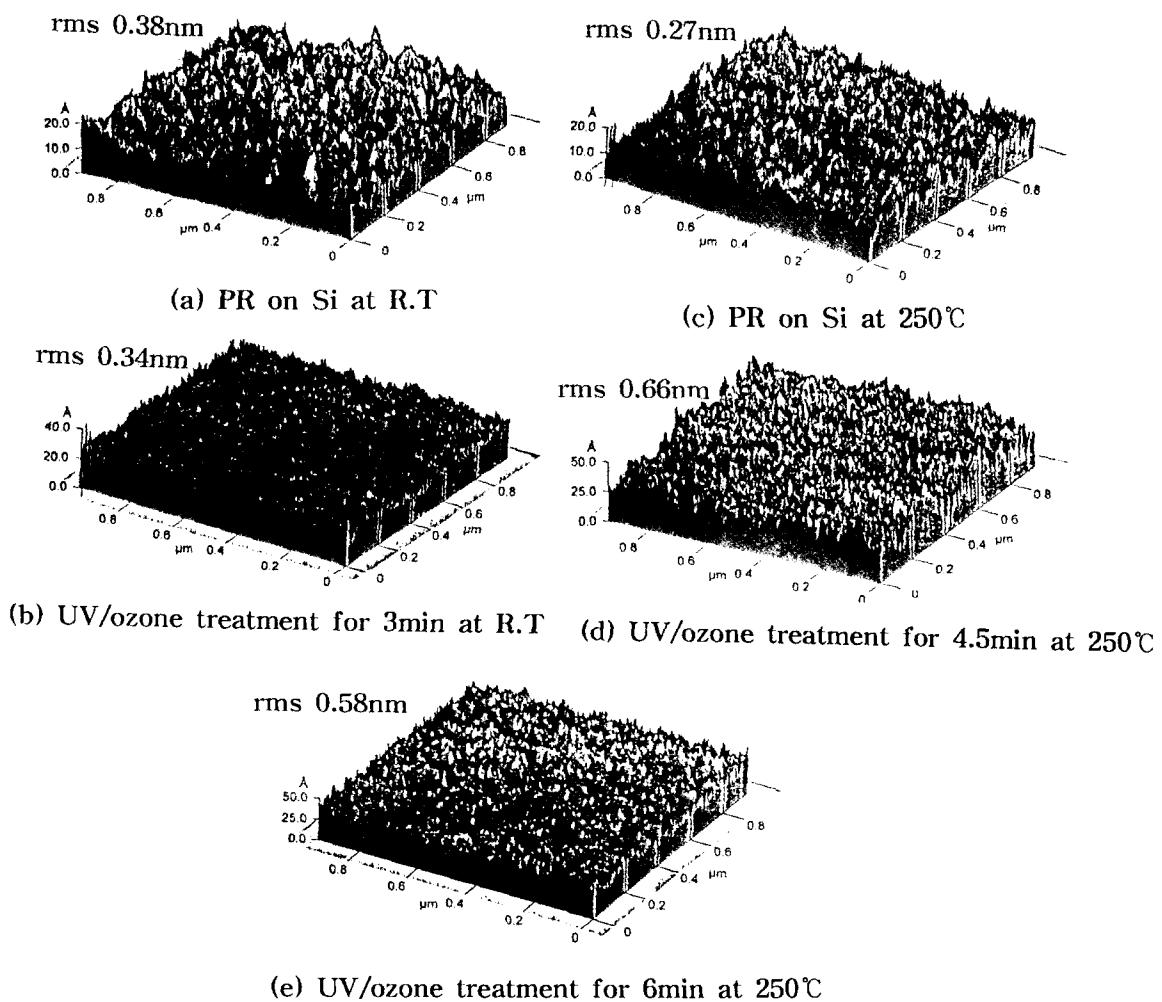


Fig. 7. AFM 3D images of PR on Si.

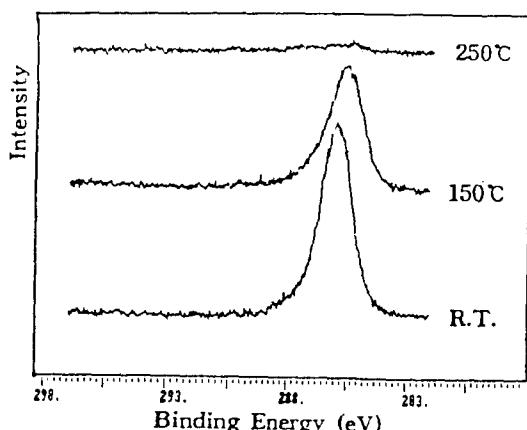


Fig. 8. XPS C 1s spectra of OTS films on Si: after heating.

