

JAERI - M
88-071

Kr⁺ 照射ポリイミドの表面構造の研究

1988年3月

中瀬 吉昭

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-
mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1988

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 榎高野高速印刷

Kr⁺照射ポリイミドの表面構造の研究

日本原子力研究所高崎研究所大阪支所

中瀬 吉昭

(1988年2月25日受理)

ポリイミドに Kr⁺ を照射し、被照射表面の構造変化及び Kr 原子の保持量等について研究した。Kr⁺ 照射により、被照射表面は、金属光沢のある灰色に着色し、導電性が向上する。X線回折、赤外線吸収等では新たなスペクトルの変化は認められない。X線光電子分光法、後方散乱法等による表面分析の結果、カプトンの表面層に Kr 電子が存在するが、理論より試料内に深く、またピーク値は低くブロードであることがわかった。表面の着色は主として、O, N 電子の減少に基づく炭素化で、表面層の硬質化も考えられる。電顕断面観察では、表面層にきれつが認められるが、照射により注入された Kr 原子の大部分は、直径約 15 nm の空洞中に保持されていることがわかった。

Structure induced in polyimide by Kr^+ irradiation

Yoshiaki NAKASE

Osaka Laboratory for Radiation Chemistry
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Neyagawa-shi, Osaka-fu

(Received February 25, 1988)

The effects of Kr^+ irradiation on films of polyimide was investigated to evaluate the structure changes and the Kr atom retention. The surface of the irradiated region showed metallic gray color and its electric conductivity was increased.

X-ray diffraction and IR spectra showed no characteristic change. Analyses by such as X-ray photoelectron spectroscopy, Rutherford back-scattering showed that Kr atoms existed at surface layer with the depth profile deeper, but broader than the theoretical estimation.

Carbonization occurred due to the sputtering of N, O atoms, and several cracks were observed in the cross section micrograph of Kr^+ irradiated films. Most of the implanted Kr atoms were retained in spherical regions with about 15 nm diameter.

Keywords: Polyimide, Kapton, Kr^+ irradiation, Structure Change,
Surface Analyses, Carbonization, Kr Retention

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	2
2.1 試料及び照射	2
2.2 表面観察及び表面分析	2
3. 結果及び考察	3
3.1 X線回折及び電顕観察	3
3.2 表面分析	4
3.2.1 XPS	4
3.2.2 FT-IR (ATR)	4
3.2.3 SIMS	5
3.2.4 RBS	5
3.2.5 RBS 曲線の解析	7
4. まとめ	8
文 献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Experiments	2
2.1 Sample and Irradiation	2
2.2 Surface Observation and Analyses	2
3. Results and discussion	3
3.1 X-ray Diffraction and Electron Microscopic Observation	3
3.2 Surface Analyses	4
3.2.1 XPS	4
3.2.2 FT-IR(ATR)	4
3.2.3 SIMS	5
3.2.4 RBS	5
3.2.5 Analyses of RBS data	7
4. Conclusion	8
References	10

1. はじめに

高分子材料の表面に各種イオンを照射すると、導電性が向上することはよく知られているが、その機構については、まだ定説はない。例えば、ポリ塩化ビニル樹脂¹⁾、ノボラック樹脂¹⁾、ペリレン誘導体芳香族化合物²⁾等について、 Ar^+ (40 ~ 200 keV) を照射した場合、フィルム表面にカーボン膜が生成することが、各種表面分析の結果として、報告されている。また、 Ar^+ (150 keV) あるいは、 Kr^+ (300 keV) を照射したカプトン (ポリイミド) フィルムでも同様の結果が報告されている³⁾。一方、ポリフェニレンスルフィドに Kr^+ (100 keV) を照射した場合⁴⁾、炭素化ではなく、ポリマー分子の再配列、架橋形式により導電性の向上がある。また、ポリキノリンに Ar^+ 、 Kr^+ (いずれも 200 keV) を照射した場合の導電層におけるキャリアは n 型であることが見出され、より一般的には、電子の多いポリマでは、P 型、逆に電子の少ないポリマでは n 型になるといわれている⁵⁾。

ポリマ分子のイオン照射による構造変化に関して若干の研究が行われている。ポリフッ化ビニリデンフィルムに He^+ (4.5 MeV) 等の照射により $\text{C}=\text{C}$ が形成されることが IR, UV, 可視光の吸収スペクトル等の評価から明らかにされている⁶⁾。また、イオン照射によるポリマ分子の側鎖の切断等に関する研究がある⁷⁾。置換ポリアセチレンフィルムに Ar^+ (150 keV) 等を照射し、発生ガスの分析、二次イオン質量分析 (SIMS)、吸光スペクトルの分析等を行い、側鎖のクロル基、トリメチルシリル基等が分解し易く、メチル基は比較的安定であること、また、長い共役系を持つ方が安定であること等が見出された。

ポリイミド薄膜に低エネルギー Ar^+ (500 ~ 1000 eV) を照射した場合⁸⁾、ポリマの主要構成元素である炭素 C は、他の構成元素 (N, O, H) に比べてスパッタされ難く、その被照射表面は C に富むとともに、表面構造は、 I_2 蒸気が拡散し難い状態になっていることが示されている。また、このような変化を示す領域は、表面から 0.2 μm までの深さであり、理論計算で求められた飛程 (~ 10 nm) より非常に深い。別に、低エネルギー (≤ 500 eV) O_2^+ (70%), O^+ (30%) をカプトンフィルムに照射した場合⁹⁾ CO が発生するが、その発生量の定量分析も行われた。この研究における問題点としては、カプトンが、正に帯電し、イオンの注入をさまたげること、また、試料の表面が C 原子で汚染されていたこと等から、 CO の発生量と構造変化の定量的対応は困難と結論づけられたことである。

一方、照射イオンの試料内への保持については、照射イオン量に比較すると非常に少ないことが示されている。上述のカプトンに対する Kr^+ (300 keV) 照射の場合には、照射量の約 1/3 が試料中に保持される。しかし、400 $^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱すると大部分が放出される^{3a)} また、 Ar^+ (150 keV) の場合には、約 1% しか保持されなかった^{3b)}。これらはイオン後方散乱測定 (He^+ -RBS) で確認された結果である。

ポリフェニレンスルフィド中の Kr 濃度は、オージェ電子分光法 (AES) では、検出感度 (0.1%) 以下であった⁴⁾。ポリビニルカルバゾールに Ar^+ 、 Kr^+ (いずれも 4 keV) を照射した場合¹⁰⁾、二次イオン質量分析法 (SIMS) による定性的評価から、ポリマーのガラス転移点 (T_g) と対比

して、 $T/T_g \doteq 0.8$ 程度の温度で注入量が極大となり、 T_g 以上の温度では、保持量は0となる。これは、注入原子が、カルバゾールグループにとり囲まれた状態でポリマ結晶域に存在するためと推定されている。

このように、イオン照射による高分子材料の構造変化については、C=C結合、側鎖切断、各種元素のスパッタリングが起り、導電性が向上することが明らかになったが、その機構、表面構造は必ずしも明確とはいえない。また、照射イオンの保持率、保持量等についても不明確な点が多い。

本研究においては、高分子材料について照射による構造変化の解明を行うとともに、イオンの照射量と保持量とについて理論的考察を行い、高分子に対するイオンの照射効果を明らかにする。

2. 実 験

2.1 試料及び照射

イオン照射により、ターゲットが高温になることを考慮して、耐熱性高分子材料の代表と考えられるポリイミドフィルム (Kapton-500 H, 125 μm 厚, 東レ製) を用いた。

Kr ガスは、イオン注入用ガス (99.99%, 350 ml, 日本酸素 (株) 製) をそのまま用いた。Kr⁺ のカプトンフィルムへの照射は、加速電圧 40 ~ 100 kV, ビーム電流 6 ~ 10 μA で行った (日新電機 (株) 製 中電流装置)。また、表面分析 (RBS) 用試料として、Kr⁺ (100 kV, 0.5 μA) を 1.5×10^{16} atoms/cm² 照射した試料も作成した (日本原子力研究所, 東海研究所 所属, 表面現象研究用加速器¹¹⁾ - 日新電機 (株) 製, イオン源 Danfisyk 社製)。

カプトンフィルムへの Kr⁺ の照射量の測定方法は、装置の構成上の問題から2方法を採用した。

一般的なファラデーカップによる測定法 (Kr⁺ 40 ~ 100 kV, 6 ~ 10 μA) の場合には、Kr⁺ の試料への照射前に所定の電流を決定し、照射中はその電流を常時モニタしながら所定時間照射した。電流値の換算と照射時間とから照射量 (atoms/cm²) を求めた。

一方、試料に流れる電流を直接測定する場合には、照射中 (Kr⁺ 100 kV, 0.5 μA) の試料に抑制電圧 (67.5 V 乾電池) を印加しながらメータ上で読み取る電流値に照射時間をかけて照射量 (atoms/cm²) を求めた。

2.2 表面観察及び表面分析

Kr⁺ 照射試料の表面層の観察には、電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 JEM-200 CX) を用いた。なお、走査型による観察の場合には、試料フィルム表面に Au を蒸着し、透過型による観察の場合には、ミクロトーム (Dupont 製 MT 2-B) により、厚さ約 60 nm の試験片を作成した。

表面分析の場合、X線光電子分光法 (島津製作所 (株) 製 ESCA 850) では、MgK α (8 kV) を用いて分析し、2次イオン質量分析法 (SIMS, ATOMIKA 社製 A-BIDA 3000) では、Cs⁺ (12 kV), O₂⁺ (12 kV) を用いて分析した。試料表面はスパッタ (エッチング) されるので、

して、 $T/T_g \cong 0.8$ 程度の温度で注入量が極大となり、 T_g 以上の温度では、保持量は0となる。これは、注入原子が、カルバゾールグループにとり囲まれた状態でポリマ結晶域に存在するためと推定されている。

このように、イオン照射による高分子材料の構造変化については、C=C結合、側鎖切断、各種元素のスパッタリングが起り、導電性が向上することが明らかになったが、その機構、表面構造は必ずしも明確とはいえない。また、照射イオンの保持率、保持量等についても不明確な点が多い。

本研究においては、高分子材料について照射による構造変化の解明を行うとともに、イオンの照射量と保持量とについて理論的考察を行い、高分子に対するイオンの照射効果を明らかにする。

