

プラズマ EUV 光源の原子過程と流体力学シミュレーションの課題

量子科学技術研究開発機構 佐々木 明\*

The simulation model of the laser produced plasma EUV source is presented on the basis of the physics of the atomic processes of multiple charged tin ions and the hydrodynamics of the laser produced plasmas. Methods applicable to complex numerical calculations are also discussed.

**Keywords:** EUV source, laser produced plasmas, atomic process, radiation hydrodynamics

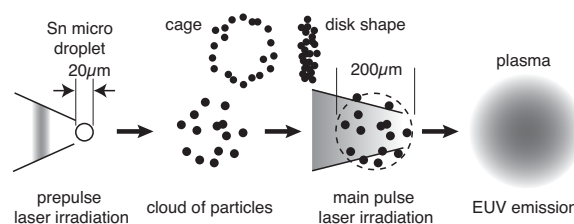


Figure 1. Schematic diagram of the laser pumped plasma EUV source.

1 はじめに

現在研究開発が行われている極端紫外 (Extreme Ultra-Violet, EUV) 光源は、スズをはじめとする重元素 (原子番号  $A \geq 50$ ) の高温のプラズマから放出する光を利用する光源である。スズプラズマを用いる波長 13.5 nm の EUV 光源は、次世代半導体リソグラフィ用に特に注目されている。電子温度が 20 eV–50 eV 程度まで加熱されたプラズマ中で、スズ原子は軌道電子を 10 個程度失った多価電離イオンとなり、EUV の波長領域で原子の発光線を通じて強く発光する。露光機用として開発されている EUV 光源は、波長 13.5 nm, 2% 帯域内において、200 W 以上の出力を得ることが必要とされ、発光媒質としてはレーザー生成プラズマが用いられている。マスク検査等のための小出力の光源では放電プラズマも用いられている<sup>1)</sup>。

レーザー生成プラズマから X 線放射が得られることは古くから知られていたが、工業用として実用化されたものは EUV 光源がほぼはじめといえる。スズをはじめとする重元素のプラズマの発光の特性は、EUV 光源の研究開発を通じはじめて明らかになったものであ

り、EUV 光源はそれまで知られていなかった技術を実現したといえる。プラズマの原子過程や流体力学のシミュレーションは、レーザープラズマからの発光スペクトルを再現し、出力や効率が向上する条件を示すなど、基礎研究と装置開発、応用研究のなかだちを果たしてきた。

Figure 1 に、レーザープラズマ EUV 光源の動作の模式図を示す。リソグラフィ光源に要求される高出力、高効率を得る方法として考えられた、スズマイクロドロプレットターゲットをダブルパルスレーザーで照射する方法において、プラズマが生成し、加熱されるようすを示す。ターゲットは、スズを加熱して液体とし、直径 20 µm 程度のドロプレットとして射出したもので、これをまずプリパルスレーザー照射し、破碎して粒子に分散させる。その後約 1 µs 後に粒子の雲が初期の半径の 10 倍まで拡散した時点でメインパルスレーザーで照射すると、レーザー光のエネルギーが効率よく吸収され、均一なプラズマが生成し、EUV 光が効率よく発生することが示されている。シミュレーションは、このような EUV 光源において、実験の結果の解析や、性能の向上のための最適化を行うために用いられている。

Figure 2 に、レーザー生成プラズマのシミュレーションにおいて従来から考えられてきたモデルを示す。平板状の固体ターゲットを均一性の高いレーザーで照射すると、密度は表面から指数的に減少し、温度は表面

Modeling of atomic processes and hydrodynamics of the plasma EUV sources

Akira SASAKI\* (National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology),

〒619-0215 京都府木津川市梅美台 8-1-7

TEL: 0774-71-3398, FAX: 0774-71-3316,

E-mail: a.sasaki@osa.att.ne.jp

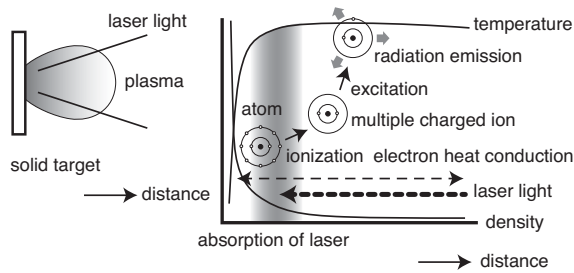


Figure 2. Hydrodynamics and atomic model used to analyze the physics of EUV sources.