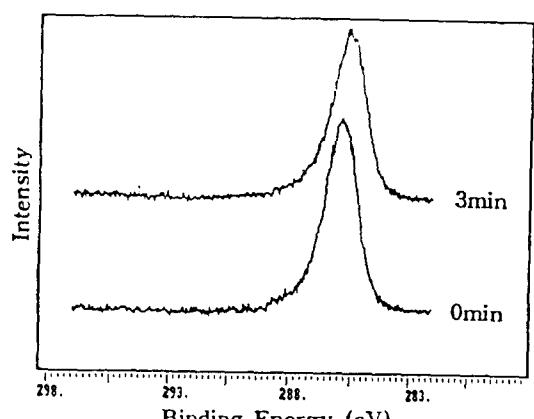


Fig. 9. XPS C 1s spectra of OTS films on Si: UV/ozone treatment at room temperature.

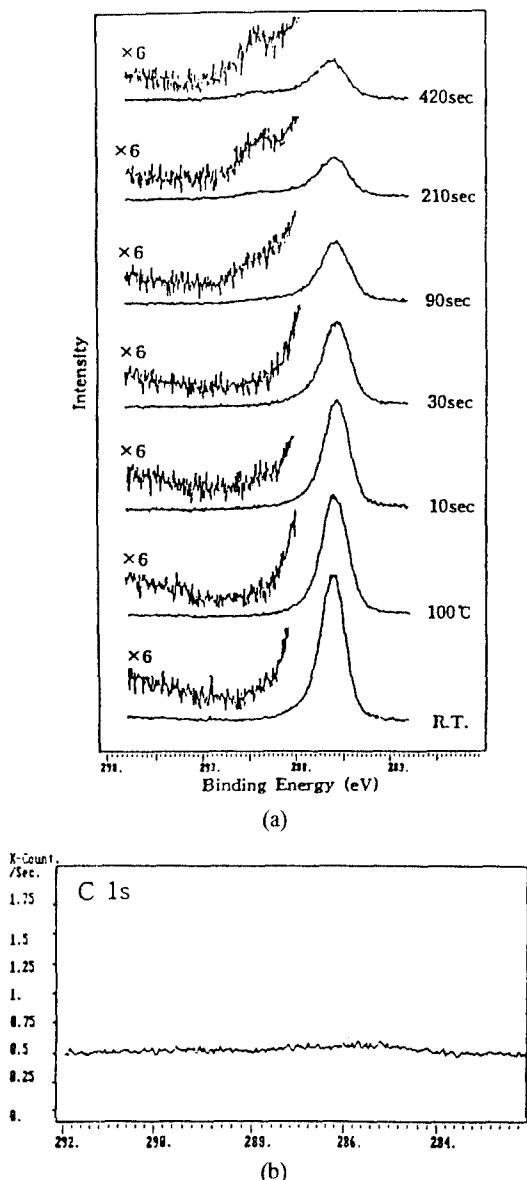


Fig. 10. XPS C 1s spectra of OTS films on Si: UV/ozone treatment at 100°C.

보아 OTS 막은 PR에 비해서 더 쉽게 열분해됨을 알 수 있었다.

그림 9는 상온에서 UV/ozone 처리했을 때의 XPS C 1s 스펙트럼이다. 3분간 UV/ozone 처리해 본 결과 PR의 경우와는 달리 거의 산화가 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 이는 PR의 방향족(aromatic hydrocarbon) 분자들보다 OTS의 선형(linear hydrocarbon) 분자들이 좀 더

UV/ozone의 산화효과에 저항이 강하거나 PR 속에 들어 있는 감광체(photoactive components)들에 의해서 PR이 더 산화된 것으로 보인다.

100°C에서 가열하면서 UV/ozone 처리를 하면 PR과 마찬가지로 오존에 의해 산화되면서 열에너지에 의해 제거됨을 알 수 있었고, 이때 산화되는 중간상이 $-\text{CH}_2\cdot$, $-\text{CH}_2\text{O}\cdot$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{COO}\cdot$ 임을 XPS C 1s 스펙트럼에서 알 수 있었다(그림 10(a)). 한편 130°C에서 5분간 UV/ozone 처리를 하였을 경우 완전히 제거되는 것을 관찰할 수 있었다(그림 10(b)).

