

# レーザー生成スズプラズマ放射光により誘起された 水素プラズマの電子密度・温度計測に関する研究

神家, 幸一郎

<https://hdl.handle.net/2324/4496090>

---

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

レーザー生成スズプラズマ放射光により誘起された  
水素プラズマの電子密度・温度計測に関する研究

神家幸一郎

九州大学大学院総合理工学府

先端エネルギー理工学専攻

2021年8月

# 目次

第 1 章. 序論.....	1
1.1. EUV リソグラフィ技術.....	1
1.2. EUV リソグラフィシステム.....	3
1.3. EUV 光源に求められる特性.....	5
1.4. EUV 光源の実現方式.....	6
1.4.1. レーザー生成プラズマ方式.....	6
1.4.1.1. コンセプト.....	6
1.4.1.2. 質量制限ターゲット.....	6
1.4.1.3. デブリミチゲーション.....	7
1.4.2. 放電生成プラズマ方式.....	8
1.4.2.1. コンセプト.....	8
1.4.2.2. デブリミチゲーション.....	8
1.5. Sn デブリ除去に関する先行研究例.....	10
1.6. EUV 光源プラズマ発光誘起水素プラズマ.....	11
1.7. 研究目的, 研究内容.....	12
第 2 章. EUV 光源プラズマ発光誘起水素プラズマの発生機構及び計測原理.....	17
2.1. EUV 光源プラズマ発光誘起水素プラズマの発生機構.....	17
2.1.1. 光電離.....	17
2.1.2. 電子衝突電離.....	18
2.1.3. その他の電離過程.....	18
2.2. 計測原理.....	20
2.2.1. H $\alpha$ 発光計測.....	20
2.2.1.1. 水素プラズマからの電磁波放射.....	20
2.2.1.2. 水素原子の発光スペクトル.....	21
2.2.1.3. 分光手法.....	22
2.2.2. レーザートムソン散乱法.....	22
2.2.2.1. LTS 法の測定原理.....	23
2.2.2.2. 非協同トムソン散乱スペクトルからの電子温度・電子密度算出.....	27
2.2.3. LTS 法適用の留意事項.....	30

第 3 章. EUV 光誘起水素プラズマの H $\alpha$ 発光計測 .....	33
3.1. はじめに .....	33
3.2. 実験装置 .....	33
3.2.1. Sn-LPP 生成機構 .....	33
3.2.2. H $\alpha$ 発光観測装置 .....	35
3.2.3. EUV 集光スポット評価 .....	37
3.3. 実験結果 .....	38
3.3.1. H $\alpha$ 発光の EUV パルスエネルギー依存 .....	38
3.3.2. EUV 集光点に設置したシリコン基板の影響 .....	40
3.3.3. H $\alpha$ 発光の時間進展 .....	43
3.4. 考察 .....	47
3.4.1. H $\alpha$ 発光光子数の時間進展 .....	47
3.4.2. H $\alpha$ 発光光子数と EUV パルスエネルギーの関係 .....	48
3.4.3. LTS 計測の可否 .....	49
3.5. 本章のまとめ .....	52
第 4 章. レーザー生成スズプラズマ発光誘起水素プラズマの LTS 計測 .....	54
4.1. はじめに .....	54
4.2. 実験装置 .....	54
4.2.1. Sn-LPP 生成機構 .....	54
4.2.2. LTS 計測システム .....	55
4.3. 実験結果 .....	58
4.3.1. LTS 計測の S/N 比改善 .....	58
4.3.2. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの $n_e$ 及び $T_e$ の時間進展 .....	60
4.3.3. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの $n_e$ , $T_e$ の空間分布及び H $_2$ 圧力依存 .....	61
4.3.4. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの到達電子温度の H $_2$ 圧力依存 .....	61
4.4. 考察 .....	64
4.4.1. 計測結果の妥当性 .....	64
4.4.2. $n_e$ 及び $T_e$ の時間進展 .....	65
4.4.3. $n_e$ の空間分布 .....	66
4.4.4. S/N 比の改善 .....	67

4.4.5. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの働き .....	68
4.4.5.1. プラズマと固体壁の間のシース .....	68
4.4.5.2. イオンのシース通過時間 .....	71
4.4.5.3. 正イオンシースの形成に要する時間.....	72
4.4.5.4. シース加速イオンの EUV 集光鏡への入射 .....	72
4.4.5.5. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマによるデブリ除去 .....	74
4.4.5.6. Sn デブリ除去レートの試算 .....	75
4.5. 本章のまとめ .....	79
第 5 章. 結論.....	81
謝辞 .....	84

# 第1章. 序論

本章では、本研究で実施したレーザー生成スズプラズマ放射光により誘起された水素プラズマの電子温度・電子密度計測の背景及び目的を述べる。

## 1.1. EUV リソグラフィ技術

半導体集積回路製造技術を語る文脈において、光リソグラフィ技術とは、所望の機能を実現する為に設計された回路パターンを基板上に転写する技術を指す[1-1]。特に現代のリソグラフィでは、縮小投影露光の技術が用いられる。所望の寸法の数倍の大きさで回路パターンが刻まれた原版(フォトマスク)を用意し、その像を感光性の材料(フォトレジスト)を塗布した半導体ウエハー上に縮小投影して、フォトレジスト内に回路パターンの潜像を形成する。フォトレジストを現像すると回路パターンが現れ、さらにエッチング等の加工を施す事で形状を作りこむ[1-2]。集積回路上に何らかのデバイスを配置するには、リソグラフィ工程でその形状を半導体ウエハー上に作りこむ必要がある。それゆえ、回路の高集積化には、リソグラフィ工程の解像度を向上させる事が不可欠である。

リソグラフィの解像度を表す評価指標として、Rayleigh の式がある[1-3]。リソグラフィに使用する光の波長( $\lambda$ )、縮小投影を行う投影光学系の開口数( $NA$ )、及び、リソグラフィ装置の構成によって決まる係数  $k_1$ ,  $k_2$  の 4 つのパラメータにより解像度  $R$ 、焦点深度  $DOF$ : Depth of focus を表すもので、次のようになっている。

$$R = k_1 \lambda / NA \quad (1-1)$$

$$DOF = k_2 \lambda / NA^2 \quad (1-2)$$

$NA$ は次式で表される。ここで、 $n$ は投影レンズとウエハーの間の屈折率であり、 $\theta$ はウエハー上のある一点に結像する光束の拡がり角である。

$$NA = n \sin \theta \quad (1-3)$$

式(1-1)から、解像度  $R$  を決めるパラメータはわずかに  $k_1$ ,  $\lambda$  と  $NA$  の三つであり、解像能力を向上するには①短波長化( $\lambda$ )②開口拡大( $NA$ )③装置構成改良( $k_1$ )の三つの方策が有効であるとわかる。

露光光源としては、1990 年頃までは高圧水銀ランプの輝線スペクトル(g 線: 436nm, h 線: 405 nm, i 線 365 nm)が用いられ、装置構成の改善、 $NA$ 拡大を重ねて解像線幅の縮小

が続けられた[1-4]. その後, エキシマレーザー(KrF レーザー: 248 nm, ArF レーザー: 193 nm)を用いたリソグラフィ技術が実用化され, 短波長化による解像度改善が進められてきた[1-5, 1-6]. 式(1-3)からわかるように,  $NA$ を大きくするには投影レンズとウエハーの間に屈折率  $n$  が空気よりも高い物質に置き換える事が有効である. そこで, 投影レンズとウエハーの間を水( $n = 1.44@ \sim 190 \text{ nm}$  [1-7])で満たして露光を行う ArF 液浸露光技術が採用され, 実用化に至っている[1-8, 9, 10].