近傍では低下するがそれ以外ではほぼ様なプラズマが生成する。レーザー光は臨界密度付近の領域で吸収され、プラズマを加熱する。プラズマ中の原子は、おもに電子との衝突によって電離され、多価イオンになり、EUV光を放出するようになる。レーザー光のエネルギーは熱伝導によって固体表面まで伝わり、新たな物質が溶融、気化して噴出する。

このような現象を解析するためのシミュレーションは、原子過程と流体力学シミュレーションの2つにわけられる。原子過程のシミュレーションは、さらにEUV発光を起こすスズイオンの原子構造や、電離や励起の確率などの原子素過程データを求める、原子物理のシミュレーションと、ある温度、密度の条件において、スズの各イオンとその励起状態の分布（ポピュレーション）を計算する衝突輻射モデルからなる。流体シミュレーションは、高温の気体に対する圧縮性流体のシミュレーションに、レーザー生成プラズマ固有の物理を取り入れたモデルを基本とし、プラズマの温度、密度の空間分布の時間発展を求める。この2つのシミュレーションを組み合わせることによって、ターゲット物質の条件、レーザー照射条件に対する光の発光、吸収のスペクトルが求められる。EUV光源においては、全体で数 $\mu\text{s}$ の時間の間に、レーザー照射によって初期に固体、液体だったターゲット物質がプラズマ化して噴出し、時間的に非定常で、温度、密度の不均一性を持つプラズマの特性を評価する必要がある。本稿では、このようなEUV光源のシミュレーションの物理について概説するとともに、その現状と課題について述べる。

## 2 EUV光源の原子過程

スズの10価前後の多価イオンは、その原子構造において、 $4p$ 軌道までがすべて満たされた閉殻構造を持ち、基底状態の電子配置は、 $4d$ 軌道の電子数を $i$ として、 $4d^i$ である。EUV発光は基底状態から電子が $4f$ 軌道に励起されてできる励起状態が基底状態に戻る、 $4d-4f$ 遷移を中心とする原子の発光線で起こる。

Figure 3にスズ多価イオンの例として、HULLACコード<sup>3)</sup>を用いた計算によって求めた、 $\text{Sn}^{9+}$ イオンのエネルギー準位の構造を示す。それまでのプラズマの原子過程の研究は、実験で求められた原子データをもとに行われていた。これに対して、スズ原子についてあらかじめ得られていたデータはわずかであったことから、EUV光源の研究開発は、HULLAC、FAC<sup>2)</sup>などの原子物理シミュレーションコードを活用することによって進められてきた。すなわち、原子物理シミュレーションによって原子データを求め、発光に寄与するスズのイオン種、発光に寄与するスペクトル線を同定し、発光媒質の物性を明らかにし、さらに流体シミュレーションと組み合わせてレーザー生成スズプラズマの光源としての特性を解明し、実験条件を最適化する研究が進められてきた。

スズプラズマの発光スペクトルは、水素などの簡単な原子とは異なり、Unresolved Transition Array (UTA)とよばれる幅広いバンドスペクトルを示す<sup>5,6)</sup>。スズイオンの原子発光線は、非常に多くの微細構造線に分裂し、それが限られた波長範囲において互いに重畳するため、個々の発光線は識別できず、UTAとなる。特に、最外殻電子が励起された $4d^{i-1}4f$ 状態と、 $4p$ 内殻電子が励起された $4p^54d^{i+1}$ 状態との配置混合

