

小特集 多価イオン原子過程の基礎と拡がる応用研究

4. 多価イオンの応用

4.2 多価イオンを用いたプラズマ光源

田沼 肇, 佐々木明¹⁾

首都大学東京 理工学研究科物理学専攻, ¹⁾日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門

(原稿受付: 2007年5月1日)

多価イオンの EUV (極端紫外) 光源への応用について述べる. Xe や Sn の10価前後のイオンの4-4遷移から放出される光を, 高出力, 高効率な EUV 光源に応用する可能性が, 詳細な理論的および実験的研究により明らかにされた. 電荷交換分光法による Xe, Sn 多価イオンの共鳴線の波長の測定をはじめ, 原子データ, 原子モデルの精度を高めることにより, 実験的なレーザープラズマ光源の輻射変換効率やスペクトルを輻射流体シミュレーションで再現し, 光源の特性の評価が行えるようになった.

Keywords:

EUV lithography, plasma light source, highly charged ion, charge exchange spectroscopy

4.2.1 はじめに

多価イオンは, 1s-2p 遷移, 2p-3d 遷移のように, 電子がある励起軌道からより低い軌道に遷移する際に強い線スペクトルを放出する. 原子番号 Z の水素様原子では, 上下準位の電子の主量子数をそれぞれ m, n として, 放射の光子エネルギーが,

$$E = R_y Z^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1)$$

のように表される. R_y はリドベルグ定数 (=13.6 eV) である. 多価イオン ($Z > 1$) では, 原子番号が大きくなるに従って放出される光の波長は短くなり, EUV や X 線領域で発光が得られる.

レーザーや放電で生成されるプラズマ中では多価イオンが生成することから, 光源としての利用が考えられてきた. 一般に最も強い発光は, 生成する多価イオンの基底状態から電子が励起されて発生する共鳴線で得られ, 励起の強さ, すなわちプラズマの温度に応じて100から数 keV のエネルギーの EUV 光や X 線が得られる.

図1は Xe イオンの価数と発光線波長の関係を示す. Xe イオンから得られる発光線はいくつかのグループに分かれている. Xe プラズマは温度が高くなるに従って電離が進むので, プラズマの温度条件によってさまざまな波長域の光源として利用できる可能性がある.

Xe のような原子番号の大きいイオンでは, 4-4遷移のように, 主量子数が変化しない ($\Delta n = 0$) 遷移も重要である. 原子のエネルギー準位は, 軌道電子の角運動量の合成に多くの組み合わせがあることにより多数の微細構造に分裂す

る. 微細構造準位の数, 開殻電子数が大きくその方位量子数が大きいほど多く, そのエネルギー広がりも大きくなる. 一方で, $\Delta n = 0$ 遷移のエネルギーは, $\Delta n \neq 0$ 遷移に比べ小さいのでしばしば幅が広い疑似連続スペクトルとして現れる.

多価イオンを利用した EUV 光源や X 線源を実現するためには, 高温のプラズマを保持することが重要で, 磁場(ピ

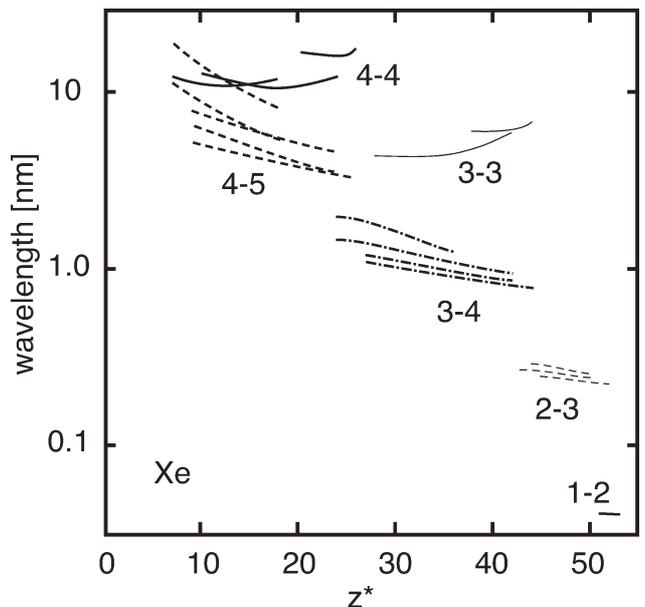


図1 Xe イオンの共鳴線の波長の価数に対する依存性. 数字は遷移の上下準位の電子の軌道的主量子数を表す.