ArF 液浸露光の実用化以後も, リソグラフィ装置, リソグラフィ手法の改善による解像性能の向上が進められてきたが,  $k_1$ ,  $NA$  は既に理論限界付近に達し改善の余地が乏しく, 光源の短波長化が求められた. この要求に応じて, 2000 年前後から極端紫外(Extreme ultraviolet: EUV)露光技術の開発が盛んに進められている[1-11, 12, 13]. EUV 露光では, 多価電離高密度プラズマの発する波長 5-30 nm の軟 X 線領域の放射光を光源として利用する. 開発が進むスズ(Sn, 原子番号 50)プラズマを用いる光源の場合,  $\lambda \sim 13.5 \text{ nm}$  になり, 従来技術の ArF に対して 1/10 以上の短波長化がなされる[1-14]. これにより, リソグラフィプロセスの高解像度化が実現できる.

既に EUV 露光の商用利用は始まっており, EUV 露光によって処理されたウエハー枚数は年々増加し続けている[1-15]. 2020 年までに 26,000,000 枚のウエハーが EUV 露光によって処理された[1-16]. さらに普及する為には EUV 露光の生産性向上が求められる.

## 1.2. EUV リソグラフィシステム

Fig. 1-2 に, EUV リソグラフィシステムの構成例を示す [1-2, 15, 18]. EUV 光源, 露光光学系, ウエハーやマスク(Reticle), ウエハー/マスクへの微粒子状のごみの付着を防ぐペリクルの搬送システムを備える. EUV 領域で透過率の高い素材は無い為, 露光光学系はすべて反射鏡で構成される. また, EUV 領域では, すべての物質の屈折率がほぼ等しい為, 単層もしくは数層で効率よく EUV を反射する光学膜を得る事ができない. そこで, 反射鏡には光波の干渉を利用して反射率を向上した多層膜コーティングが施されている[1-17]. コーティング内部での光波の吸収がある事から, 特に反射率の高い多層膜コーティングでも反射率 ~100%を得ることは不可能で, 反射率 ~70%が理論的最大値である. Mo/Si 多層膜は 13.5nm 付近の波長で反射率ピークを持ち, 実際に製作した Mo/Si 多層膜反射鏡で ~68%の反射率が得られている[1-17]. 露光光学系にはこの Mo/Si 多層膜反射鏡が採用されており, それゆえ, 発光スペクトルピークがその反射率ピーク付近(~13.5 nm)にある Sn プラズマが光源プラズマとして用いられる.

光学系を構成する EUV 反射鏡の反射率が低いので, リソグラフィシステムに使用する EUV 反射鏡の枚数が増えると露光に使える光量が著しく低下する. その為, 使用する EUV 反射鏡の枚数は最低限に抑える必要がある. Fig. 1-3 に Fig.1-2 の EUV リソグラフィシステムの投影光学系 (Projection optics) を拡大した図を示す. この例では, マスクからウエハーの間の投影光学系は 6 枚の反射鏡から構成されおり, 投影光学系を通過できる EUV 光量は高々 $0.68^6 = 0.099$ , つまり 10%以下である. その為, 十分なウエハー処理速度, すなわちスループットを実現する為に, 強力な光源が必要となる.



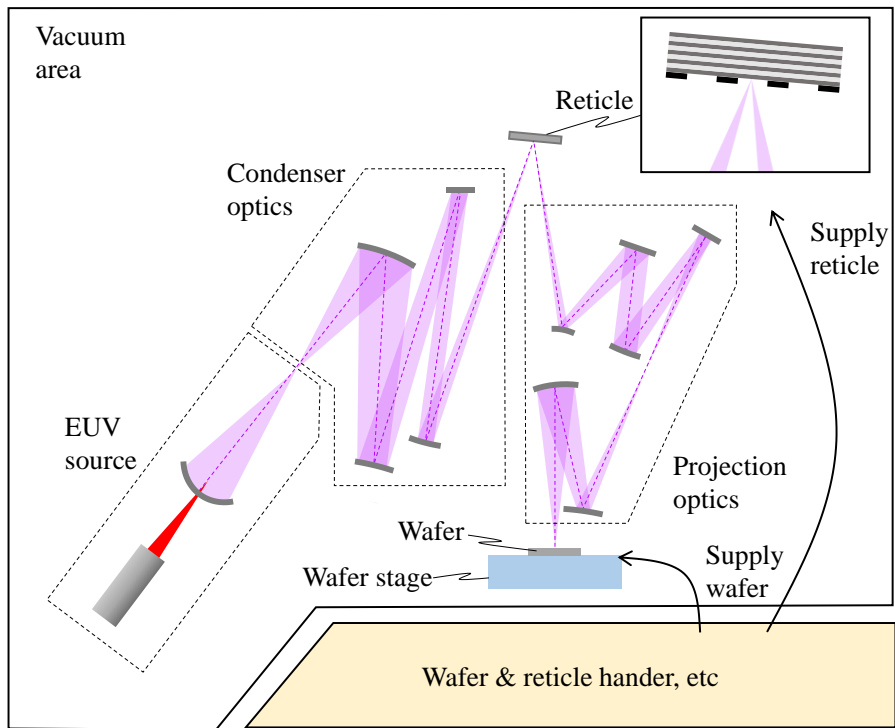


Fig. 1-2 EUV scanner の概念図 (Ref[1-2, 15, 18]を参考に著者作成)