2. 実 験

2.1 試料及び照射

イオン照射により、ターゲットが高温になることを考慮して、耐熱性高分子材料の代表と考えられるポリイミドフィルム (Kapton-500 H, 125 μm 厚, 東レ製) を用いた。

Kr ガスは、イオン注入用ガス (99.99%, 350 ml, 日本酸素 (株) 製) をそのまま用いた。Kr⁺ のカプトンフィルムへの照射は、加速電圧 40 ~ 100 kV, ビーム電流 6 ~ 10 μA で行った (日新電機 (株) 製 中電流装置)。また、表面分析 (RBS) 用試料として、Kr⁺ (100 kV, 0.5 μA) を 1.5×10^{16} atoms/cm² 照射した試料も作成した (日本原子力研究所, 東海研究所 所属, 表面現象研究用加速器¹¹⁾ - 日新電機 (株) 製, イオン源 Danfisyk 社製)。

カプトンフィルムへの Kr⁺ の照射量の測定方法は、装置の構成上の問題から2方法を採用した。一般的なファラデーカップによる測定法 (Kr⁺ 40 ~ 100 kV, 6 ~ 10 μA) の場合には、Kr⁺ の試料への照射前に所定の電流を決定し、照射中はその電流を常時モニタしながら所定時間照射した。電流値の換算と照射時間とから照射量 (atoms/cm²) を求めた。

一方、試料に流れる電流を直接測定する場合には、照射中 (Kr⁺ 100 kV, 0.5 μA) の試料に抑制電圧 (67.5 V 乾電池) を印加しながらメータ上で読み取る電流値に照射時間をかけて照射量 (atoms/cm²) を求めた。

2.2 表面観察及び表面分析

Kr⁺ 照射試料の表面層の観察には、電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 JEM-200 CX) を用いた。なお、走査型による観察の場合には、試料フィルム表面に Au を蒸着し、透過型による観察の場合には、マイクローム (Dupont 製 MT 2-B) により、厚さ約 60 nm の試験片を作成した。表面分析の場合、X線光電子分光法 (島津製作所 (株) 製 ESCA 850) では、MgK α (8 kV) を用いて分析し、2次イオン質量分析法 (SIMS, ATOMIKA 社製 A-BIDA 3000) では、Cs⁺ (12 kV), O₂⁺ (12 kV) を用いて分析した。試料表面はスパッタ (エッチング) されるので、

その深さを表面粗さ計 (SLON 社製, DEKTAK) で測定した。なお, ESCA 850 の場合, エッチングは Ar^+ (2 kV) で行った。

照射試料表面の化学構造の変化については, 原子団の相対的定量評価を行うため, 赤外多重反射法 (ATR-Ge プリズム, 焦電型検出器 TGS) で, 積算回数を各試料とも 50 回とし, IR スペクトルを測定した (パーキンエルマ社製 Model 1750)。

Kr^+ 照射表面の構造については, 薄膜 X 線回折法 (理学電機 (株) 製 RAD-RB, $\text{CuK}\alpha$ 50 kV, 150 mA, 入射角 2°) で検討した。また, 導電性の変化については, 金電極 2 探針法 (5 mm 間隔) で測定した。

Kr の Depth profile は, 後方散乱法 (Rutherford Backscattering Spectroscopy) で測定したが, 装置は GIC Tandetron (He^{++} 2.275 MeV, Normal and Grazing Detector Angle) である。

3. 結果及び考察

3.1 X 線回折及び電顕観察

供試料, カプトンフィルムは, 茶褐色であるが, Kr^+ の照射により灰色から黒色に変化し, 金属光沢を示すようになる。非晶性高分子であることは, 良く知られているが, 図 1 に示すように X 線回折 (入射角 2° , 薄膜表面測定) では, 散漫散乱の上に若干のピークが認められ, ある程度の秩序 (Short range order) の存在が推定できる。 Kr^+ を 40 及び 200 keV で照射した試料 (5×10^{16} atoms/cm²) でも同様の回折スペクトルを示し, Kr^+ の照射によっては, 上述の秩序に変化が生じていないことがわかった。

Kr^+ 照射によりフィルム表面に金属光沢が現われるに従って, イオンエネルギー, イオン量により 1~5 桁の電気抵抗の低下が認められる³⁾が, 本試料 (Kr^+ 200 keV, 5×10^{16} atoms/cm²) についても, 絶縁抵抗は約 1 桁低下することを確認した。

上記の金属光沢面の構造変化を明らかにする目的で, Kr^+ 照射試料 (100 keV, 5×10^{16} atoms/cm²) の走査型電顕 (SEM) による観察を行った。その結果を図 2 に示す。供試料 (右側) と照射試料 (左側) と比較すると, いづれの倍率の写真においても Kr^+ 照射により表面に凹凸が現われることがわかる。3 万倍の像からは, 約 50 nm の凸部の存在を確認することができ, さらに, それらが, 比較的均一に分布していることがわかる。

次に, フィルム断面について透過型電顕 (TEM) による観察を行った。3 万倍及び 20 万倍の写真を図 3 に示す。

供試料 (右側) については, 表面 (上部) から内部までほぼ均一な構造状態であるが, Kr^+ 照射試料では, 表面層約 300 nm の構造が内部とは大きく異なり, 硬質化していることが推定できる。この硬質部の拡大写真 (20 万倍) から, 約 15 nm ϕ の空洞が比較的均一に分布していることがわかる。この部分に Kr が存在することは, TEM 併設のエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザで確認した (データは取得しなかった)。

その深さを表面粗さ計 (SLON 社製, DEKTAK) で測定した。なお, ESCA 850 の場合, エッチングは Ar^+ (2 kV) で行った。

照射試料表面の化学構造の変化については, 原子団の相対的定量評価を行うため, 赤外多重反射法 (ATR-Ge プリズム, 焦電型検出器 TGS) で, 積算回数を各試料とも 50 回とし, IR スペクトルを測定した (パーキンエルマ社製 Model 1750)。

Kr^+ 照射表面の構造については, 薄膜 X 線回折法 (理学電機 (株) 製 RAD-RB, $\text{CuK}\alpha$ 50 kV, 150 mA, 入射角 2°) で検討した。また, 導電性の変化については, 金電極 2 探針法 (5 mm 間隔) で測定した。

Kr の Depth profile は, 後方散乱法 (Rutherford Backscattering Spectroscopy) で測定したが, 装置は GIC Tandetron (He^{++} 2.275 MeV, Normal and Grazing Detector Angle) である。

3. 結果及び考察

3.1 X 線回折及び電顕観察

供試料, カプトンフィルムは, 茶褐色であるが, Kr^+ の照射により灰色から黒色に変化し, 金属光沢を示すようになる。非晶性高分子であることは, 良く知られているが, 図 1 に示すように X 線回折 (入射角 2° , 薄膜表面測定) では, 散漫散乱の上に若干のピークが認められ, ある程度の秩序 (Short range order) の存在が推定できる。 Kr^+ を 40 及び 200 keV で照射した試料 (5×10^{16} atoms/cm²) でも同様の回折スペクトルを示し, Kr^+ の照射によっては, 上述の秩序に変化が生じていないことがわかった。

Kr^+ 照射によりフィルム表面に金属光沢が現われるに従って, イオンエネルギー, イオン量により 1~5 桁の電気抵抗の低下が認められる³⁾が, 本試料 (Kr^+ 200 keV, 5×10^{16} atoms/cm²) についても, 絶縁抵抗は約 1 桁低下することを確認した。

上記の金属光沢面の構造変化を明らかにする目的で, Kr^+ 照射試料 (100 keV, 5×10^{16} atoms/cm²) の走査型電顕 (SEM) による観察を行った。その結果を図 2 に示す。供試料 (右側) と照射試料 (左側) と比較すると, いづれの倍率の写真においても Kr^+ 照射により表面に凹凸が現われることがわかる。3 万倍の像からは, 約 50 nm の凸部の存在を確認することができ, さらに, それらが, 比較的均一に分布していることがわかる。

次に, フィルム断面について透過型電顕 (TEM) による観察を行った。3 万倍及び 20 万倍の写真を図 3 に示す。

供試料 (右側) については, 表面 (上部) から内部までほぼ均一な構造状態であるが, Kr^+ 照射試料では, 表面層約 300 nm の構造が内部とは大きく異なり, 硬質化していることが推定できる。この硬質部の拡大写真 (20 万倍) から, 約 15 nm ϕ の空洞が比較的均一に分布していることがわかる。この部分に Kr が存在することは, TEM 併設のエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザで確認した (データは取得しなかった)。

3.2 表面分析

3.2.1 XPS

表面層における各種元素の状態を知るために、XPS（エネルギー分散型 ESCA）による表面分析を行った。

図 4(A)は、 Kr^+ 照射カプトンフィルムの ESCA スペクトルである。 Kr 原子は、深さ方向に Ar^+ （2 keV）によるエッチング時間 24 分（深さに換算すると 120 nm となる—後述）の時点まで認められる。各元素の結合エネルギーに対応する位置に現われるピークは、試料内部、すなわち、 Ar^+ によるエッチングを 3 分以上行った試料、では、低エネルギー側にシフトしている。これら、試料のチャージアップのためと推定される。また、供試料について行った結果を図 4(B)に示す。 Kr 原子が試料表面でのみ微量ではあるが検出されている。これは、図 4(A)の Kr 照射試料の裏面を供試料として用いたためであり、若干の Kr が吸着したものである。実際、試料の内部では、 Kr 原子は全く検出されていない。C, H, O 元素のスペクトルは、図 4(A)と同様に、低エネルギー側へシフトしている。

これらの元素のスペクトルのピーク高さは、それぞれの元素の濃度に対応するので、その評価から Depth profile を得ることができる。図 5 に、ピーク高さのカウント数を各元素について求め、それぞれの全体に対する割合を深さ（エッチング時間）の関数として示した。なお、カプトンについて、H 元素以外の元素の分率（理論値）は、C=71 wt/o, N=7.5 wt/o, O=21.5 wt/o である。これらの値に比べて、最表面（ $t=0$ ）でも C=87.5 wt/o であり、試料内部ではさらに C 分率が高く、N, O 分率は低い。特に、 Kr 原子の存在しない領域（ $t > 24 \text{ min} \approx 120 \text{ nm}$ ）でも、C, N, O 分率が理論値と大きく異なっていることが、明らかとなった。