ンチ放電)や慣性閉じ込め(レーザープラズマ)が用いられる。レーザープラズマでは照射エネルギーがプラズマの内部エネルギー、運動エネルギー、輻射に分配され、プラズマの光学的厚みが十分大きい条件で、入力エネルギーの最大50%程度が輻射に変換される。ある波長、帯域幅中への輻射変換効率の最大値はおおよそ利用する帯域幅でスケールされる。

多価イオンを用いた光源は実験室では以前から使われていたが、商用機では、励起用レーザー、ターゲット供給技術、デブリと呼ばれる飛散粒子による汚染などのさまざまな問題が未解決であった。半導体リソグラフィ用EUV光源の研究開発を通じて、プラズマ中の原子過程、輻射輸送が解明されるとともに、レーザー、ターゲット技術が進歩し、はじめて実用化の可能性が明らかになった[1]。

4.2.2 多価イオンを用いた EUV 光源

半導体素子の高性能化のため、2010年には線幅32nmの微細加工が必要になるとされ、それを実現する技術としてEUVリソグラフィが注目されている。実用化の目標となる仕様(Joint requirement)が定められており、Mo/Si多層膜反射鏡の波長($\lambda = 13.5$ nm, 2%帯域幅)において180 Wの出力とともに、寿命3万時間という長時間の安定性を持つ光源が必要とされている。

XeやSnなどの10価前後の多価イオンは、基底状態の電子配置が $4d^9$ であり、 $4d-4f$ 、 $4p-4d$ 、 $4d-5p$ 、 $4d-5f$ 遷移などの共鳴線がEUV領域で強く発光することから、光源としての利用が考えられた。このような多価イオンを生成するプラズマの条件は、電子温度20–50 eV、電子密度 10^{17-20} cm^{-3} と考えられ、レーザーあるいは放電励起による研究が行われている。しかし、現在得られている効率(1%)では、高出力のエネルギードライバー(>10 kW)が必要である。特にレーザー励起方式では、高出力化が可能なことと、高効率化を目指した低密度のプラズマの加熱のために、 CO_2 レーザーが最も適していると考えられている。

Xe, Snの最も強い $4d-4f$ 、 $4p-4d$ 遷移の波長は、それぞれ11 nmと13 nmである。開発の当初は、プラズマからの飛散粒子の扱いの容易さからXeを用いることが考えられていたが、励起エネルギーを低減して装置の熱負荷や飛散粒子による汚染などを軽減することの重要性が認識され、波長13.5 nmでより高い変換効率を得られるSnが注目されるようになった。そして、光源のプラズマ条件を最適化して変換効率を向上させるために、多価イオン物理の研究が進められている。原子過程シミュレーションによって求められたプラズマの輻射輸送係数を用いた流体シミュレーションにより、発光スペクトルおよび変換効率の解析が進められている[2]。

図2にEUV光源で用いられるイオンの例として、 Xe^{9+} のエネルギーレベル図を示す。プラズマから放出されるEUV発光スペクトルや変換率は、 $4d-4f$ 、 $4d-5p$ 遷移などの共鳴線とサテライト線の波長分布、スペクトル形状から決まる。Snの8から12価のイオンの $4d-4f$ 共鳴線は、幅が0.3–0.5 nmのUTA(Unresolved Transition Array)構造を

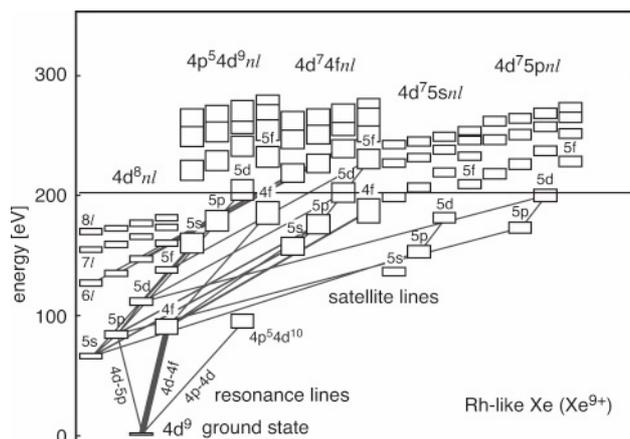


図2 Xe^{9+} イオンのエネルギー準位図で、多数の微細構造レベルからなる準位の平均エネルギーとその広がり(箱の位置と幅)を示す。基底状態 $4d^9$ からの一電子励起状態 $4d^8nl$ に加えて多数の二電子・内殻励起状態が存在することを示す。準位の間を結ぶ線はその太さにより遷移の強さを示し、基底状態への遷移(共鳴線)とともに、励起状態間の遷移に起因する多くのサテライト線が存在することを示す。