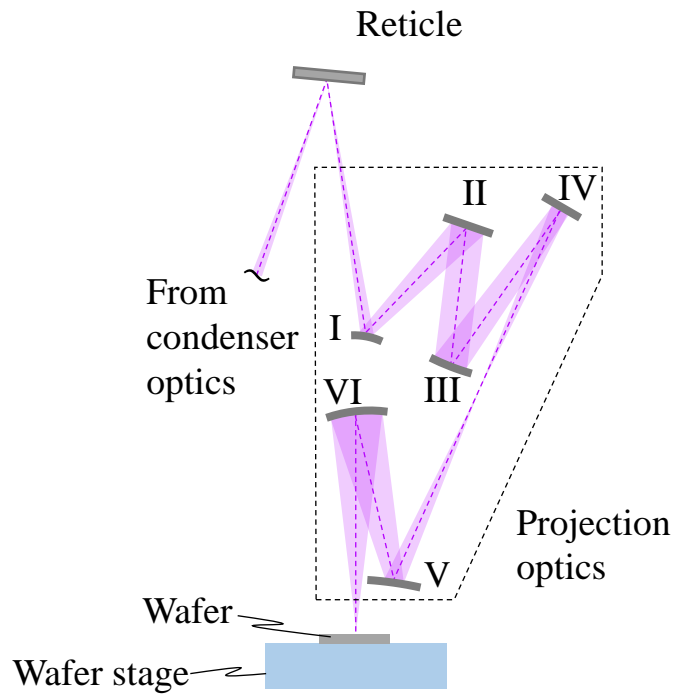


Fig. 1-3 Fig. 1-2 の投影光学系部の拡大図

### 1.3. EUV 光源に求められる特性

代表的な EUV リソグラフィシステムメーカーの発表[1-19]によると、EUV リソグラフィのスループットは 2017 年の時点で 125 wph (wafer per hour)を達成しており、その後さらにスループットを向上し 185 wph を達成する事が目標となっている。スループット 125wph を達成した際の EUV パワーは、EUV 光源から露光システムの光学系に伝送する時点で 250 W であり[1-20]、スループット向上には光源出力をさらに向上する必要がある。

装置の稼働率を高める為、EUV 光源のメンテナンスによる稼働停止は最小限に抑える必要があり、構成部品の寿命も重要である。特に重要なのが、光源プラズマの発光を効率よく露光装置に伝送する為、光源プラズマに近接して配置される大口径の多層膜 EUV 集光鏡である。露光光学系に用いられるのと同じく、Mo/Si 多層膜反射鏡が用いられる。

光源プラズマからは EUV 光のみならず、デブリと呼ばれる飛散物が生じ、EUV 集光鏡を汚染する。その為、各種デブリ抑制技術(デブリミチゲーション技術)が必要とされる。光源出力の向上は、投入するエネルギーの増大によって光源プラズマの発光強度を増加する事で達成できるが、プラズマ原料物質の量が制限されると、変換効率が低下し効率的でない為、基本的には投入エネルギーの増加とプラズマ原料物質の投入量増加が同時に行われる。それによりデブリの発生量も増大し、EUV 集光鏡の汚染が増える為、EUV パワーと EUV 光源装置の寿命はトレードオフの関係にある。よって、光源プラズマと汚染の進行過程について、詳細な理解が必要となる。

## 1.4. EUV 光源の実現方式

前節で触れたように、工業的に十分なスループットを確保する為、高輝度な EUV 光源が必要とされる。そのような要求を満足しうる EUV 光源として、レーザー生成プラズマ方式 EUV 光源と放電生成プラズマ方式 EUV 光源の二つの開発が進められてきた。

以下に両者の具体的な構成について述べる。

### 1.4.1. レーザー生成プラズマ方式

レーザー生成プラズマ方式 EUV 光源は、Laser produced plasma の頭文字をとって LPP 方式 EUV 光源とも呼ばれる。そのコンセプトについて以下に述べる。

#### 1.4.1.1. コンセプト

LPP 方式では、EUV 発光に適した高温高密度(電子密度  $n_e \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$ , 電子温度  $T_e$  20~40 eV)のプラズマを、液体もしくは固体の Sn に対して高強度レーザーを照射する事で発生させる方式である。Sn が選ばれたのは、レーザー光から EUV 光(~13.5 nm)への変換効率の高さの為である [1-21]。また、光源プラズマ生成用のレーザーとしては、Nd:YAG レーザーあるいは炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)レーザーが用いられる。特に、CO<sub>2</sub> レーザーは波長 10.6 $\mu\text{m}$  付近で発振し、その波長に対する遮断密度が $\sim 10^{25} \text{ m}^{-3}$  と EUV 発光に適した密度である為、EUV 光を効率的に発生させる事が可能である [1-22]。

LPP 方式 EUV 光源の基本的な構成を Fig. 1-4 に示す。大気中では EUV が吸収され減衰してしまう事から、図で示した構成要素はすべて真空容器内に配置される。光源プラズマ生成の基となる Sn は後述する理由から微小な液滴として供給され、液滴供給装置からレーザー照射位置に向かって射出される。レーザー照射位置に到達した Sn 液滴に対してレーザーを照射し、光源プラズマを発生させるが、その発光を効率よく後続の EUV 露光装置に伝達する為、大口径の多層膜 EUV 集光鏡が使用される。この大口径の多層膜 EUV 集光鏡の光源プラズマに対する取り込み立体角はおよそ 5 sr と巨大で [1-23]、かつ、露光装置側の光学系が受け入れ可能な立体角の制限から非球面形状となっており、非常にコストの高い部品である。

#### 1.4.1.2. 質量制限ターゲット

前節で触れたように、LPP 光源では、光源プラズマの発光を効率よく露光装置に伝送する為、光源プラズマに近接した位置に大口径の多層膜 EUV 集光鏡が配置される。しかし、光源プラズマからは EUV だけでなく多層膜 EUV 集光鏡を汚染し反射率を低下させるデブリが発生する。その為、EUV 光源の運用コストを低下するには、デブリの発生量を抑える必要がある。その為の一つの方策として、ターゲット物質のシステムへの投入量自体を減らす事が行われており、20 $\mu\text{m}$  前後の微小な Sn 液滴(ドロップレット)がタ

ターゲットとして用いられている。これを質量制限ターゲットと呼ぶ[1-24]。

### 1.4.1.3. デブリミチゲーション

質量制限ターゲットを利用しても、光源プラズマからは種々の形態でデブリが飛散する。例えば、Sn イオン, Sn 原子, (ターゲットドロップレットよりもさらに微細な)微小フラグメントなどとして発生し、特に質量の小さい Sn イオン, Sn 原子は、高温高圧の光源プラズマから最大で数 keV 程度のエネルギーを持って放出される[1-25,26,27,28]。高エネルギーの粒子が多層膜 EUV 集光鏡に衝突すると、スパッタを起こして多層膜コーティングが破壊されるほか、スパッタを起こさない比較的低エネルギーであっても多層膜中に侵入して反射率を低下させる。その為、様々なデブリ影響の緩和手法(debris mitigation, デブリミチゲーション)がとられている。代表的なものとして、外部磁場によりイオンを収束・捕集する手法[1-29,30,31,32]、真空容器内に低圧のガスを導入し、デブリを減速・停止した後ガスとともに排気する手法[1-33]がある。前者はデブリ粒子が電荷を持つ場合、つまりイオンに対してのみ効果があり、さらに高エネルギーイオンを小さいラーモア半径に収束させる為に、大型の超電導磁石を使って強磁場を発生させる必要がある。また、中性の原子は磁場に捕捉されずに直進する為、それによる多層膜 EUV 集光鏡の汚染は避けられない。後者では、ガス粒子との衝突によりデブリ粒子を減速する為、イオン、原子のどちらにも有効である。しかし、停止したデブリの一部はガス中を拡散して多層膜 EUV 集光鏡へ到達するので、拡散デブリによる汚染への対策が必要である。