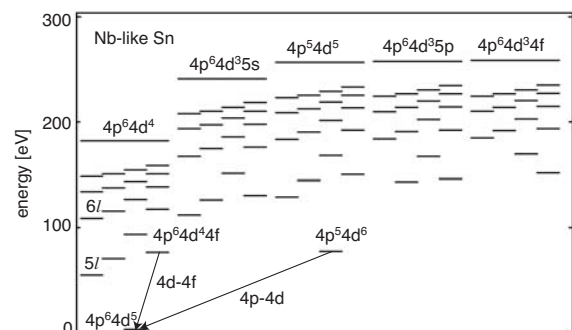


Figure 3. Energy level diagram of  $\text{Sn}^{9+}$ .

(Configuration Interaction: CI) の効果のために, Sn の 4 価–14 価イオンの発光線は 13.5 nm 付近に集中することから, 効率の良い EUV 発光が得られる。

4d–4f 遷移に起因する UTA は, 原子番号 50 程度以上の原子に見られ, その波長は原子番号が大きくなるほど短くなり, たとえばキセノンではその波長は 11 nm になる。常温で気体のキセノンは, ターゲット物質として取り扱いやすいと考えられたが, リソグラフィ用光源としては, モリブデン・シリコン (Mo/Si) 多層膜反射鏡の反射波長において最も効率的に発光が得られることが重要という観点でスズが選ばれた。

Figure 3 に示したように,  $\text{Sn}^{9+}$  のイオンの基底状態は  $4p^64d^5$  であり, その一電子励起状態,  $4p^64d^44f$  は, 4d–4f 共鳴線を放出し EUV 発光を起こす。さらに一電子励起状態,  $4p^64d^34fnl$  の 4d 電子が 4f 軌道に励起されて  $4p^64d^34fnl$  のように表される多数の二重励起状態が生成し, 4d–4f 遷移による発光を起こす。Sn イオンのこれらの二重励起状態のエネルギーはイオン化エネルギーよりも低く, ポピュレーションが大きいことから強い発光が起こる。 $4d^{i-1}4fnl$  状態と  $4p^54d^{i+1}nl$  状態の CI の効果により, さらに多くの状態が発光に寄与する。通常これらの発光線は共鳴線の近傍に現れることからサテライト線と呼ばれる。Sn イオンの場合, サテライト線は共鳴線のおもに長波長側に分布し, Fig. 4 に示すように発光スペクトルは波長 13 nm–16 nm に渡る幅の広い UTA を形成する。サテライト線の寄与によって広い波長範囲全体では発光強度, 効率が高くなるが, EUV リソグラフィでは Mo/Si 多層膜反射鏡の波長特性から, 13.5 nm を中心とする 2% 帯域内の光しか利用できない。そこで衝突輻射モデルによる解析によって, サテライト線放射を起こす多重, 内殻励起状態のポピュレーションを調べたところ, プラズマの密度が低いほど, これらの準位への励起が減少し, スペクトル幅が狭まり, 効率が向上することが分かった。この知見に基づき, 現在の EUV 光源は, 低密度のプラズマを生成するのに適した  $\text{CO}_2$  レーザーを励起用レーザーとして用いるようになっている<sup>4)</sup>。

一方, 発光効率を高めるために多層膜反射鏡の反射特性に対して発光スペクトルを最適化するためには, シミュレーションにより高い精度が求められるようになっている。スズに対しては, 原子コードによって計算されるスペクトルと精密な分光実験の結果の比較が行われ, 波長に 0.3 nm–0.8 nm のずれが認められている<sup>7)</sup>。UTA を使った光源の波長は, 媒質の原子番号が大きくなるに従って短波長化することが知られ, 次世代のリソグラフィ光源に用いられると考えられる波長

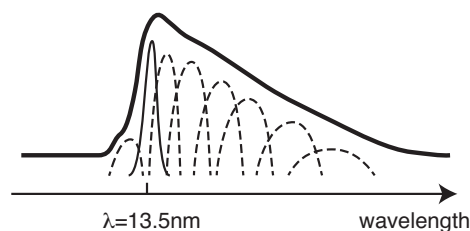


Figure 4. Image of the spectral structure of a Sn ion. Thin solid line shows the resonance line, and dashed lines show satellite lines. Thick solid line shows the total emission spectrum.