供試料についても、同様の理論値からのへだたりがある結果が得られた。

これは、 Ar^+ （2 keV）によるカプトンのエッチング中に、炭素化が起りこの段階で新たな構造変化を示し、元の試料の構造とは対応しないことを意味する。したがって、図 5 から得られる結論は、 Kr^+ のカプトンへの照射により、エッチング時間 24 分（ $\approx 120 \text{ nm}$ ）の深さまで、 Kr 原子が侵入していることの確認のみである。ここで、 Ar^+ のカプトンに対するエッチング速度が測定中一定であると仮定すれば、測定後のエッチング深さが 300 nm（1 h）であることから、エッチング速度は約 5 nm/min となり、上述の深さ換算ができる。

3.2.2 FT-IR (ATR)

上述の ESCA 測定、及び着色・導電化等の結果より、カプトン中の N, O 原子数が、 Kr^+ 照射により減少することがわかった。そこで、N, O を含む原子団の表面層での濃度変化を知るため、FT-IR による表面吸収スペクトルの測定を行った。多重反射方式（ATR）により得られた IR 吸収スペクトルを図 6 に示す。

図 6(A)は、 Kr^+ （40 keV, $5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ ）照射試料と供試料とについての吸光度と波数の関係であり、図 6(B)は、この両者の差スペクトルである。

Kr^+ 照射試料の吸収スペクトルには新たな変化が、認められないが、各原子団の波数に対応するピークの吸光度には差異が認められる。

2300 cm^{-1} 近辺の吸収ピークについては、帰属を明確にできなかったが、他のポリイミドに特有の原子団に帰属されるピーク、すなわち、 $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ (イミドカルボニル $\text{C}=\text{O}$)、 $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ (ベンゼン環 $\text{C}=\text{C}$)、 $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ (イミド環 $\text{N}-\text{C}$) 及び $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ (芳香族エーテル $\phi-\text{O}$)、が Kr^+ の照射により減少することがわかった。

これらの原子団の吸光度変化について、 Kr^+ の加速電圧との関係を図 7 に示す。

図 7(A) (左縦軸) は、それぞれのスペクトルにおける $\text{C}=\text{C}$ の吸光度と、他の原子団の吸光度の比 (ピーク高さの比) を示したもので、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\phi=\text{O}$ の変化が、右上りであり、加速電圧の増加とともに O 原子の消失が優先的に起っていることがわかる。一方、 $\text{N}-\text{C}$ の変化は、横軸にほぼ平行であり、 $\text{C}=\text{C}$ の消失と同程度であることが推定できる。

図 7(B) (右縦軸) は、図 6(B) の差スペクトルにおける各原子団 (4 種) の吸光度の減少を加速電圧の関数として示したものであり、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\phi=\text{O}$ の減少と $\text{C}=\text{C}$ の減少が、かなり激しく起っていることがわかる。

3.2.3 SIMS

Kr^+ (100 keV, $5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$) 照射試料について 2 次イオン質量分析 (SIMS) 法による測定を行った。一次イオンとして、 Cs^+ (12 kV, $0.1 \mu\text{A}$) を用いて得られた各種元素の Depth profile を図 8 に示す。

C^- 、 O^- については、約 150 nm まで未照射試料の場合 (破線) に比較して強度変化が明確に認められ、 C は多く、 O は少なくなっている。一方、 N 原子については、 N^- が検出できないため CN^- として測定したが、 C^- 上述のように変化するため、 CN^- の変化から N 原子の濃度を云々することはできないが、未照射試料との差は認められず、また、 Kr^- についても未照射試料との差は、明確でないことまでは言及できる。

一次イオンとして Cs^+ の代わりに O_2^+ (12 kV, $0.8 \mu\text{A}$) を用いて、 Kr 原子のみについて検討した結果、図には示さないが、表面層約 200 nm まで、 Kr^+ が表面より内部に向かって単調に減少する Depth profile が得られた。しかし、 Kr^+ の検出強度が 100 カウント以下で SIMS による Kr の検出感度の下限であるため、この結果を結論とすることはできない。

3.2.4 RBS

イオン後方散乱法 (RBS) による表面分析を行った。

図 9 は、 Kr^+ (100 keV, $1.5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$) 照射後約 1 ヶ月放置した試料について測定した RBS スペクトルである。

散乱イオンの検出角度は 164° (normal detector angle) であり、高エネルギー側 (チャンネル数大) から、 Kr 、 O 、 N 、 C 原子による散乱ピーク、あるいはショルダが認められる。実測線と、計算のための理論曲線を同時に示した。

次に、表面に近い領域における Kr 原子の Depth profile をより正確に得るために、検出角度を 102° (Grazing) とした。 Kr 原子に関するスペクトルから、図 10 に示す Depth profile を得た。また、次式より、散乱イオンの強度から、散乱の原因となった Kr 原子の濃度を知らることができる¹²⁾。そこで、 Kr 原子濃度を計算すると、 $1.54 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^2$ が得られた。

$$\text{Kr (atoms/cm}^2\text{)} = (A/H) \times (\sigma_{\text{Si}}(E_0)/\sigma_{\text{Kr}}(E_0)) \times (\epsilon/[\epsilon_0]_{\text{Si}}) \dots\dots (1)$$

A : 検出されたKr 原子数 (本測定では 7,238 counts)

H : Si-edge の散乱強度 (本測定では 2,934 counts)

σ_{Si} : E_0 における Si の散乱断面積 (本測定では 1.039 cm²)

σ_{Kr} : E_0 における Kr の散乱断面積 (本測定では 7.11 cm²)

ϵ : MCA eV/channel (本試料では 3961)

$[\epsilon_0]_{\text{Si}}$: Si の阻止断面積 (本測定では 92.6×10^{-15} eV/cm²)

E_0 : 入射イオンのエネルギー (本測定では 2.275 MeV)

一方、図 10 の曲線で囲まれた面積を、図に示したような深さ方向の区分に従い 0 ~ 230 nm の範囲で、Kr 原子の濃度の平均をとると 1.1 % となる。また、カプトンを構成する各元素 (C, H, N, O) の原子密度の総和は 8×10^{22} atoms/cm³ である¹³⁾から、図 10 のカプトン中には、Kr 原子が 8.8×10^{20} atoms/cm³ 存在することになり、0 ~ 230 nm の間に均一に分布していると仮定すれば、Kr 濃度は、約 2×10^{16} atoms/cm² となる。

この値は、上述の RBS の (1) 式より得られた計算値と、ほぼ一致する。

次に、カプトン中に保持された Kr 原子の安定性を知るために、同一試料を室温、大気圧下で長時間放置し、そのときの Kr 濃度の変化について検討した。

長期間 (1, 3, 5, 8 ヶ月) 放置した試料の RBS 測定から得られた Depth profiles を図 11 に示す。また、(1) 式を用いて Kr 濃度を計算したが、これらについても、パラメータと同時に表 1 に示す。

前述のように、1 ヶ月放置後では、試料中の Kr 原子数は、照射 (注入) 量とほぼ一致している。一方、3 ヶ月以上放置した試料では、図 11 の Depth profiles の変化から、試料中の Kr 原子は、試料表面に向かって移動していることがわかる。しかし、表 1 で示したように、注入量の約 90 % が、8 カ月後であっても、カプトンフィルム内に保持されている。

図 11 の 3, 5, 8 ヶ月の放置試料の曲線で囲まれた面積 (0 ~ 200 nm) 計算から、Kr 量として 1.7×10^{16} atoms/cm² が得られ、表 1 の結果とほぼ一致する。

一方、カプトンフィルムに、ほぼ同一のエネルギーで Ar⁺ (150 keV, 1×10^{17} atoms/cm²) 注入した場合、RBS 測定で約 1 % しか検出されなかった^{3b)}のに対し、Kr⁺ (100 keV, 1.5×10^{16} atoms/cm²) の場合には、上述のように、注入量の約 90 % が検出され、注入原子の保持状態が Ar と Kr とではかなり異なっていることが推定できる。

なお、比較のために、LSS 理論に基づく E-DEP-1 コードより求めた Kr⁺ (100 keV, 1 μ A \times 1 h) の Depth profile (Theo) も図 11 に示したが、Kr 濃度が極大値をとる深さ ($R_p=73$ nm) は、測定値とほぼ一致しているが、実験による Kr⁺ の到達した深さは、理論値の約 2 倍となり、試料内部により深く侵入していることがわかった。

ここで、図 9 に示した RBS スペクトルに対する計算曲線を用いて、C, H, N, O 及び Kr の各元素の濃度を上記各放置時間の試料について評価した。

1 ヶ月放置試料については、Kr 原子の検出されなかった深さ (> 230 nm) の C, H, N, O の原子濃度 (構成比) を供試料の化学組成 (C₂₂ H₁₀ N₂ O₅) に基づき C = 54 %, O = 14 %, N =

6%, 残りをH=26%として計算し、フィルム表面に向かって図10と同様の区分を行い、その区域における各元素の構成比を計算した。また、3ヶ月以上放置した試料については、図11に示したように、170 nm以上の深い領域では、Kr原子が検出されていないため、この領域の構成比を、1ヶ月放置試料の対応する区域の構成比、すなわち、160~200 nm域のC=59%, H=29%, N=4%, O=7%, として深さ170 nmより表面側に向かって各区域毎の構成比を計算した。その結果を表2に示す。

なお、表2においては、Cの割合を22と規格化したときの他の元素の原子数も同時に示した。この結果を図12に示したが、N, Oについては1ヶ月放置試料, 3, 5, 8ヶ月放置試料(同一結果)に2分し、Krは全試料共通に同一の結果である。

Kr⁺を照射してから1ヶ月後、200 nm前後の深さに存在していたKr原子は、3ヶ月室温・大気圧下の放置の間に、表面に向かって約50 nm移動するが、それ以降はほとんど移動しないことは図11からも明らかである。また、カプトンフィルムのKr⁺照射によるスパッタリングが起っても、構成元素のうち、C, H原子の原子数比はほとんど変化せず、N, O原子が優先的にスパッタリングを受けたことがわかる。このようにKr⁺照射により表面層の化学構成の変化が起り、C, Hが富化するという形の炭素化が起っている。N, O原子の消失に代ってKr原子が保持されるものと思われるが、Kr⁺は不活性であるため、化学結合形式による固定ではなく、C, H原子のすきまに存在する。電顕観察(図3)で認められた細孔が、このすきまに相当するものと思われる。