なし[3]、発光、吸収のピークとしてスペクトルに現れるので、輻射輸送係数の評価のためには波長と形状に関する正確なデータが不可欠である。

一方、XeやSnイオンには多数の多電子励起、内殻励起状態が存在し、プラズマの密度が高まるに従って多数のサテライト線が共鳴線のおもに発光スペクトルの長波長側の裾野構造を形成するようになる。レーザープラズマに典型的なイオン密度 10^{19} cm^{-3} においてサテライト線は輻射の放出、吸収の2/3を占めると考えられている[4]。

プラズマの輻射輸送係数の計算のために必要なエネルギー準位や輻射遷移確率などの基礎データは、HULLAC[5]やGRASPなどの計算コードによって求められる。XeやSnイオンの原子構造、とりわけ13.5 nm帯の発光に主要な寄与をなす $4d-4f$ と $4p-4d$ 遷移の波長と形状を決定するためには、配置間相互作用(CI: configuration interaction)の効果を考慮した計算が必要である[6]。加えて、次節に述べるように、精密な分光実験との比較によって、詳細な計算においても残っていた波長の誤差が補正され、輻射輸送係数の精度が向上した。

4.2.3 多価Snイオンの電荷交換分光

レーザープラズマからの発光には複数の価数の多価イオンが寄与する。個々の価数のイオンの電子状態、エネルギー準位、遷移波長など、原子分光学的なデータは年々蓄積され、巨大なデータベースが作成されている[7]。しかし、EUV光源に用いられるXeおよびSnについては極めて不十分であった。とりわけ、Xeの11 nm、Snの13 nmのUTAについては価数毎の正確な波長すら実験的には測定されていなかった。

複数の価数が同時に発光するプラズマのスペクトルから特定の価数を抽出するには高度な理論的解析が不可欠である。一方で、多価イオン源を用いて特定の価数からの発光を観測する方法もいくつか開発されている。MeV領域の高

速イオンビームを薄膜に照射することで多価イオン励起状態を生成するビームフォイル分光は歴史的に古く、かつ強力な手段であるが、低価数には不向きな方法である。他に、電子ビームイオントラップ (EBIT) も用いられているが、一般に単一価数の状態は生成できないため、観測された発光ラインの同定が困難である。例えば、Berlin EBIT では詳細な Xe の実験が行われているが、最も低い価数は17+であり [8], EUV 光源で重要とされている10価程度の実験は NIST EBIT によるもののみである [9, 10].

一方、多価イオン源から単一価数のイオンのみを選択してビームとして取り出し、中性気体分子との電荷交換 (電子移行) 反応に伴う発光を観測する実験は、終状態を選別した反応断面積を測定する手段として1980年代から始められた [11, 12]. この手法を原子分光に適用した実験は決して多くはないが、電荷交換分光 (charge exchange spectroscopy) と呼ばれている [13]. 多価イオンの電子捕獲は状態選択性が高く、特定の励起状態が生成することが知られているが、標的気体を変えることで発光の始状態を制御することも可能である。本稿では、EUV リソグラフィ用光源開発の基礎データを取得するために著者らが行った Sn イオンに対する電荷交換分光の実験結果の一部について紹介する [14, 15]. なお、多価イオンと中性気体分子の衝突における電荷交換反応の詳細については、本小特集の2.2節を参照されたい。

多価イオンの生成には首都大学東京 (旧東京都立大学) に設置されている 14.25 GHz 電子サイクロトロン共鳴 (ECR) 型多価イオン源を用いた。多価 Sn イオンは焼結した SnO₂ ペレットをイオン源のプラズマチェンバーに導入することで生成した。20 kV の電位差によってプラズマから引き出したイオンを磁場によって価数選別し、単一価数のイオンビームを衝突実験槽に導いた。キャピラリープレートから噴出させた標的気体とイオンビームを交差させ、ビーム軸に直交する方向から小型の斜入射型分光器と液体窒素冷却式背面照射型 CCD カメラを用いて発光を観測した。