6.x nm 帯の光源や, 生体試料の観測のために水の窓波長領域の光源への応用が考えられているが, その特性の評価のためには, スペクトルの計算精度の向上や, 実験と計算の適切な比較による校正が重要と考えられる<sup>8)</sup>。

プラズマの輻射特性は, その温度, 密度分布の時間発展に影響を与える。レーザー光でスズドロップレットターゲットを照射するとき, レーザー光は表面から発生したプラズマ中の波長で決まる臨界密度面付近で吸収され, プラズマを加熱する。このエネルギーは電子熱伝導とともに輻射によってプラズマ中, 固体表面まで伝わるが, スズプラズマの場合, 輻射によるエネルギー輸送の割合が半分以上であると考えられている。このようなプラズマの特性を評価するためには, 固体に近い低温, 高密度の状態から, 高温, 低密度のプラズマ状態までの広いパラメータ範囲において, 原子過程シミュレーションによる輻射特性の評価が必要である。

加熱されたプラズマ中で, スズ原子は電子衝突によって次第に電離され, イオンの価数の分布は, 電離と再結合の釣り合う値, 電離平衡値に決まると考えられる。プラズマの密度が十分低い場合の電離平衡値は, 各イオンの基底状態からの電子衝突電離と, 次の価数のイオンの基底状態からの放射再結合の平衡, コロナ平衡で決まると考えられる。密度が十分高い場合は, 各イオンの状態のポピュレーションは, 電子衝突電離と三体再結合, 電子衝突励起と脱励起の平衡によるサハ・ボルツマン分布, あるいは局所熱平衡状態 (Local Thermodynamic Equilibrium: LTE) となると考えられる。レーザー生成プラズマの密度  $10^{19}$  個/cm<sup>3</sup>– $10^{21}$  個/cm<sup>3</sup> のプラズマ状態は, コロナ平衡と LTE の中間であり, 電離平衡値は個別の電離, 再結合過程に依

存すると考えられ、衝突輻射モデルによって計算する必要がある。スズイオンでは、多重、内殻励起状態のポピュレーションおよびそれらを介した電離、再結合過程が重要である。またそれらを介した二電子性再結合過程の寄与も重要になると考えられる。HULLAC, FACなどの原子物理コードを利用することで、多数の多重、内殻励起状態の原子データを計算し、それを含めた衝突輻射モデルを構築できるようになり、計算機アルゴリズムをより積極的に利用し、プラズマ中に存在すると予想される原子状態の組を生成し、それを用いて衝突輻射モデルを構築し、計算された結果をもとにモデルを改良することができるようになった。さらに、モデル毎に計算されるプラズマの価数、プラズマから放出される輻射強度などの数値パラメータの取束計算を行い、モデルの妥当性を判断することもできるようになった<sup>9)</sup>。また、プラズマ原子過程の研究コミュニティでは、シミュレーションの信頼性を目指して衝突輻射モデルの相互比較ワークショップが行われ、異なる原子データ、異なる衝突輻射モデル、計算手法で得られた結果の比較、検証が行われている<sup>10)</sup>。

### 3 EUV 光源のプラズマ流体力学

レーザー生成プラズマの流体シミュレーションは、レーザー核融合のために開発され<sup>11)</sup>、そのモデルはFig. 2のように、レーザー照射によって固体ターゲットから噴出するプラズマの温度、密度分布の時間発展の解析が行われている。レーザー核融合では、プラズマの噴出の反作用によってターゲットが加速され、球状のターゲットを中心に向かって対称に加速することで、爆縮が起こり、中心に高温、高密度状態が作られ核融合反応が起きるといったシナリオを考えるためにシミュレーションは大きな役割を果たした。このような流体シミュレーションにおいて、スズプラズマの物性値を用いることで、EUV 光源の解析への応用も試みられている。流体シミュレーションの現状や、得られている成果については次章にゆずるが、Fig. 1に示したように、EUV 光源の高出力、高効率化に役立つ計算を行うためには、計算の精度の向上や、これまでのシミュレーションで十分考えられていなかった条件や物理過程の考慮が必要となっていると考えられる。