3.2.5 RBS曲線の解析

RBS測定結果の理論的解析を試みた。

前述のように一般的には、注入イオンのDepth profileはガウス分布で近似できることが認められている。しかし、実測結果は、図10に示したように、理想的な形ではない。そこで、比較検討のためにKrのDepth profileについて、測定結果(Kr⁺ 100 kV, 1.5×10^{16} atoms/cm², 1ヶ月放置試料)と計算結果(Kr⁺ 100 kV, 2×10^{16} atoms/cm²)とを同一スケールで再度図13に示す。

測定結果(RBS data)は、計算値(LSS theory)に比べて、ピークの中が広く、非対称であり、かつ、ピーク値は非常に低い。Kr⁺の照射量を同一にして比較すると、ピーク高さは計算値の約1/2である。Kr⁺は、理論から予測されるよりもより試料の内部へ深く侵入している。それぞれの曲線で囲まれた面積は、ほぼ同一であり、保持量は理論値とほぼ一致するがわかる。そこで、試料表面が炭素化していること、また、Depth profileが非対称であること、さらに、Kr⁺照射により表面構成原子がスパッタされていると仮定して、Depth profileの解析を行った。

試料表面が照射イオンによりスパッタされる場合Depth profileは次式で示される¹³⁾。

$$N(x) = (N_0 / \Delta R_p \sqrt{2\pi}) \int_0^L (1/L) \exp[-(x - R_p - l)^2 / 2 \Delta R_p^2] dl \dots (2)$$

ここで、N₀は照射量、R_pは飛程、ΔR_pは標準偏差、Lは最終的にスパッタされた深さ、lはある時間におけるスパッタ深さである。注入原子の分布は、ガウス分布であることが一般的に

知られているので、分布の対称性を考慮して、RBS data の右半分（試料内部 90 nm 以上）から表面層部分を推定すると、約 70 nm の表面層がスパッタされていることがわかる。そこで、(2) 式に基づき $R_p = 73$ nm, $\Delta R_p = 18$ nm, $L = 70$ nm の場合仮定して計算したが、RBS data に類似させることは不可能であった。

次に、(2) 式にとらわれずに、RBS data の解析を試みた。

ここでは、 Kr^+ 照射によりカプトン表面の物理的、化学的構造に変化が生じ、原子密度等が時間とともに変化すること、すなわち、飛程が変化すると仮定する。

簡単のため、RBS data を 5 ケの曲線の合成よりなると考えると、(3) 式が得られる。

$$N(x) = (N_0 / \Delta R_p \sqrt{2\pi}) \sum_{i=0}^4 (1/L) \exp \left\{ - (x - R_{p_i})^2 / 2 \Delta R_p^2 \right\} \quad \dots (3)$$

(3) 式において、 R_{p_i} を可変（ただし ≥ 73 ）、一方、便宜的に $\Delta R_p = \text{一定}$ とした。

図 14 に解析結果の代表例で、RBS data に最も良く一致した場合を示す。ここで(3) 式で $x - R_{p_i} = x + L - R_p(i) - i\ell$ 、ただし、 $L = 20$ 、 $\ell = 5$ 、 $i = 0 \sim 4$ 、 $R_p(0) = 73$ 、 $R_p(1) = 83$ 、 $R_p(2) = 98$ 、 $R_p(3) = 118$ 、 $R_p(4) = 143$ 、 $\Delta R_p = 35$ である。

Kr^+ 照射により表面層 20 nm がスパッタされ、かつ表面層の構造の変化にともない R_p を 73 \rightarrow 143 に増加させる必要があることがわかった。すなわち、イオン照射にともない試料表面の密度が変化するため、それに従って、少なくとも R_p を変化（ここでは増加）させるような理論的解析を行う必要があることがわかった。

4. ま と め

ポリイミド（カプトン）フィルムへの Kr^+ 照射を行い、フィルム表面の構造物性の変化、 Kr 原子の保持について検討した。

赤外吸収スペクトル測定、RBS 測定等、非破壊的表面分析手段により得られた結果の総合的評価より、 Kr^+ 照射によりフィルム表面で構成原子のスパッタリングが起り、炭素化が進行する。また一方では、照射した Kr 原子がフィルム中に保持されるが、その濃度分布は、理論から計算されるよりも深い領域まで進入し、Depth profile の形状は、非常にブロードな、かつそのピーク値も理論計算値の約 $1/2$ であるとともに、試料表面側が削れたように非対称性を示す。これは、被照射表面の構造変化を反映したものである。

照射したイオン量の評価方法として、今回 2 方式を用いた。一つは、ファデーカップを用いて求める方式、もう一つは、ターゲット（ここでは、カプトン）に流れる電流（抑制電圧 67.5 V）を直接測定する方式である。

Kr^+ 照射後、ある放置時間毎の RBS 測定を行った場合の試料については、ターゲット上の電流から照射量を決定した。

ここでは、この電流測定方法（イオン照射量測定方法）の妥当性、および抑制電圧の効果等に関して検討を行わなかったが、照射量を確認するためには、今後検討する必要がある。

現在、金属、セラミック材料に対してほぼ確立されたとみなすことができるファラデーカップ

知られているので、分布の対称性を考慮して、RBS data の右半分（試料内部 90 nm 以上）から表面層部分を推定すると、約 70 nm の表面層がスパッタされていることがわかる。そこで、(2) 式に基づき $R_p = 73$ nm, $\Delta R_p = 18$ nm, $L = 70$ nm の場合仮定して計算したが、RBS data に類似させることは不可能であった。

次に、(2) 式にとらわれずに、RBS data の解析を試みた。

ここでは、 Kr^+ 照射によりカプトン表面の物理的、化学的構造に変化が生じ、原子密度等が時間とともに変化すること、すなわち、飛程が変化すると仮定する。

簡単のため、RBS data を 5 ケの曲線の合成よりなると考えると、(3) 式が得られる。

$$N(x) = (N_0 / \Delta R_p \sqrt{2\pi}) \sum_{i=0}^4 (1/L) \exp \left[-(x - R_{p_i})^2 / 2 \Delta R_p^2 \right] \quad \dots (3)$$

(3) 式において、 R_{p_i} を可変（ただし ≥ 73 ）、一方、便宜的に $\Delta R_p =$ 一定とした。

図 14 に解析結果の代表例で、RBS data に最も良く一致した場合を示す。ここで(3) 式で $x - R_{p_i} = x + L - R_p(i) - i\ell$ 、ただし、 $L = 20$ 、 $\ell = 5$ 、 $i = 0 \sim 4$ 、 $R_p(0) = 73$ 、 $R_p(1) = 83$ 、 $R_p(2) = 98$ 、 $R_p(3) = 118$ 、 $R_p(4) = 143$ 、 $\Delta R_p = 35$ である。

Kr^+ 照射により表面層 20 nm がスパッタされ、かつ表面層の構造の変化にともない R_p を 73 \rightarrow 143 に増加させる必要があることがわかった。すなわち、イオン照射にともない試料表面の密度が変化するため、それに従って、少なくとも R_p を変化（ここでは増加）させるような理論的解析を行う必要があることがわかった。

4. ま と め

ポリイミド（カプトン）フィルムへの Kr^+ 照射を行い、フィルム表面の構造物性の変化、 Kr 原子の保持について検討した。

赤外吸収スペクトル測定、RBS 測定等、非破壊的表面分析手段により得られた結果の総合的評価より、 Kr^+ 照射によりフィルム表面で構成原子のスパッタリングが起り、炭素化が進行する。また一方では、照射した Kr 原子がフィルム中に保持されるが、その濃度分布は、理論から計算されるよりも深い領域まで進入し、Depth profile の形状は、非常にブロードな、かつそのピーク値も理論計算値の約 $1/2$ であるとともに、試料表面側が削れたように非対称性を示す。これは、被照射表面の構造変化を反映したものである。

照射したイオン量の評価方法として、今回 2 方式を用いた。一つは、ファデーカップを用いて求める方式、もう一つは、ターゲット（ここでは、カプトン）に流れる電流（抑制電圧 67.5 V）を直接測定する方式である。

Kr^+ 照射後、ある放置時間毎の RBS 測定を行った場合の試料については、ターゲット上の電流から照射量を決定した。

ここでは、この電流測定方法（イオン照射量測定方法）の妥当性、および抑制電圧の効果等に関して検討を行わなかったが、照射量を確認するためには、今後検討する必要がある。

現在、金属、セラミック材料に対してほぼ確立されたとみなすことができるファラデーカップ

による電流値をイオンの照射量とする方式は、表面構造の変化するような高分子材料等には、必ずしも最適とはいえない。γ線、電子線の照射の場合と同様に、高分子材料を対象とする場合には、イオンの照射量と吸収量（注入量）を別々に評価する必要がある。

RBS 測定等による注入イオンの Depth profile の理論的解析のためには、試料構成元素のスパッタリングによる原子密度変化等を因子として、注入理論を改良する必要がある。

謝 辞

本研究を推進するに当たり、イオン照射の御指導をいただいた東海研核融合研究部西堂雅博主任研究員、また（株）松下テクノリサーチ、森本考克室長、松下電器（株）半導体基礎研究所布施玄秀氏に感謝いたします。LSS 理論に基づく Kr 原子の濃度分布計算にご援助いただいた西井信博士に、また、貴重なご意見等をいただいた畑田元義支所長に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) T. Venkatesan, S.R. Forrest, M.L. Kaplan, C.A. Murray, P.H. Schmit, B.J. Wilkens, J. Appl. Phys., 54 (6) 3150 1983
- 2) T. Venkatesan, M. Feldman, B. J. Wilkens, W.E. Willenbrock, Jr., J. Appl. Phys., 55 (4) 1212 1984
- 3 a) T. Hioki, S. Noda, M. Sugiura, M. Kakeno, K. Yamada, J. Kawamoto, Appl. Phys. Lett., 43 (1) 30 1983
- 3 b) K. Yoshida, M. Iwaki, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 19/20 (2) 878 1987
- 4) H. Mazurek, D. R. Day, E. W. Maby, J. S. Abel, S. D. Sentura, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 21 537 1983
- 5) G. E. Wnek, B. Wasserman, M. S. Dresselhaus, S. E. Tunney, J. K. Stille, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 23 609 1985
- 6) A. M. Guzman, J. D. Carlson, J. E. Bares, P. P. Pronko, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B 7/8 468 1985
- 7) 武野, 宮田, 和田, 岩木, 雀部, 増田, 東村, 高分子論文集 44 (4) 259 1987
- 8) W. E. Vanderlinde, P. J. Mills, E. J. Kramer, A. L. Ruoff, J. Vac. Sci. Technol., B 3 (5) 1362 1985
- 9) C. C. Horton, T. G. Eck, R. W. Hoffman, J. Vac. Sci. Technol., A 4 (3) 1236 1986
- 10) T. Barbaszewski, F. Starzyk, Vacuum, 34 (1~2), 329 1984
- 11) 小原, 大塚, 山田, 阿部, 曾根, JAERI M-7250 1977
- 12) W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, "Backscattering Spectroscopy" Acad. press., P. 139 1978
- 13) E-DEP-1 コードによる計算
- 14) 齊藤, 表面 22 (7) 361 1984

Table 1 Kr atom concentration in Kapton-H film stored
several periods under ambient condition.