8 から15価までの多価 Sn イオンと標的 He 気体との衝突において観測された EUV 領域の発光スペクトルを図3に示す。これらの測定を行ったとき、入射イオンは数 mm のビーム径で 1 μA 程度の電流強度、気体圧力は 10⁻² Pa 程度、それぞれのスペクトルの露光時間は約12時間である。これらの衝突系における電荷交換反応については、理論的にも実験的にも全く報告がない。直接的な研究例はないが、電子数・価数の類似した Xe イオンと He の衝突に関する測定例 [16-18] から、一電子捕獲が主要であり、移行電離 (transfer ionization, 一つの電子が捕獲され、もう一つの電子が電離する過程) がこれに続き、二電子捕獲の寄与は小さいことが推察される。したがって、反応後のイオンの価数は入射イオンの価数 q よりも一つだけ小さくなっていると見なし、発光はこの $(q-1)$ 価のイオンによると考えることができる。このように標的気体として He を用いたため、多電子捕獲の寄与が無視でき、発光価数の特定が簡単になった。また、 q 価の多価イオンに捕獲される電子軌道の主量子数 n は、古典的オーバーバリアモデル [19, 20]

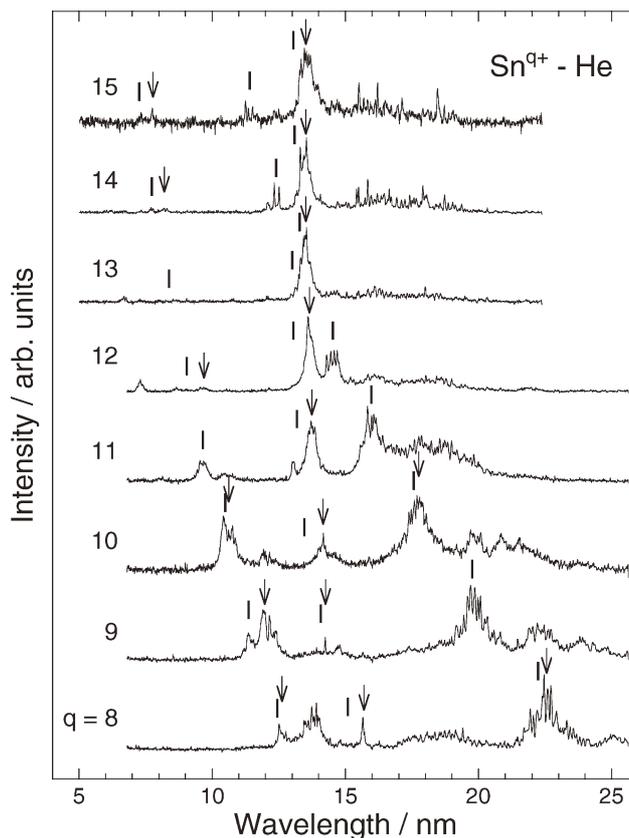


図3 衝突エネルギー 20q keV において観測された Sn^{q+} (8 ≤ q ≤ 15) イオンと He 原子標的の電荷移行衝突に伴う EUV 領域での発光スペクトル。ピークの傍に示した短い縦棒の位置は入射イオンより1つ価数の小さな Sn^{(q-1)+} イオンの 4d-4f, 4d-5p および 4d-5f 遷移について HULLAC コードによって計算された平均遷移波長。矢印は計算結果を参考にして同定した UTA の中心波長。

によれば次式で与えられる：

$$n \approx \left\{ \frac{2\sqrt{q} + 1}{2I_1(2\sqrt{q} + q)} \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot q \quad (2)$$

ここで、 I_1 は原子単位系 (1 au=27.21138 eV) における標的気体の電離エネルギーである。この式に基づいて予想すると、 $I_1=0.9036$ au である He が標的気体である場合、入射イオンが10価程度では $n=4$ あるいは5が主要であると考えられる。このことから EUV 領域において強い発光が期待できることも、標的気体として He を選択した理由である。