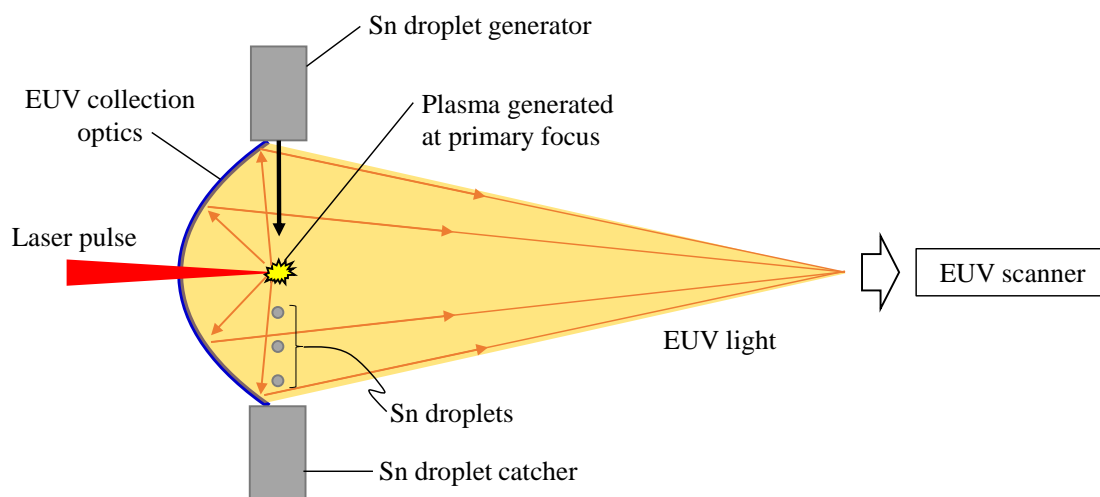


Fig. 1-4 LPP 方式 EUV 光源の構成

## 1.4.2. 放電生成プラズマ方式

放電生成プラズマ方式 EUV 光源, あるいは Discharge produced plasma (DPP)方式 EUV 光源の, コンセプトについて以下に述べる.

### 1.4.2.1. コンセプト

DPP 方式では, 放電により Sn をプラズマ化し, EUV 発光に適した高温高密度とする. Sn 蒸気の供給方法は種々あるが, 回転電極に溶融スズを塗布し, 電極材として供給する方式により実用的な EUV 光源が開発されている[1-34]. Fig. 1-5, Fig. 1-6 に DPP 方式 EUV 光源の基本的な構成を示す. 回転する電極が Sn 溶融槽に浸され, 溶融スズが電極表面に薄く塗布され, その電極間に放電を起こす事で Sn プラズマを発生させる. 放電はパルスレーザーを電極に照射して開始され, 電極に接続されたキャパシタから電流が供給されて放電が維持される.

電極間における放電により光源プラズマを発生させるため, LPP 方式と比べ, 投入電力から EUV 光への変換効率が高くできる利点がある一方で, 電極が光源プラズマ近傍にある為, EUV 光の取り出し立体角が制限されるという問題がある. EUV 集光鏡の形状は, LPP と異なり, 複数の斜入射型の EUV 集光鏡を同心円状に重ねたものが用いられる.

### 1.4.2.2. デブリミチゲーション

LPP 方式と同様に, DPP 方式でも Sn デブリによる EUV 集光鏡の汚染の防止は必要であり, 種々のデブリミチゲーション手法が適用されている. 例えば, Fig. 1-5 で「debris mitigation tool」と示した位置に, 回転フォイルトラップと呼ばれる構造を設置する手法が提案されている[1-35]. この手法では, EUV 集光鏡の視野を遮らないように薄い羽根を多数取り付けたフォイルトラップを高速で回転させ, デブリをこのフォイルトラップで捕捉する方式である. DPP 方式の特性上, 真空容器内にガスを充填すると意図しない場所での放電が起こる為, 多量のガスを導入する事は出来ないが, 微量のガスを限定した場所に流すガスカーテンの手法も提案されている.

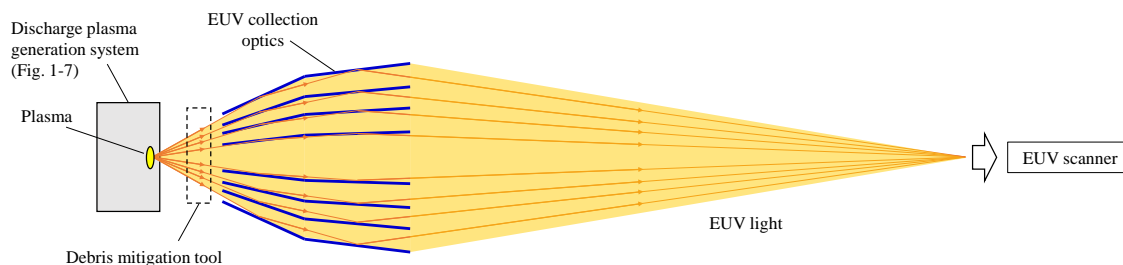


Fig. 1-5 DPP 方式 EUV 光源の構成

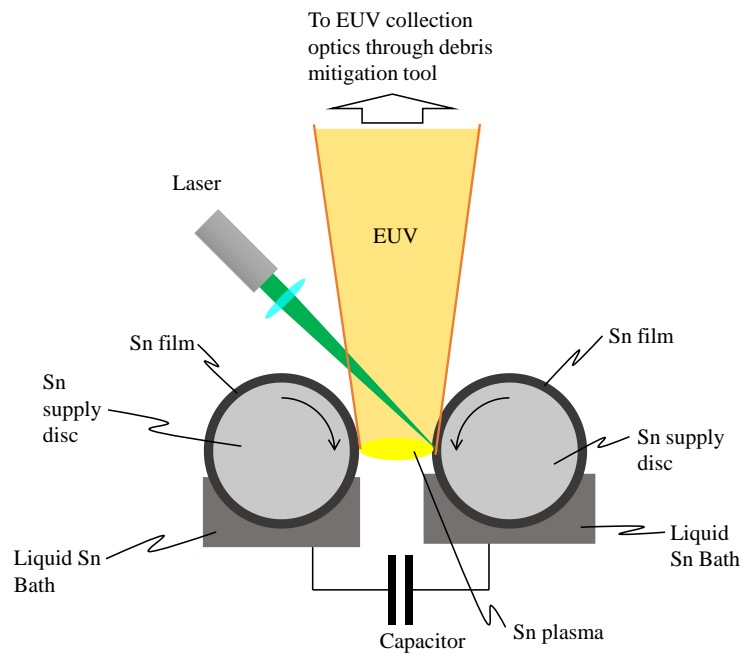


Fig. 1-6 DPP 方式 EUV 光源の光源プラズマ生成部, Ref [1-2, 34] を参考に著者作成

## 1.5. Sn デブリ除去に関する先行研究例

EUV 集光鏡への Sn デブリ汚染を抑制するデブリミチゲーションと並び、付着した Sn デブリを(短時間に)除去する試みは多数行われている。これに関する先行研究例を概説する。その試みは大きく分けて、水素原子によるラジカルエッチングと、水素プラズマへの曝露によるものである。