課題のひとつは、原子過程および輻射輸送とその多次元効果を適切に考慮することと考えられる。スズプラズマ中では、スズ多価イオンの複雑な原子過程を経て輻射が放出されること、そして輻射がプラズマ中のエネルギー輸送の多くを担うことを述べた。これを完

全に模擬するためには、プラズマの状態を決定するために、温度、密度だけでなくイオンの内部状態、各イオンの基底状態と励起状態のポピュレーションを記述する必要がある。輻射輸送を完全に取り扱うためには、波長またはエネルギー分解し、かつそれが進む方向ごとに分解する必要がある。そしてプラズマ中のイオンは、輻射を放出する一方で、輻射によって電離、励起されるので、原子過程と輻射輸送をカップルして互いにコンシステントな計算を行うモデルを構築する必要があると考えられる<sup>13)</sup>。

しかしながら、そのようなシミュレーションの計算量を評価すると、実行不可能なことがわかり、実際にはさまざまな近似法が用いられる。原子過程と流体力学を分離する方法が良く用いられ、原子過程シミュレーションによってプラズマの温度、密度に対する定常状態の輻射の吸収、放出スペクトルを求め、それを用い輻射輸送を熱伝導の一種とみなして流体力学に取り入れる方法がよく用いられる<sup>12)</sup>。輻射の方向依存性を無視する拡散近似や、輻射のスペクトルの構造をプランク分布とみなし、波長に対して平均化した輻射の吸収、放出係数を用いる方法なども用いられている。これらの方法は、プラズマが均一で局所熱平衡状態に近い時は比較的良い近似法になると考えられる。しかしながら、レーザー生成プラズマは、しばしば固体ターゲットの表面近傍では密度が高く、そこから外側へ向かって急激に密度が減少する密度分布を持ち、拡散近似よりも適切なモデルが模索されている<sup>14)</sup>。スズプラズマの場合は、発光スペクトルの構造も複雑で、それを直接取り扱うことはいまだに困難である。さらにレーザー生成プラズマは時間的に非定常、空間的に不均一な性質が強いため、実験との比較によってモデルを検証することにも困難がある。

現在考えられている EUV 光源プラズマの特性は、レーザー核融合のプラズマの条件と大きく異なったものになっている。レーザー核融合では、高強度レーザー照射によってターゲット物質は瞬時にプラズマ化すると考えられるのに対して、EUV 光源においてプリパルスレーザーの強度は低く、物質はプラズマ化に至らずに代わりに粒子に分散すると考えられている。初期に固相あるいは液相の物質が加熱されて気化する際には、水が沸騰する際に見られるように、不安定性が生じて粒子が発生すると考えられる<sup>15)</sup>。また、強度の尖頭値が大きい短パルスレーザーでドロップレットターゲットを照射すると、ターゲット表面から内部に向かって衝撃波が発生し、それが中心で反射して外側へ伝播する際にターゲットが破碎されることでも粒子

が発生すると考えられる。

このような気液相転移過程は、分子動力学法などのシミュレーションによって解析され、そのメカニズムが明らかにされてきた。しかしながらマイクロ模型で取り扱える時間、空間スケールは限られていて、EUV 光源媒質プラズマ全体の挙動を明らかにし、光源の特性を評価するためには、流体力学シミュレーションのようなマクロ模型で粒子の生成やそのダイナミクスを評価することが重要と考えられる。気液が共存する条件では、圧縮性のような力学的な特性、熱伝導のような物性に特異な性質が現れることが考えられる。EUV 光源の見地では、媒質が粒子として分布していると、実質的な表面積が増すことにより、あるいはレーザー光が粒子によって散乱を受けながら伝播し、吸収されることにより、EUV 光源として適した均一なプラズマを生成できる利点があると考えられ、粒子のダイナミクスをシミュレーションする適切な方法を見出すことは重要と考えられる。