前述したように、発光に対応するイオンの価数を特定することができるので、理論計算による遷移波長との比較をすることで、遷移の同定を行った。ただし、用いた分光装置の分解能では個々の発光線を分離することは到底叶わず、疑似連続的な UTA として観測されている。図3に縦棒で示したのは HULLAC コードによって求めた $(q-1)$ 価イオンの 4d-4f, 4d-5p, および 4d-5f 遷移に対応する UTA の平均波長である。理論計算によれば、それぞれの遷移は数100本程度のラインが1-2 nm の範囲に集中して各 UTA を構成している。このため、UTA のピーク位置と等価な平均遷移波長を、実測スペクトルのピーク波長と比較することには意味がある。計算結果を参考にして遷移の同定を行

い、4d-4f, 4d-5p, 4d-5f に帰属した UTA を図 3 に矢印で示した。ただし、計算結果とほぼ完全に一致した場合には矢印は省略した。低価数では 3 つ以上の UTA が観測されているため、4d-6p, 4d-6f, 4p-4d などの遷移についての計算結果と比較をすることで、慎重に UTA の同定を行った。図 4 にも示すように、4d-5p および 4d-5f 遷移については、実測値と計算結果は非常に良い一致を示していることがわかる。

一方、4d-4f の UTA については、全ての価数において約 0.5 nm ほど理論値は短波長にシフトしている。この現象は、Sn に先駆けて測定を行った Xe の 11 nm 近傍にある 4d-4f UTA についても、シフト量は約 0.3 nm であるが、全く同じように観測されている [21]。この系統的な不一致の原因としては、 $n=4$ の電子殻の内部での強い電子相関が考えられている。これは Koike らの解釈によれば、 $4p^6 4d^{k-1} 4f^l$ と $4p^5 4d^{k+1} 4f^0$ という 2 つの電子配置がほとんど同じエネルギーを持つことから、定性的に理解することができる [22]。そして、この実験値を完全に再現するためには、非現実的なほど大規模な CI 計算が必要であると考えられている。このため、レーザープラズマの輻射流体シミュレーションでは、前節でも触れられていたように、理論計算によって得られた UTA 波長の代わりに約 0.5 nm ほど波長の長い実測値が用いられることになった。

この 4d-4f UTA は 8 価から 10 価入射でも弱い発光として 13.5 nm 付近に観測されているが、さらに高い価数では発光が 13.5 nm 付近に集中している。このように価数が異なっても UTA の中心波長がほとんど変化しないことが EUV 光源の材料として Sn が注目された理由であったが、実験によって実証されたのはこの測定が初めてである。

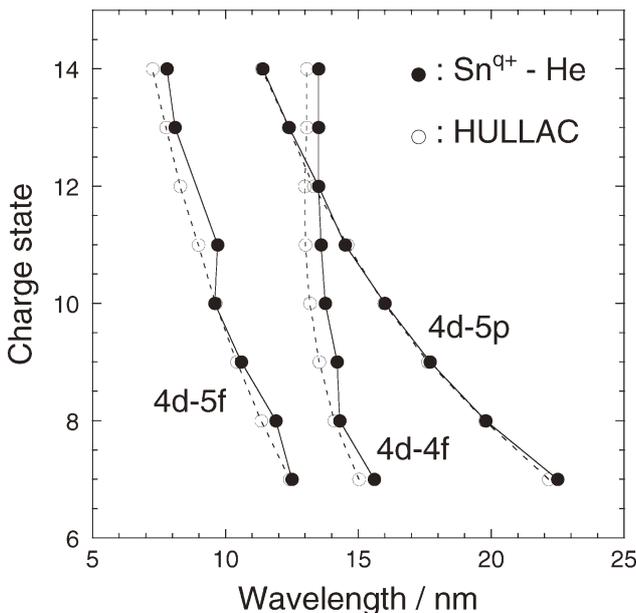


図 4 7 価から 14 価までのそれぞれの価数の Sn イオンにおける 4d-4f, 4d-5p および 4d-5f 遷移の平均波長。●: Sn^{q+} -He 衝突 ($8 \leq q \leq 15$) において観測された強い発光ピークの位置。○: HULLAC コードによる平均遷移波長の計算値。

4.2.4 まとめ

EUV 光源の研究開発を通じて、光源への応用のための多価イオンの重要性が明らかになった。詳細な分光計測から光源のスペクトル計測、オパシティの計測などこれまでにない多様な実験とシミュレーションの比較が行われ、レーザープラズマの原子過程、輻射輸送モデルの精度が高まった [23]。