ラジカルエッチングは、水素原子を Sn 汚染表面に直接与えて、次の反応を起こす物である[4-6].



ここで SnH<sub>4</sub> は揮発性の分子であり、上記反応によって Sn 汚染表面から Sn を除去する事ができる。Ugur らの研究[1-41]や Pachecka らの研究[1-42]では、水素原子の発生に熱フィラメントを用いており、Sn 原子 1 個を固体表面から除去するのに必要な水素原子の入射個数は  $\sim 10^5$  個である事を報告している。

水素プラズマ曝露による方法では、RF 放電励起水素プラズマ(電源周波数 13.56 MHz)による Sn エッチング速度を計測した Elg らの研究がある[4-8]。この研究では、パワー電極上に Sn が成膜された水晶振動子を配置し、Sn 質量の経時変化を計測する QCM (Quartz Crystal Microbalance, 水晶振動子マイクロバランス)の手法がとられている。実験の結果得られた Sn 除去速度は水素プラズマ中で発生する水素原子数から見積もったラジカルエッチングのレートを大きく上回っており、Elg らは RF 放電の強い負バイアス( $\sim -300\text{V}$ )で加速された水素イオンによる反応性イオンエッチングが、Sn 除去を促進したと考えられると言及している。

Elg らの研究などを背景に、吉らは、水素イオンによる Sn デブリ除去におけるバイアス電圧の効果に着目した実験を行った。吉らの実験系は VHF 放電励起水素プラズマ(電源周波数 60 MHz)に接した DC バイアス可能な電極上に Sn 成膜した Si サンプルを配置するものであった。放電で励起された水素プラズマのパラメータは、電子密度  $n_e \sim 5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ 、電子温度  $T_e \sim 2.8 \text{ eV}$  であり、DC バイアスは  $-50 \sim +7.5 \text{ V}$  の範囲で印加されている。実験の結果として、エッチング促進には 10 eV 程度の低エネルギーイオンでも十分であり、シース電位が 6.6 eV 程度であっても、反応性イオンエッチングを通じて Sn デブリ除去が促進される事、Sn 原子 1 個を固体表面から除去するのに必要な水素イオン入射個数が 100 個程度と、物理エッチングよりも著しく高い効率でエッチングが進む事を示した。水素プラズマの存在する状況では、Sn 汚染表面と水素プラズマの間のシース電位がエッチング促進に重要であると言える。

## 1.6. EUV 光源プラズマ発光誘起水素プラズマ

1.4 節で代表的な 2 つの方式の EUV 光源の構成と、その課題について述べた。いずれにおいても EUV 光を発生する Sn プラズマから飛散するデブリの EUV 集光鏡の汚染が課題となっている。特に LPP 方式 EUV 光源では、イオン/原子形態のデブリによる EUV 集光鏡の劣化を防止する為、バッファガスとして水素が EUV 光源装置内に導入される [1-36, 37]。水素を用いるのは、EUV 光( $\sim 13.5$  nm,  $\sim 92$  eV)の吸収が少ない為である [1-38]。Sn-LPP 発光は水素の電離に十分なエネルギーの波長の光( $< 80$  nm)を含み、水素は Sn-LPP 生成の度に電離される。この Sn-LPP 発光誘起水素プラズマは、いかなる放電も伴わず、単に高エネルギー光子が引き起こす光電離により生じるという点で特異である。

この Sn-LPP 発光誘起水素プラズマと EUV 集光鏡表面の相互作用が、EUV 集光鏡の寿命に影響する事が想定される。例えば、水素プラズマ中で発生する励起水素原子( $H^*$ )が、EUV 集光鏡の多層膜コーティングに侵入した場合、ブリスタリング [1-39,40] を起こし、膜構造を破壊する。一方で、水素原子は Sn と反応し、揮発性の  $SnH_4$  を作り出す [1-41, 42]。この反応によって、EUV 集光鏡に付着したデブリ (Sn) を除去するエッチング効果を発揮する事も考えられる。あるいは、水素プラズマと EUV 集光鏡の表面が接する境界ではシースが発生し、水素イオンがシース電界で加速されて EUV 集光鏡表面に打ち込まれる。水素イオンも、水素原子と同様にそれ自身がブリスタリング、エッチングを引き起こす可能性があるほか、前節に概説した反応性イオンエッチングを引き起こす事も考えられる。さらに、シース加速が大きければ、EUV 集光鏡の多層膜コーティングから原子をはじき出すスパッタリングが起き、多層膜コーティングを除去してしまう場合もありうる。これらの Sn-LPP 発光誘起水素プラズマと EUV 集光鏡の相互作用が、実際にどのように働くかを理解するため、光誘起水素プラズマのプラズマ状態を明らかにする事に工学応用上の関心が持たれている。しかし、過去の実計測例としては、Microwave cavity resonance spectroscopy (MCRS) 法による空間平均電子密度の計測 [1-43,44,45] があるのみで、その理解は不十分である。



## 1.7. 研究目的, 研究内容

EUV 光源の開発において, EUV 集光鏡の Sn デブリ汚染の抑制が重要である. Sn デブリの除去に関して多数の先行研究が行われている. RF 放電水素プラズマを用いた研究により, 水素プラズマ曝露時の反応性イオンエッチングで効率的にデブリ除去が進む事が判明している. 既存の研究はプラズマの諸条件とエッチング速度の紐づけに成功しているが, 実際の EUV 光源チャンバの内部では, バッファガスとして用いられる水素ガスが光源プラズマの EUV 発光により光電離するという, 放電とは全く異なる機構でプラズマが生成されていると考えられる. この EUV 光誘起水素プラズマが, 実際どのような電子密度・温度となるか, 過去に報告した例はなく, これまでの放電励起水素プラズマを用いた基礎研究において明らかとなった, Sn デブリ除去に適した電子密度・温度領域のプラズマが, 果たして EUV チャンバ内でも生成されているかは不明である.