#### 4 まとめ

次世代半導体リソグラフィ用 EUV 光源の研究開発において用いられてきた、レーザー生成プラズマの原子過程シミュレーションと流体力学シミュレーションについて概説した。計算機シミュレーションによって原子エネルギー準位、輻射や電子衝突による電離や励起過程のレート係数からなる原子データが求められるようになり、スズプラズマからの発光特性が明らかになり、EUV 光源として最適な媒質原子の選択や、温度、密度条件が明らかになり、光源の研究開発に寄与する結果が得られたことを述べた。EUV 光源の出力や効率を評価するためには、プラズマ流体シミュレーションが重要であるが、原子過程と輻射輸送を取り入れた統合シミュレーションを行うにはモデル、計算手法において課題があることを述べた。また、初期に固相、液相のターゲット物質がプラズマ化する過程の評価が重要になっていることを示した。このような新しいモデルは、将来レーザー加工などのレーザープラズマ、レーザー物質相互作用の基礎研究や、産業分野の研究開発に役立つと考えられる。

#### 〈参考文献〉

- 1) 東口武史, 遠藤彰, 溝口計, プラズマ・核融合学会誌, 89 (2013) 348.
- 2) M. F. Gu, *Astrophys. J.*, 590 (2003) 1131.
- 3) A. Bar-Shalom, M. Klapisch, J. Oreg, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 71 (2001) 169.
- 4) A. Sasaki, A. Sunahara, H. Furukawa, K. Nishihara, S. Fujioka, T. Nishikawa, F. Koike, H. Ohashi, H. Tanuma, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 113303.
- 5) G. O'Sullivan, R. Faulkner, *Opt. Eng.*, 33 (1994) 3978.
- 6) W. Svendsen, G. O'Sullivan, *Phys. Rev. A*, 50 (1994) 3710.
- 7) H. Ohashi, S. Suda, H. Tanuma, S. Fujioka, H. Nishimura, A. Sasaki, K. Nishihara, *J. Phys. B*, 43 (2010) 065204.
- 8) G. O'Sullivan, B. Li, P. Dunne, P. Hayden, D. Kilbane, R. Lokasani, E. Long, H. Ohashi, F. O'Reilly, J. Sheil, P. Sheridan, E. Sokell, C. Suzuki, E. White, T. Higashiguchi, *Phys. Scr.*, 90 (2015) 054002.
- 9) A. Sasaki, *High Energy Density Phys.*, 9 (2013) 325.
- 10) S. Hansen, G. S. J. Armstrong, S. Bastiani-Ceccotti, C. Bowen, H.-K. Chung, J. P. Colgan, F. Gaufridy de Dortan, C. J. Fontes, F. Gilleron, J. R. Marquès, R. Piron, O. Peyrusse, M. Poirier, Yu. Ralchenko, A. Sasaki, E. Stambulchik, F. Thais, *High Energy Density Phys.*, 9 (2013) 523.
- 11) J. P. Christiansen, D. E. T. F. Ashby, K. V. Roberts, *Comput. Phys. Commun.*, 7 (1974) 271.
- 12) A. Sunahara, K. Nishihara, A. Sasaki, *J. Plasma Fusion Res.*, 3 (2008) 43.
- 13) Ya. B. Zel'dovich, Yu. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*, Academic Press, New York, 1967.
- 14) A. Sunahara, private communication.
- 15) S. I. Anisimov, V. A. Khokhlov, *Instabilities in laser matter interaction*, CRC Press, Boca Raton, London, Tokyo, 1995.

#### 〈著者略歴〉

佐々木 明：量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究 所 主幹研究員。