一方でスペクトル形状の理解の面では現象論的なレベルに留まっている部分があり、より一般的な光源開発への応用のためにはスペクトル項の同定が必要と考えられる。輻射流体シミュレーションにおいても、原子過程と流体シミュレーションを直接結合し、かつ多次元効果を考慮することは現代のコンピュータでさえ極めて難しく、新しい計算モデルやアルゴリズムを考案することが不可欠と考えられる。

また、X 線、EUV 光源とならび多価イオンを用いた X 線レーザーの研究も続けられている。コヒーレントな光源への期待は大きいですが、励起状態間に反転分布を生成する必要があるため、波長 13 nm でレーザー発振を得るためには、プラズマの電子温度はインコヒーレント光源の 10 倍以上高いことが必要である。Ni 様イオンの 4d-4p 遷移を用いた電子衝突励起方式において、予備生成したプラズマ中で加熱用レーザーの軸方向に利得を発生させる方式など小型化の努力が行われ、励起エネルギー 1 J 以下でレーザー発振が得られているが、出力は 1 μJ 以下であり [24]、実用化のためには画期的なアイデアが必要と考えられている。

謝辞

本稿で紹介した実験結果は、大橋隼人修士 (首都大)、藤岡慎介助教、西村博明教授 (阪大) 各氏との共同研究の成果である。また、理論面での議論には、西原功修教授 (阪大) をリーダーとした EUV 理論モデリング・グループに多大なる協力を賜った。なお、本稿で紹介した研究の一部は文部科学省リーディングプロジェクト「極端紫外 (EUV) 光源開発等の先進半導体製造技術の実用化」および大阪大学レーザーエネルギー学研究所との共同研究のもとに実施された。

参考文献

- [1] 小特集「リソグラフィ用 EUV (極端紫外) 光源研究の現状と将来展望」プラズマ・核融合学会誌 79, 219 (2003); および堀田和明, 講座「プラズマの光源応用」プラズマ・核融合学会誌 81, 1007 (2005)等を参照。
- [2] V. Bakshi ed., *EUV sources for lithography* (SPIE press, Washington, 2005).
- [3] C. Bauche-Arnoult *et al.*, Phys. Rev. A 31, 2248 (1985).
- [4] A. Sasaki *et al.*, HEDP 3, 250 (2007).
- [5] A. Bar-Shalom *et al.*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 71, 169 (2001).
- [6] W. Svendsen *et al.*, Phys. Rev. A 50, 3710 (1994).
- [7] NIST Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- [8] C. Biedermann *et al.*, Nucl. Instrum. Methods B 235, 126

- (2005).
- [9] K. Fahy *et al.*, J. Phys. D **37**, 3225 (2004).
- [10] K. Fahy *et al.*, Phys. Rev. A **75**, 032520 (2007).
- [11] Yu. S. Gordeev *et al.*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1842 (1983).
- [12] D. Dijkkamp *et al.*, J. Phys. B **18**, 4763 (1985).
- [13] M. Druetta and D. Hitz, Nucl. Instrum. Methods B **98**, 211 (1995).
- [14] H. Tanuma *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **58**, 231 (2007).
- [15] H. Ohashi *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **58**, 235 (2007).
- [16] H. Andersson *et al.*, J. Phys. B **21**, L187 (1988).
- [17] N. Selberg *et al.*, Phys. Rev. A **54**, 4127 (1996).
- [18] N. Selberg *et al.*, Phys. Rev. A **56**, 4623 (2007).
- [19] H. Ryufuku *et al.*, Phys. Rev. A **21**, 745 (1980).
- [20] A. Niehaus, J. Phys. B **19**, 2925 (1986).
- [21] H. Tanuma *et al.*, Nucl. Instrum. Methods B **235**, 331 (2005).
- [22] F. Koike *et al.*, J. Electron. Spec. Relat. Phenom. **144-147**, 1227 (2005).
- [23] A. Sunahara *et al.*, プラズマ・核融合学会誌 *submitted*.
- [24] 大道博行 *et al.*, プラズマ・核融合学会誌 **81** supplement 「レーザー核融合とレーザープラズマ応用の発展」, 126 (2005).