これを踏まえて, 本研究では, Sn-LPP 発光によって誘起される水素プラズマのパラメータを明らかにする事を目的とする. この Sn-LPP 発光誘起水素プラズマは, 微小な Sn-LPP 発光により生成される事から空間的な分布を持ち, また, ごく短時間(1~100 ns)の Sn-LPP 発光に誘起される事から, 高時間分解能の計測が必要である. それゆえ, パラメータ計測の手段としてレーザートムソン散乱(LTS, Laser Thomson scattering)計測[1-46]を用い, Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの電子密度  $n_e$ , 電子温度  $T_e$  の計測を行う事とした.

トムソン散乱の機構を特徴づけるパラメータ $\alpha$ は散乱の波数  $k$  とデバイ長 $\lambda_D$ の積で定義される( $\alpha = (k\lambda_D)^{-1}$ ). 先行研究[1-43, 44, 45]の結果から, 計測用レーザーが可視波長の時,  $\alpha \ll 1$ であり, 非協同トムソン散乱領域となる. この領域では電子の熱運動によりドップラー広がりをした LTS 信号が観測される. その広がりから  $T_e$  が決定でき, また, 計測系の感度較正により  $n_e$  の絶対値が得られる. ただし, 予想される Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの電子密度は低く, LTS 計測の適用には信号雑音比(S/N 比)の改善が必要となる. 十分な S/N 比での計測を可能にする為に, EUV 発光誘起水素プラズマの Balmer $\alpha$ (H $\alpha$ )発光の計測を予備試験として行い, その結果を基に LTS 計測実験系を構築した.

非協同トムソン散乱計測に際し, Sn-LPP ( $n_e : 10^{23}$ - $10^{27} \text{ m}^{-3}$ ,  $T_e : 20$ - $50 \text{ eV}$ )の制動放射光が真空容器壁面で散乱し, トムソン散乱光に重畳して覆い隠してしまうという課題があった. この問題には, Sn-LPP の放射立体角を制限する実験上の工夫により対処した. この計測を通じ, これまでに明らかとなっていない EUV 光源プラズマ発光誘起水素プラズマの  $n_e$ ,  $T_e$  の時空間分布の, 水素圧力に対する依存性を定量的に評価した.

本論文はこれらの研究をまとめたものであり, 5 章から構成される.

第 1 章では, 本研究の背景と目的, および本論文の構成について述べた.

第 2 章では, EUV 光源プラズマ発光誘起水素プラズマの概要を述べた. 次に, LTS 法

や  $H\alpha$  発光計測の原理を概説した。最後に、LTS 法適用で留意すべき Sn-LPP の可視発光の存在と、その対処法を述べた。

第 3 章では、EUV 光源プラズマ発光誘起水素プラズマの  $H\alpha$  発光計測の、実験装置、実験結果と実験結果への考察を記し、実験結果に基づいて行った LTS 計測実験系の構築について述べた。

第 4 章では、Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの LTS 計測について述べた。第 3 章の結果に基づいて構築した LTS 実験系、実験結果、及び、実験結果から想定される Sn-LPP 発光誘起水素プラズマが EUV 集光鏡へ及ぼす影響について述べた。

第 5 章は結論であり、本研究で得られた成果をまとめる共に、今後の展望について述べた。

## 参考文献

- [1-1] H. J. Levinson, *Principles of Lithography* (SPIE, Washington, 2019) 4th ed.
- [1-2] 岡崎 信次, 鈴木 章義, 上野 巧, はじめての半導体リソグラフィ技術 (技術評論社, 東京, 2012) 第1版.
- [1-3] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon Press, Oxford, 1980).
- [1-4] J. H. Bruning, *Proc. SPIE* **6520**, Optical Microlithography XX, 652004 (2007).
- [1-5] T. Ogawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **9**, 379 (1996).
- [1-6] P. K. Montgomery, G. Vandenberghe, and K. Lucas, *Proc. SPIE* **4691**, 1613 (2002).
- [1-7] L. R. Painter, R. D. Birkhoff, and E. T. Arakawa, *J. Chem. Phys.* **51**, 243 (1969).
- [1-8] J. de Klerk, C. Wagner, R. Droste, L. Levasier, L. Jorritsma, E. van Setten, H. Kattouw, J. Jacobs, T. Heil, *Proc. SPIE* **6520**, Optical Microlithography XX, 65201Y (2007).
- [1-9] A. Yamada, *Proc. SPIE* **6607**, Photomask and Next-Generation Lithography Mask Technology XIV, 66071G (2007).
- [1-10] A. J. Hazelton, K. Shiraishi, S. Wakamoto, Y. Ishii, M. Okumura, N. Magome, H. Suzuki, *Proc. SPIE* **6924**, Optical Microlithography XXI, 69241N (2008).
- [1-11] S. Okazaki, *Proc. SPIE* **3676**, Emerging Lithographic Technologies III, (1999).
- [1-12] P. J. Silverman, *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS* **4**, 011006 (2005).
- [1-13] H. J. Levinson, *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS* **8**, 041501 (2009).
- [1-14] G. D. O'Sullivan, A. Cummings, G. Duffy, P. A. Dunne, A. Fitzpatrick, P. Hayden, L. McKinney, N. Murphy, D. O'Reilly, E. J. Sokell, J. White, *Proc. SPIE* **5196**, Laser-Generated and Other Laboratory X-Ray and EUV Sources, Optics, and Applications (2004).
- [1-15] R. van Es, M. van de Kerckhof, H. Jasper, L. Levasier, and R. Peeters, *Proc. SPIE* **10450**, International Conference on Extreme Ultraviolet Lithography 2017, 1045003 (2017).
- [1-16] ASML, annual report (2020), URL: <https://www.asml.com/en/investors/annual-report/2020>
- [1-17] N. Kaiser and H. K. Pulker (Eds.), *Optical Interference Coatings* (Springer-Verlag, Berlin, 2003), pp. 281-308.
- [1-18] Z. A. Levinson, Dr. Thesis, Kate Gleason College of Engineering, Rochester Institute of Technology, New York (2018).
- [1-19] J. van Schoot, K. Troost, A. Pirati, R. van Ballegoij, P. Krabbendam, J. Stoeldraijer, E. Loopstra, J. Benschop, J. Finders, H. Meiling, E. van Setten, B. Kneer, B. Thuring, W. Kaiser, T. Heil, S. Migura, J. T. Neumann, "High-NA EUV lithography enabling Moore's law in the next decade" (15 June 2017, EUVL Workshop, Berkeley).
- [1-20] M. Purvis, I. V. Fomenkov, A. A. Schafgans, M. Vargas, S. Rich, Y. Tao, S. I. Rokitski, M. r Mulder, E. Buurman, M. Kats, J. Stewart, A. D. LaForge, C. Rajyaguru, G. Vaschenko,