Sfored Period (month)	Grazing angle (degree)	$\epsilon^{1)}$ (eV/channel)	$H^{1)}$ (counts)	$A^{1)}$ (counts)	Kr (atoms/cm ²)
1	102	3,961	2,934	7,237	$1.5_4E16^{2)}$
3	103	4,004	6,200	13,466	1.3_7E16
5	105	3,946	5,746	12,996	1.4_1E16
8	102	3,941	5,477	12,434	1.4_1E16

1) Parameters in equation (1)

2) Read $1.5_4E16=1.5_4 \times 10^{16}$

Table 2 Atomic concentration of the samples stored for several periods after Kr-implantation

Stored periods	Depth (nm)	Atomic concentration				
		C(%) (nor)	H(%) (nor)	N(%) (nor)	O(%) (nor)	Kr(%) (nor)
1 M	0 ~ 30	60 22	35 13	2 0,7	3 1,1	0,5 0,2
	30 ~ 160	60 22	31 11	3 1,1	4 1,5	1,8 0,7
	160 ~ 200	59 22	29 11	4 1,5	7 2,6	1,4 0,5
	200 ~ 230	56 22	27 10	5 2,0	11 4,3	0,7 0,3
	> 230	54 22	26 10	6 2,4	14 5,7	0 0
3 M	0 ~ 20	60 22	35 13	2 0,7	3 1,1	0,5 0,2
	20 ~ 120	60 22	31 11	3 1,1	4 1,5	1,8 0,7
	120 ~ 150	59 22	30 11	4 1,5	6 2,2	1,4 0,5
	150 ~ 170	59 22	29 11	4 1,5	7 2,6	0,7 0,3
	> 170	59 22	30 11	4 1,5	7 2,6	0 0
5 M	0 ~ 20	60 22	35 13	2 0,7	3 1,1	0,5 0,2
	20 ~ 120	60 22	31 11	3 1,1	4 1,5	1,8 0,7
	120 ~ 150	58 22	30 11	4 1,5	6 2,3	1,6 0,6
	150 ~ 170	59 22	29 11	4 1,5	7 2,6	0,7 0,3
	> 170	59 22	30 11	4 1,5	7 2,6	0 0
8 M	0 ~ 20	60 22	35 13	2 0,7	3 1,1	0,5 0,2
	20 ~ 120	60 22	31 11	3 1,1	4 1,5	1,8 0,7
	120 ~ 150	58 22	30 11	4 1,5	6 2,3	1,6 0,6
	150 ~ 170	59 22	29 11	4 1,5	7 2,6	0,7 0,3
	> 170	59 22	30 11	4 1,5	7 2,6	0 0

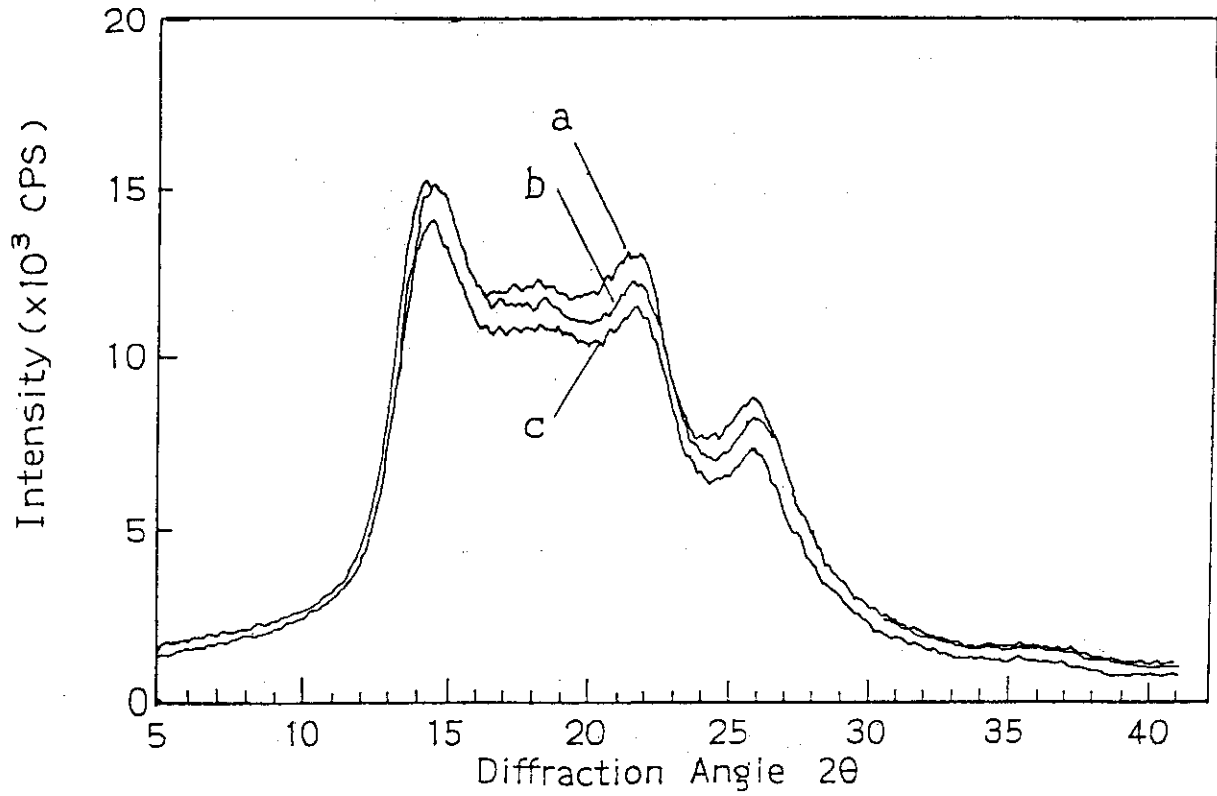


Fig. 1 X-ray surface diffraction patterns of Katon-H films (125 μ m) Kr⁺-irradiated and the pristine (opposite side of the film).
a: Pristine, b: 40keV Kr⁺-irradiated,
c: 200keV Kr⁺-irradiated

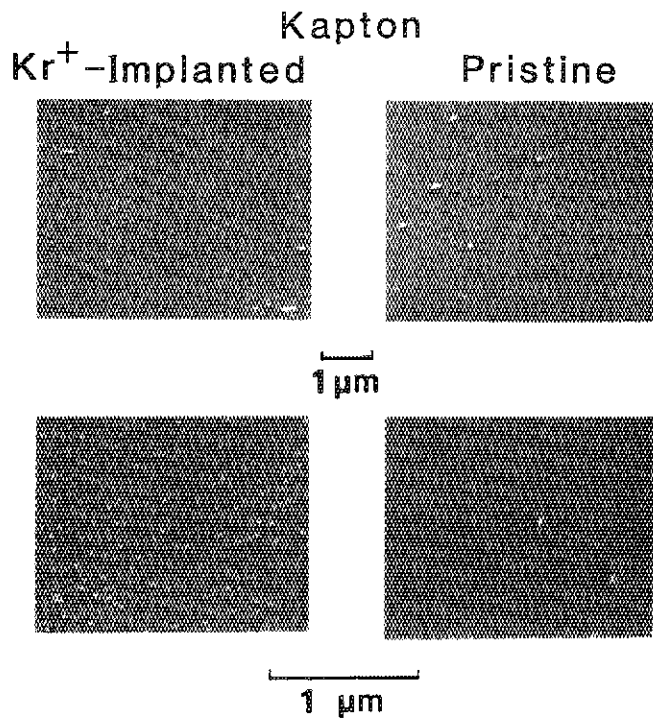


Fig. 2 Scanning electron microscopic photographs of
 Kapton-H films Kr⁺ irradiated and the pristine
 Upper two: $\times 10^4$
 Lower two: $\times 3 \times 10^4$