그림 11은 OTS막의 처음 상태, 100°C로 가열했을 때와 100°C로 가열하면서 UV/ozone을 7분간 처리했을 때 그리고 130°C에서 5분간 UV/ozone 처리를 하여 OTS를 제거했을 때의 AFM 분석 그림이다. 처음의 OTS막의 거칠기와 비교해 볼 때 100°C로 가열하였을 때는 거칠기가 약간 줄었고, 100°C로 가열하면서 UV/ozone 처리를 하였을 경우 거칠기가 커지다가 OTS를 완전히 제거했을 때(130°C, UV/ozone 5분) 다시 약간 감소하나, 전체적인 거칠기의 차를 고려할 때 그 차이는 매우 미미한 것으로 나타났으며, 이는 PR과는 약간의 차이가 있음을 알 수 있다. 그 이유는 OTS 시료의 경우 처음부터 이미 산화막이 표면에 있었으며, 이 산화막이 UV/ozone 처리를 행할 때 실리콘 표면의 산화막 성장을 억제한 것으로 생각된다. 또한 OTS의 두께가 PR과 비교해 볼 때 매우 얇은 막이므로 제거되는 과정에서의 거칠기가 PR보다 작은 것에도 원인이 있을 것으로 생각된다.

PR이 제거되는 과정에서 실리콘 표면의 산화에 따른 거칠기 변화를 알아보기 위하여 실리콘 웨이퍼의 자연 산화막을 제거한 뒤 상온, 100, 200, 250°C에서 각각 3분씩 UV/ozone 처리를 하여 표면을 산화시킨 뒤 타원 해석기로 그 두께를 측정하였고, 이 시편을 AFM을 이용하여 표면 거칠기를 측정하였다(표 1).

실리콘 웨이퍼의 자연 산화막의 평균두께는 2.1 nm이었으나, 자연 산화막을 제거한 후, 상온과 100°C, 200°C에서 UV/ozone으로 3분간 산화시켰을 경우의 산화막의 평균두께는 약 1.4 nm이며, 250°C에서는 약 1.6 nm를 두께를 나타내었다. 초기에 산화막이 급속히 형성된 후 그 다음에는 매우 천천히 산화막이 자라는 것을 알 수 있다. 한편, 표면의 거칠기는 자연 산화막이 0.2 nm이며, 자연 산화막을 제거한 후 UV/ozone에 의해 3분간 산화되었을 때, 상온에서 약 0.1 nm, 100°C에서 약 0.2