- A. I. Ershov, R. J. Rafac, M. Abraham, D. C. Brandt, D. J. Brown, *Proc. SPIE* **10583**, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography IX, 1058327 (2018).
- [1-21] G. O’Sullivan, A. Cummings, C. Z. Dong, P. Dunne, P. Hayden, O. Morris, E. Sokell, F. O’Reilly, M. G. Su and J. White, *J. Phys.: Conf. Ser.* **163**, 012003 (2009).
- [1-22] H. Tanaka, A. Matsumoto, K. Akinaga, A. Takahashi, and T. Okada, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 041503 (2005).
- [1-23] N. R. Böwering, I. V. Fomenkov, D. C. Brandt, A. N. Bykanov, A. I. Ershov, W. N. Partlo, D. W. Myers, N. R. Farrar, G. O. Vaschenko, O. V. Khodykin, J. R. Hoffman, C. P. Chrobak, S. N. Srivastava, I. Ahmad, C. Rajyaguru, D. J. Golich, D. A. Vidusek, S. De Dea, R. R. Hou, *J. Micro/Nanolithogr., MEMS, MOEMS* **8**, 041504 (2009)
- [1-24] S. Fujioka, H. Nishimura, K. Nishihara, M. Murakami, Y.-G Kang, Q. Gu, K. Nagai, T. Norimatsu, N. Miyanaga, Y. Izawa, K. Mima, Y. Shimada, A. Sunahara, and H. Furukawa, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 241503 (2005).
- [1-25] I. V. Fomenkov, D. C. Brandt, A. N. Bykanov, A. I. Ershov, W. N. Partlo, D. W. Myers, N. R. Böwering, N. R. Farrar, G. O. Vaschenko, O. V. Khodykin, J. R. Hoffman, C. P. Chrobak, S. N. Srivastava, D. J. Golich, D. A. Vidusek, S. De Dea, and R. R. Hou, *Proc. SPIE* **7271**, 727138 (2009).
- [1-26] Y. Ueno, T. Yanagida, T. Suganuma, H. Komori, A. Sumitani, and A. Endo, *Proc. SPIE* **7361**, 73610 (2009).
- [1-27] Y. Ueno, H. Hoshino, T. Ariga, T. Miura, M. Nakano, H. Komori, G. Soumagne, A. Endo, H. Mizoguchi, A. Sumitani, and K. Toyoda, *Proc. SPIE* **6517**, 65173B (2007).
- [1-28] Y. Ueno, G. Soumagne, T. Suganuma, T. Yabu, M. Moriya, H. Komori, T. Abe, A. Endo, and A. Sumitani, *Proc. SPIE* **7005**, 70052U (2008).
- [1-29] N. Gohta, Y. Ueno, K. Nishigori, T. Aota, H. Yashiro, and T. Tomie, *Proc. SPIE* **5037**, Emerging Lithographic Technologies VII (2003).
- [1-30] S. Harilal, B. O’Shay, and M. S. Tillack, *J. Appl. Phys.* **98**, 036102 (2005).
- [1-31] Y. Ueno, G. Soumagne, A. Sumitani, A. Endo, T. Higashiguchi, and N. Yugami, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 211503 (2008).
- [1-32] D. T. Elg, J. R. Sporre, D. Curreli, I. A. Shchelkanov, D. N. Ruzic, and K., R. Umstadter, *J. Micro/Nanolithogr., MEMS, MOEMS* **14**, 013506 (2015).
- [1-33] T. Wu, X. Wang, H. Lu, and P. Lu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 475203 (2012).
- [1-34] Y. Teramoto, B. Santos, G. Mertens, R. Kops, M. Kops, A. von Wezyk, K. Bergmann, H. Yabuta, A. Nagano, N. Ashizawa, Y. Taniguchi, T. Shirai, K. Nakamura, K. Aoki, K. Kasama, *Proc. SPIE* **9776**, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VII, 97760L (2016).
- [1-35] M. Yoshioka, Y. Teramoto, J. Jonkers, M. C. Schürmann, R. Apetz, V. Kilian, M. Corthout, *Proc. SPIE* **7969**, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography II, 79691G (2011).

- [1-36] A. Ueda, S. Nagai, T. Hori, Y. Shiraishi, T. Yanagida, K. Miyao, H. Hayashi, Y. Watanabe, T. Okamoto, T. Abe, T. Kodama, H. Nakarai, T. Saito, and H. Mizoguchi, *Proc. SPIE* **10957**, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography X, 109571S (2019).
- [1-37] I. Fomenkov, D. Brandt, A. Ershov, A. Schafgans, Y. Tao, G. Vaschenko, S. Rokitski, M. Kats, M. Vargas, M. Purvis, R. Rafac, B. La Fontaine, Silvia De Dea, A. LaForge, J. Stewart, S. Chang, M. Graham, D. Riggs, T. Taylor, M. Abraham and D. Brown, *Advanced Optical Technologies* **6**, pp. 173-186 (2017).
- [1-38] M. van de Kerkhof, A. Yakunin, V. Kvon, F. van de Wetering, S. Cats, L. Heijmans, A. Nikipelov, A. Lassise and V. Banine, *Proc. SPIE* **11323**, 113230Y-1 (2020).
- [1-39] R. A. J. M. van den Bos, V. Reshetniak, C. J. Lee, J. Benschop, and F. Bijkerk, *J. Appl. Phys.* **120**, 235304 (2016).
- [1-40] A. S. Kuznetsov, M. A. Gleeson, and F. Bijkerk, *J. Appl. Phys.* **115**, 173510 (2014).
- [1-41] D. Ugur, A.J. Storm, R. Verberk, J.C. Brouwer, and W.G. Sloof, *Applied Surface Science* **288**, 673 (2014).
- [1-42] M. Pachecka, J. M. Sturm, R. W. E. van de Kruijs, C. J. Lee, and F. Bijkerk, *AIP Advances* **6**, 075222 (2016).
- [1-43] R. M. van der Horst, J. Beckers, E. A. Osorio, D. I. Astakhov, W. J. Goedheer, C. J. Lee, V. V. Ivanov, V. M. Krivtsum, K. N. Koshelev, D. V. Lopaev, F. Bijkerk and V. Y. Banine, *J. Phys. D: Appl Phys.* **49**, 145203 (2016).
- [1-44] R. M. van der Horst, J. Beckers, E. A. Osorio and V. Y. Banine, *J. Phys. D: Appl Phys.* **48**, 285203 (2015).
- [1-45] R. M. van der Horst, E. A. Osorio, V. Y. Banine and J. Beckers, *Plasma Sources Sci. Technol.* **25**, 015012 (2016).
- [1-46] M. D. Bowden, Y. Goto, T. Hori, K. Uchino, K. Muraoka and M. Noguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3723 (1999).