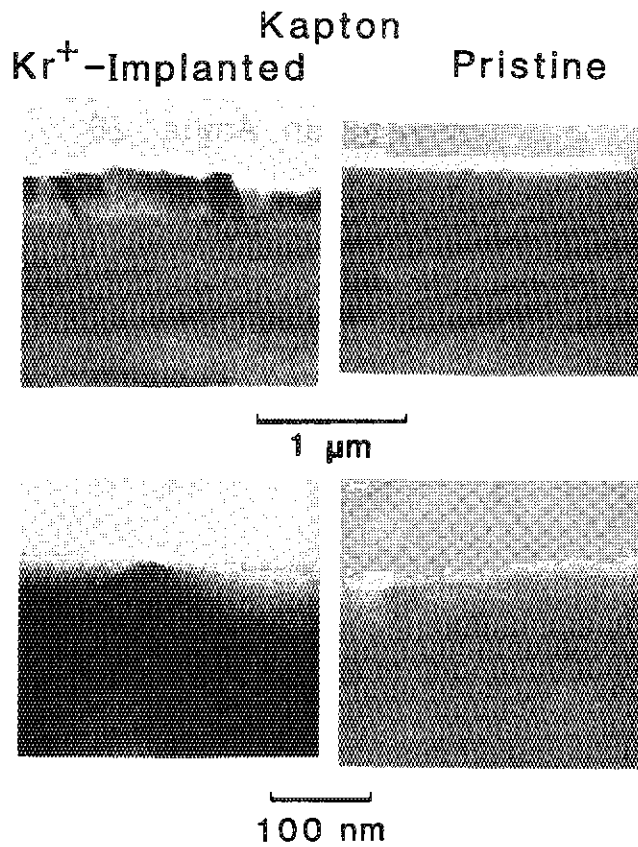
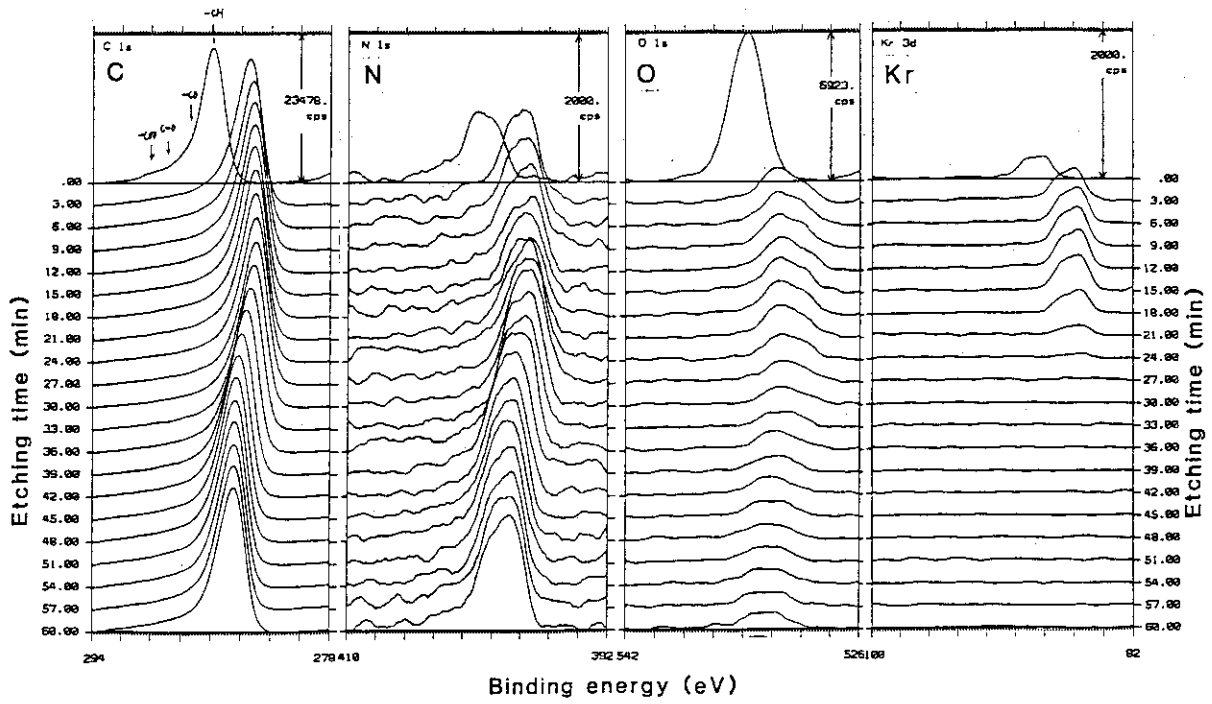


Fig. 3 Transmission electron microscopic photographs of
 Kapton-H films Kr⁺-irradiated and the pristine
 Upper two: $\times 3 \times 10^4$
 Lower two: $\times 2 \times 10^5$

A) Kr⁺-Implanted



B) Pristine

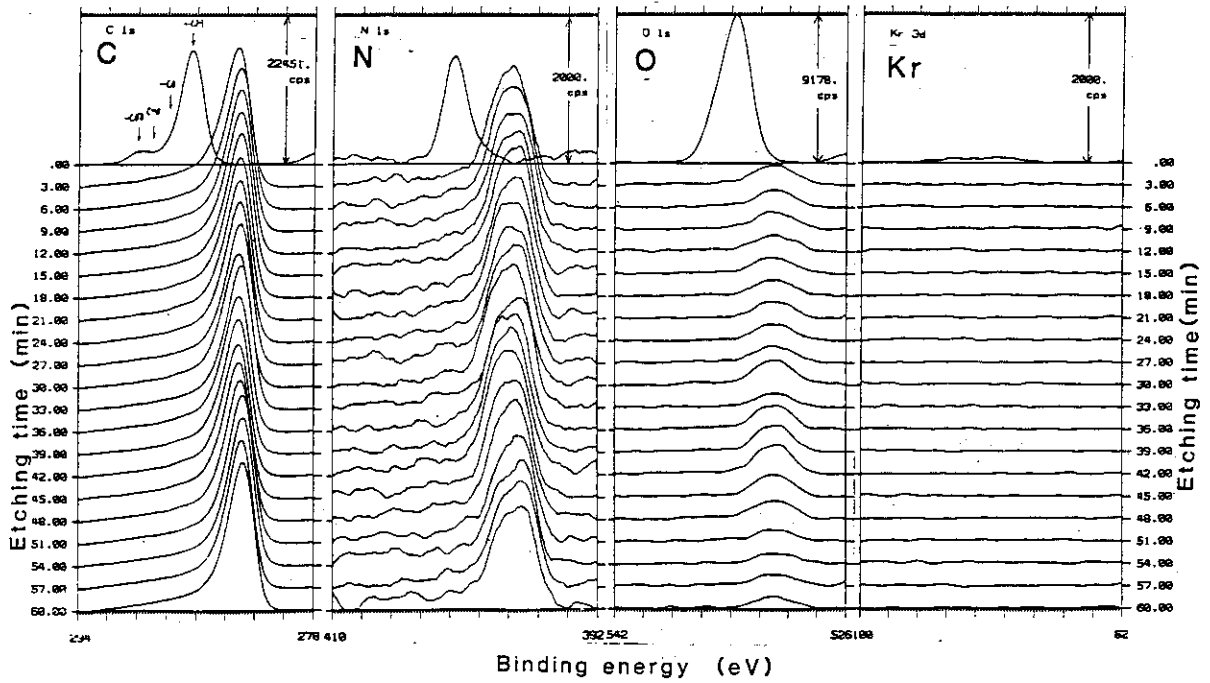


Fig. 4 X-ray photoelectron spectra of Kapton-H films
 A: Kr⁺-implanted (100keV, 5×10^{16} atoms/cm²)
 B: Pristine

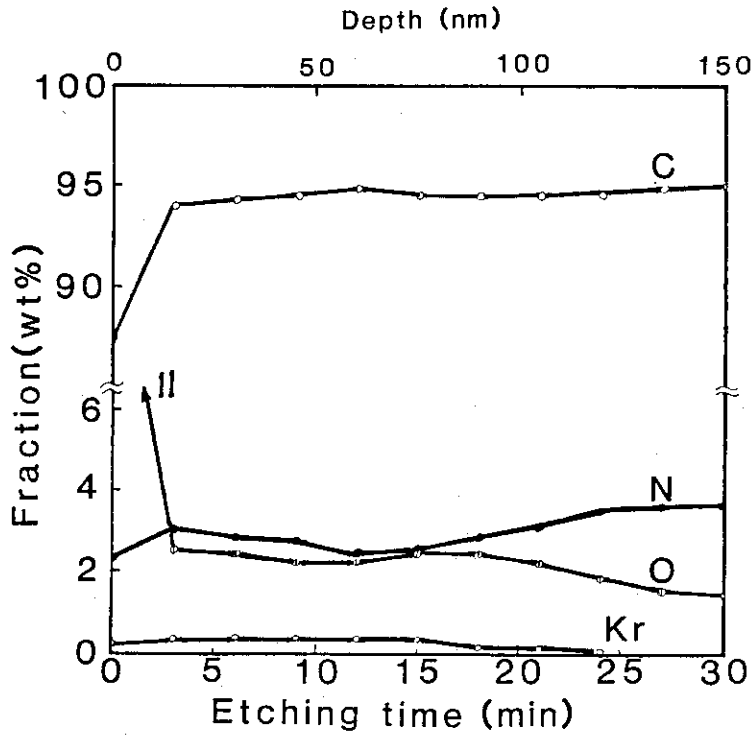


Fig. 5 Relationship between etching time and weight fractions of C,N,O atoms after Figure 4A. Theoretical values, C: 71%, N: 7.5% and O: 21.5%, since chemical unit is $C_{22}H_{10}N_2O_5$.

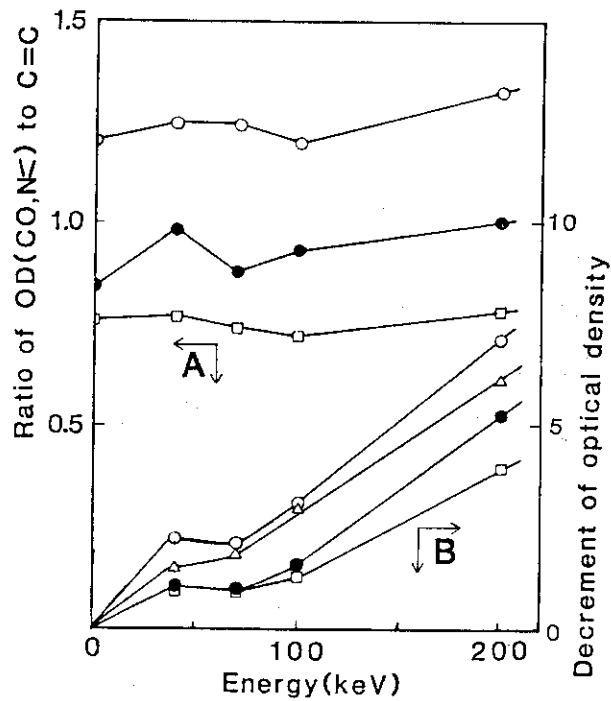


Fig. 7 Relationships between Kr^+ energy (acceleration voltage) and ratio of OD C=O(\circ), ϕ -O(\bullet), $N\equiv$ (\square) to C=C (A), and decrement of optical density (B) {C=C(Δ), C=O(\circ), ϕ -O(\bullet), $N\equiv$ (\square)}.