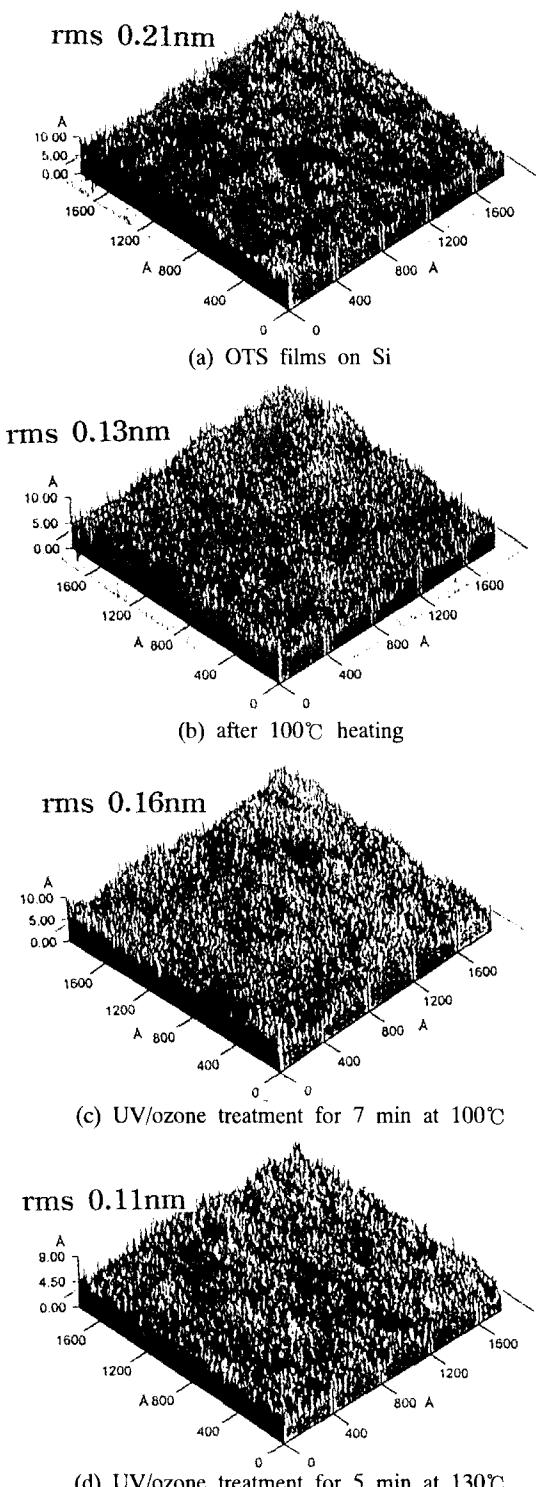


Fig. 11. AFM 3D images of OTS films on Si.

Table 1. Oxidation effect of UV/ozone (nm)

	Average thickness	RMS roughness
Native oxide	2.1	0.20
R.T. UV/ozone 3 min	1.4	0.13
100°C UV/ozone 3 min	1.42	0.17
200°C UV/ozone 3 min	1.4	0.25

nm, 200°C에서 약 0.3 nm, 250°C에서 약 0.4 nm로 나타났다.

4. 결 론

상온에서 PR, OTS막을 UV/ozone 처리했을 때는 UV/ozone에 의해 유기물이 산화는 되지만 산화된 유기물이 제거되지 않고 표면에 그대로 남아 있었고 어느 정도 시간이 흐른 뒤에는 표면에서의 산화가 더 이상 일어나지 않는 것을 알 수 있었다. 이는 오존이 유기물을 산화시키거나 이 산화된 유기물들을 표면에서 제거시키기 위한 에너지가 충분하지 않다는 것을 의미한다. 한편 250°C에서 가열하면서 UV/ozone 처리를 행하였을 때는 빨리 제거되었으며, 이는 UV/ozone이 PR을 산화시키고, 이 산화된 것들이 열에너지에 의해서 제거되며, 계속해서 산화됨과 동시에 제거되는 것으로 보인다. 한편 4.4 eV까지의 C 1s binding energy가 증가됨을 관찰할 수 있었는데, PR이나 OTS가 제거되는 과정에서 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $=\text{C}=\text{O}$, $-\text{COO}-$ 등이 형성이 되는 것을 알 수 있었다.

상온에서의 UV/ozone 처리 결과, 표면의 거칠기가 크게 변하지 않았으나, 가열하면서 UV/ozone 처리를 했을 때 거칠기가 증가함을 알 수 있다. PR의 경우에는 제거되는 과정에서 발생한 거칠기가 마지막에 실리콘 표면에서 PR이 제거되면서 산화막이 생겨나 거칠기가 증가한 것으로 생각된다. OTS의 경우는 그 두께가 매우 얕기 때문에 제거되는 과정에서도 거칠기의 증가가 적었으며, 표면에 있는 산화막이 산화를 억제하여 거칠기의 증가가 작게 나타난 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 ETRI의 선행기초기술연구사업과 현대전자산업(주)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. H. Jeon, Ph.D. dissertation, North Carolina State Univ. (1990).
2. B. S. Krusor, D. K. Biegelsen and R. D. Yingling, *J. Vac. Sci. Technol.* **B7**, 129 (1989).
3. J. R. Vig, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1027 (1985).
4. J. R. Vig, *Semiconductor Cleaning Technology* 1989, ECS, 105 (1990).
5. H. Baumgartner, V. Fuenzalida and I. Eisele, *Appl. Phys.* **A43**, 223 (1987).
6. W. B. Glendinning and J. N. Helbert, *Handbook of VLSI Microlithography*, Noyes Pub. (1991).
7. K. M. R. Kallury, M. Thompson, C. P. Tripp and M. L. Hair, *Langmuir* **8**, 947 (1992).
8. G. A. Carson and S. Granick, *J. Mater. Res.* **5-8**, 256 (1990).
9. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1 (1980).
10. L. A. Zazzera and J. F. Moulder, *ECS* **136-2**, 484 (1989).
11. D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Vol. 1, 2nd edition, 437 (1990).