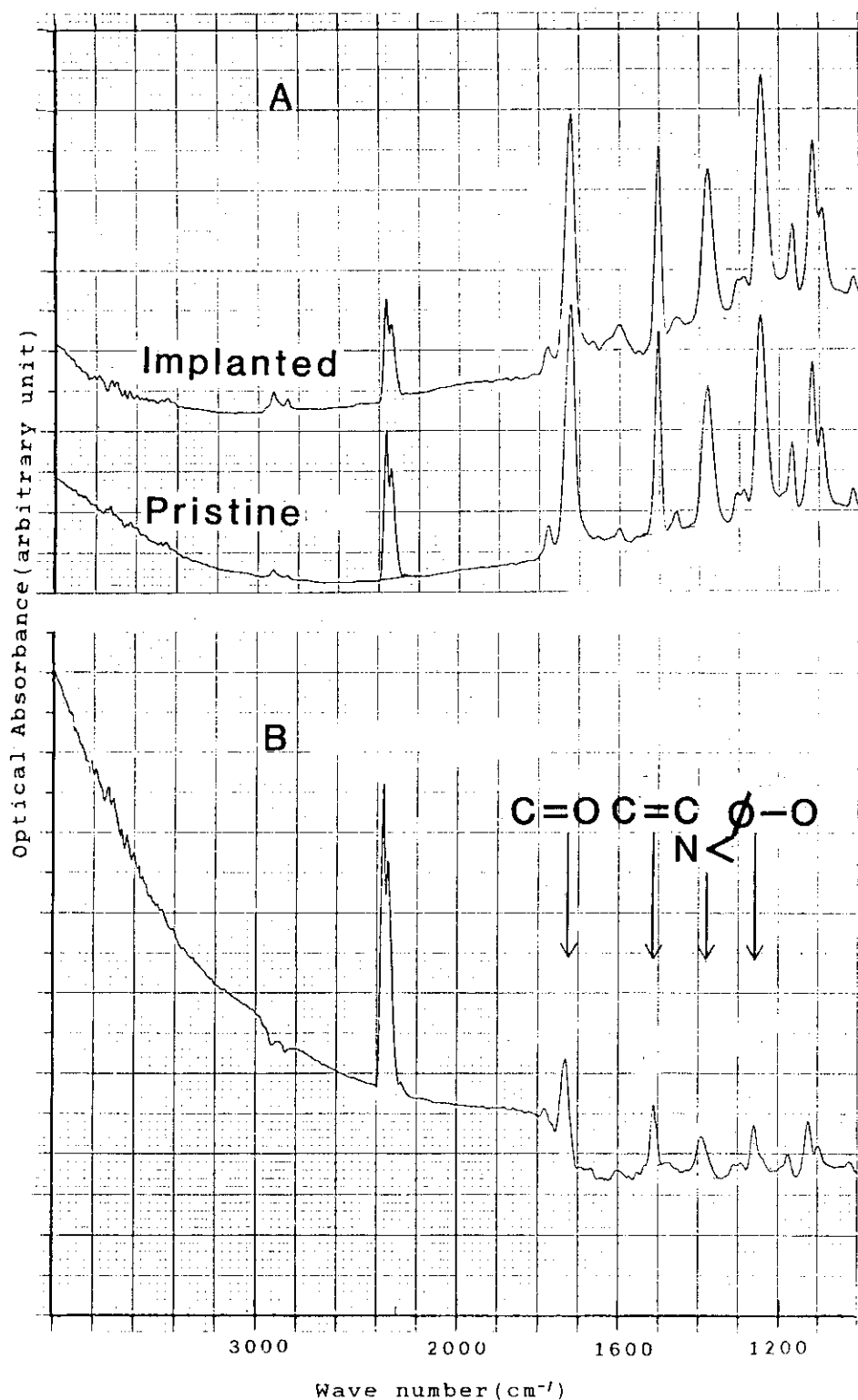


Fig. 6 FT-IR ATR spectra of Kapton-H films.
 A: Implanted (Kr⁺ 40keV, 5×10^{16} atoms/cm²) and Pristine.
 B: Differential spectrum after A.

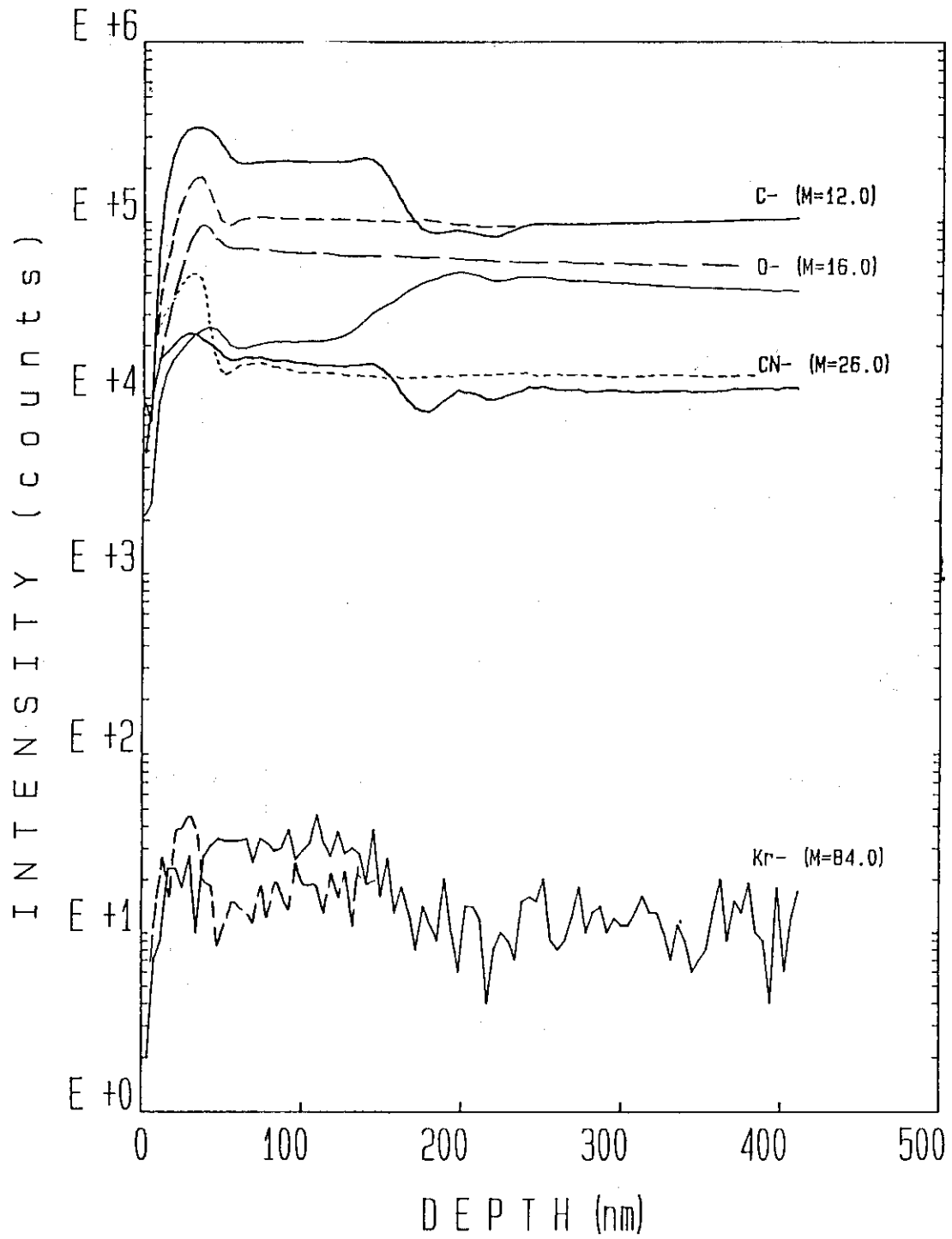


Fig. 8 Depth profile of Kapton-H films (by secondary ion mass spectroscopy)
 Straight lines: Implanted (Kr^+ 100keV, 5×10^{16} atoms/cm²)
 Dotted lines : Pristine

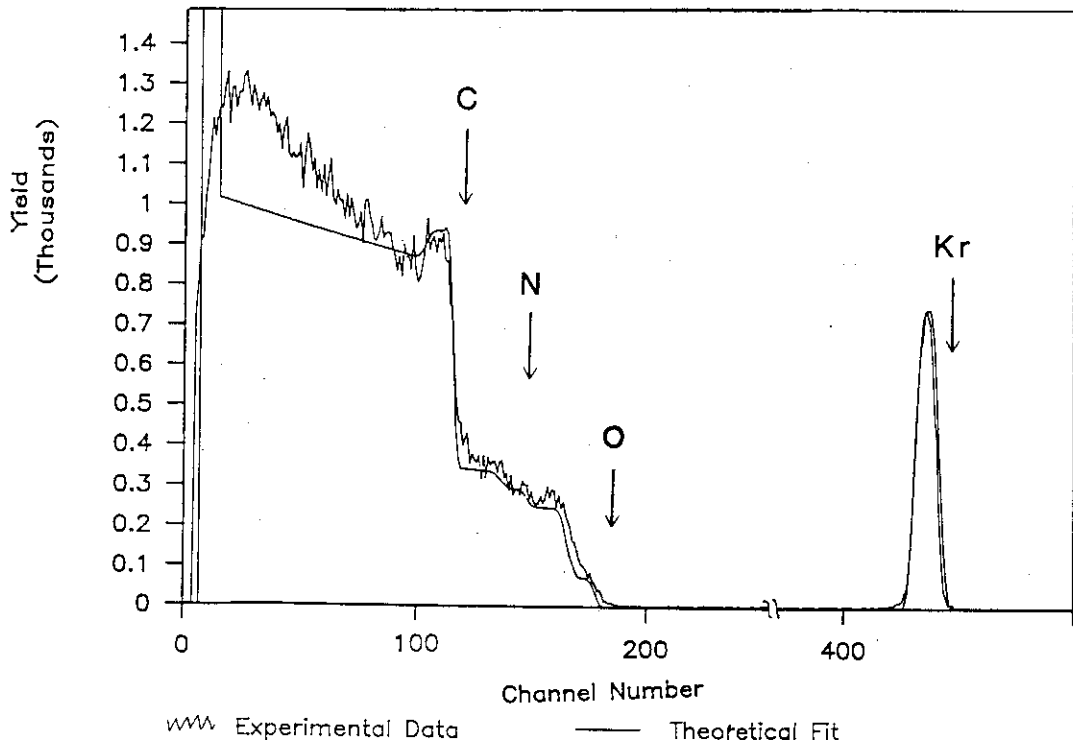


Fig. 9 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) spectrum of Kapton-H film Kr^+ -implanted ($100keV$, 5×10^{16} atoms/cm²).
 He^{++} : $2.275MeV$, $40\mu C$
 Angle: 164°

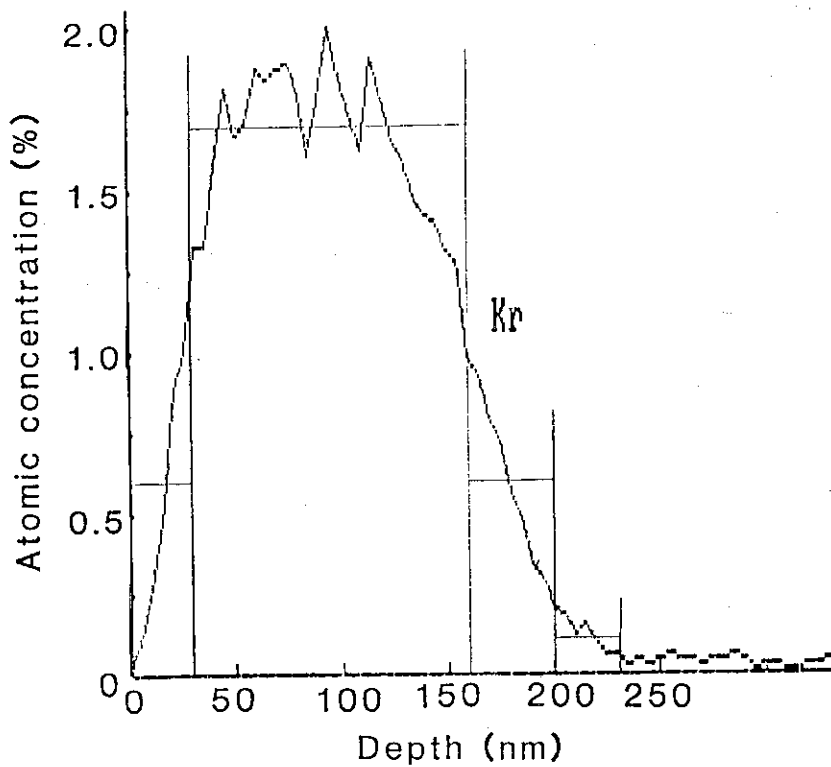


Fig. 10 Kr-depth profile generated from the grazing angle (102°) experimental spectrum for Kapton-H film Kr^+ -implanted ($100keV$, 5×10^{16} atoms/cm²)
 He^{++} : $2.275MeV$, $20\mu C$

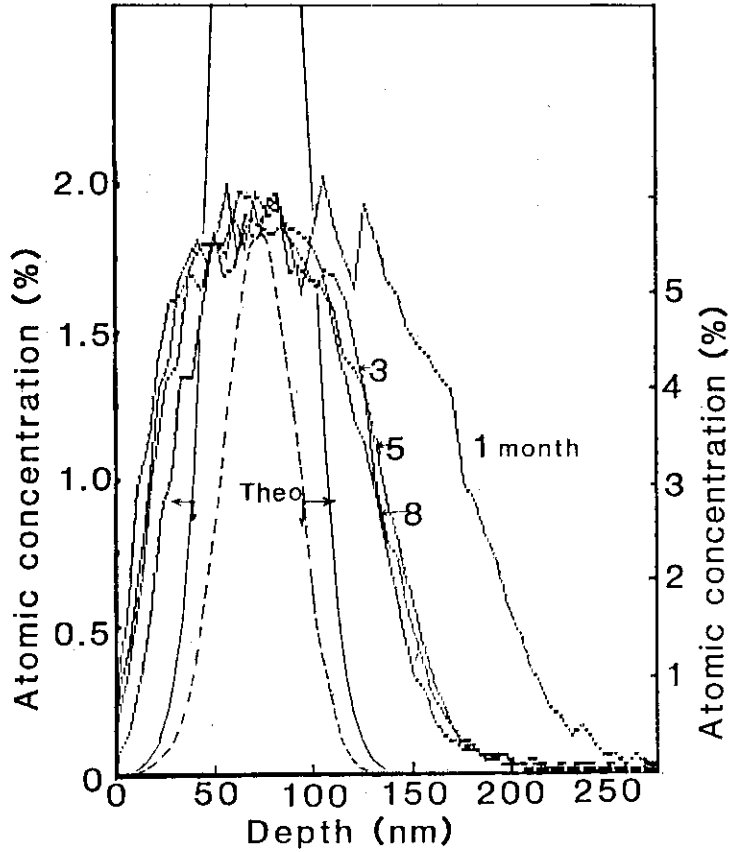


Fig. 11 Kr-depth profiles generated from the grazing angle experimental spectra for Kr^+ -implanted Kapton-H film stored for several periods under ambient condition.
 He^{++} : 2.275MeV, 40 μ C

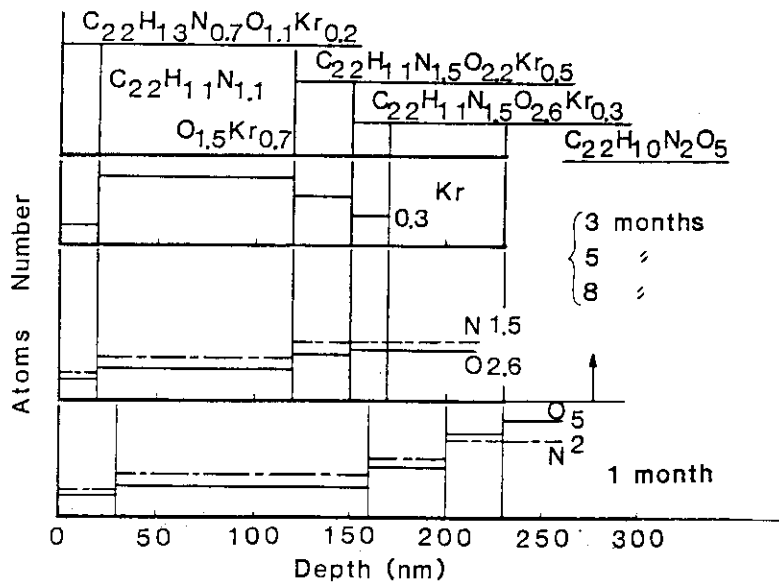


Fig. 12 Relationship between depth and atoms number in Kr^+ -implanted Kapton-H films after Table 2.

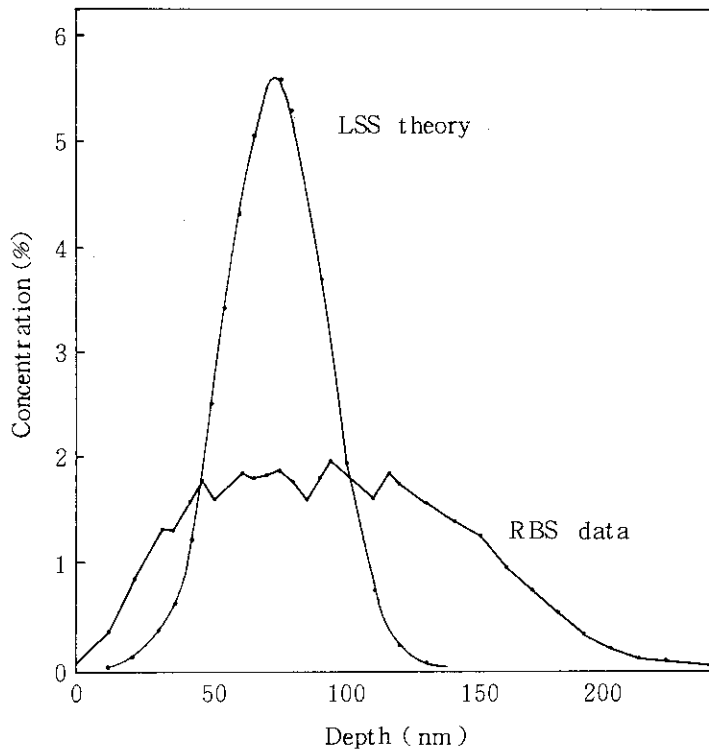


Fig. 13 Comparison of Kr-depth profile of the implanted Kapton-H film (RBS data) and of LSS theory ($R_p=73.3\text{nm}$, $\Delta R_p=18\text{nm}$, $1\mu\text{A}$ 3600s)

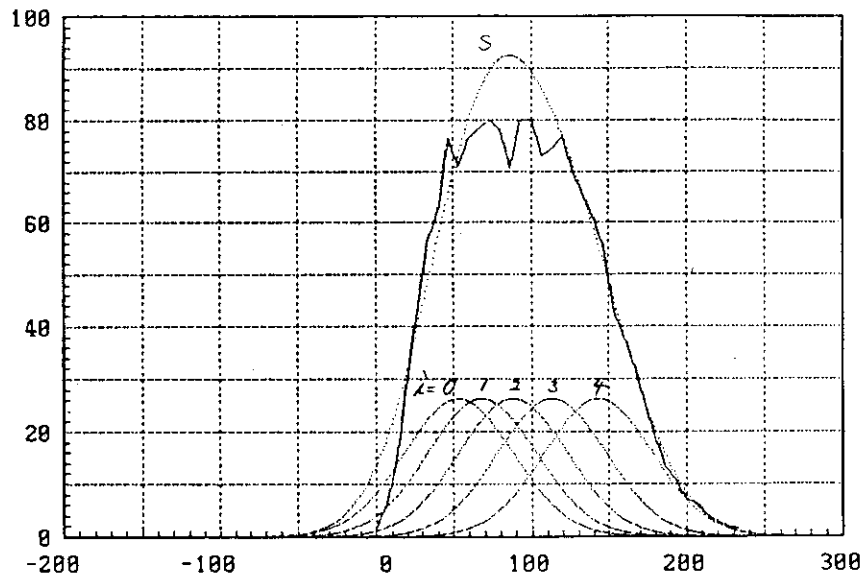


Fig. 14 Analysis of experimental data of RBS Kapton film (Solid line): Kr^+ 100kV, 1.5×10^{16} atoms/cm²
Summation of Gaussian distribution (Dotted lines)

$$S: N(x) = A \sum_{i=0}^4 (1/20) \exp[-(x-R_{p_i})^2 / 2\Delta R_p^2]$$

i=0:	$R_{p_0}=53$	}	$\Delta R_p=35$
i=1:	$R_{p_1}=68$		
i=2:	$R_{p_2}=88$		
i=3:	$R_{p_3}=113$		
i=4:	$R_{p_4}=143$		