## 第2章. EUV 光源プラズマ発光誘起水素プラズマの発生機構

### 及び計測原理

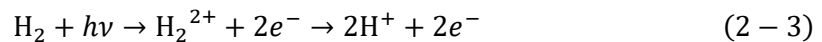
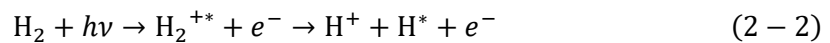
本章では, EUV 光源プラズマ発光誘起水素プラズマの発生機構の概要, 及び, 本研究で EUV 光源プラズマ発光誘起水素プラズマを評価するために用いた計測手法について述べる.

### 2.1. EUV 光源プラズマ発光誘起水素プラズマの発生機構

1.4 節で述べたように, LPP 方式 EUV 光源装置内部には, 光源プラズマから生じるデブリから EUV 集光鏡を保護する目的で水素が導入される. 高温高密度の光源プラズマ ( $n_e: 10^{23}\text{-}10^{27}\text{ m}^{-3}$ ,  $T_e: 20\text{-}50\text{ eV}$ )[2-1,2]が発する制動放射光は, 水素の電離に十分なエネルギーを持つ波長帯の光を含み, EUV 光源装置内部では光誘起水素プラズマが発生していると推測できる. このプラズマは, ごく短時間の光源プラズマ発光の間, 光子吸収電離が起こってイオン, 電子, 励起種が発生し, それに続いて電子衝突電離が起こってプラズマが形成されるという過程を経ると考えられる. 以下に, これらの各過程について概説する.

#### 2.1.1. 光電離

まず, 中性の水素ガス中を, EUV 光源プラズマの発光(電磁波)が伝搬する状況を考える. この時, 水素分子( $\text{H}_2$ )が光子を吸収し, 次のような反応が起こる.



式(2-1)-(2-3)の断面積は光子のエネルギー(波長)によって異なる. 光電離断面積の光子エネルギー依存を調査した研究に Ref[2-3~2-6]があり, これを参考にすると, 例えば EUV 光( $\lambda = 13.5\text{ nm}$ ,  $92\text{ eV}$ )に対する式(2-1)の反応の断面積は  $4.8 \times 10^{-24}\text{ m}^2$ , 式(2-2)と式(2-3)は合わせて  $1.2 \times 10^{-24}\text{ m}^2$  であり, 光電離の全断面積は  $6 \times 10^{-24}\text{ m}^2$  である. EUV 光による光電離では,  $\text{H}_2^+$ が発生する反応が全体の 80%を占める事がわかる. また, 水素分子の光子吸収による電離反応において, この反応を起こす事の出来る光子エネルギーの下限は水素分子の電離電圧の  $15.4\text{ eV}$  であり[2-7], 光子エネルギー  $E$  と波長  $\lambda$  の関係式  $E = hc/\lambda$ (ここで  $c$  は光速,  $h$  はプランク定数)から, 波長  $80\text{ nm}$  以下の光子が光電離に寄与する.

次に, 光源プラズマの発光スペクトルについてまとめる. 光源プラズマ原料(ターゲット)にスズを用いる LPP(Sn-LPP)の発光スペクトルは, in-band EUV( $13.5\text{ nm} \pm 1\%$ )の発

光効率向上や、露光に悪影響を与える in-band EUV 以外の波長(OoB: Out of Band)の発光量を評価する観点で多数の研究が行われている[2-8 ~ 2-16]. George らの研究では、生成用レーザーに Nd: YAG レーザー、ターゲットに Sn 平板を使用した Sn-LPP の  $\lambda = 11-17$  nm 発光スペクトルの報告があり、レーザー強度  $3.0 \times 10^{10}-6.0 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> の条件では、レーザー強度の低下により in-band EUV の比率が低下する事を示した[2-8]. また Gambino らは、Sn を含む数種類のターゲットを使用したレーザー生成プラズマの  $\lambda < 200$  nm の真空紫外(VUV: Vacuum Ultraviolet)領域の発光スペクトルを評価し、投入した生成用レーザーエネルギーの 1%程度が  $\lambda = 30-180$  nm の発光として放出される事を示した[2-14]. 第四章では、以上の水素の電離断面積、Sn-LPP の発光スペクトルの先行研究結果を元に考察を行う。

### 2.1.2. 電子衝突電離

EUV 光( $\lambda = 13.5$  nm, 92 eV)は水素分子(H<sub>2</sub>)の電離電圧の 5 倍以上のエネルギーを持つため、光電離で発生した電子が周囲の水素分子と衝突してさらに次のような反応を引き起こす事が可能だと考えられる。



この電子衝突電離の断面積については、2008 年以前の(中性)水素分子と電子の衝突にかかわる各種過程(弾性衝突, 励起, 解離, 電離)の断面積についてのデータをまとめた Ref[2-17]が参考になる。それによれば、H<sub>2</sub> のすべての電子衝突電離過程の断面積を合計した全断面積は 15.4 -100 eV の電子エネルギーに対しておよそ  $0.1-1 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup> のオーダーであり、また、電子エネルギー 70 eV 付近で最大となる。EUV 光源装置内の水素原子数密度を  $10^{20}-10^{22}$  m<sup>-3</sup> 程度の範囲と見積もると、十分に大きな断面積を有しており、前項の光電離に引き続き、この電子衝突電離過程で水素プラズマが形成されると考えられる。

### 2.1.3. その他の電離過程

前 2 項で説明した以外に、電離を引き起こす過程としてイオン衝突電離, 中性粒子衝突電離, 準安定粒子衝突による電離がある。EUV 光源装置内で発生する高エネルギーのイオン, 中性粒子としては、Sn-LPP から放出される Sn イオンや、Sn イオンが H<sub>2</sub> と荷電交換して発生する Sn 原子が考えられるが、いずれも高エネルギーのまま EUV 集光鏡へ到達すると、スパッタリング, インプランテーションを起こし、EUV 集光鏡へ損傷を与える原因となる。その為、EUV 光源装置内のバッファガス圧を十分に高くする、外部磁場により軌道をガイドするなどして、EUV 集光鏡へ届かないようにされており、EUV 集光鏡近傍で H<sub>2</sub> の電離を引き起こす原因とならない。

本研究の実験配置において、高エネルギー粒子が計測に影響しない事を以下に記す。

3章に記す EUV 光誘起水素プラズマの  $H\alpha$  発光計測では, Sn-LPP と計測領域との間に薄膜 Zr フィルターを設置し物理的に遮断している為, 高エネルギー Sn イオン・Sn 原子は計測領域に到達せず, 計測領域での電離に寄与しない. 4章のレーザー生成スズプラズマ発光誘起水素プラズマの LTS 計測では, 計測領域が Sn-LPP から 30-90 mm の位置で, バッファガスの  $H_2$  の圧力も最小で 50 Pa と低い為, LTS 計測領域に Sn イオン・Sn 原子が到達しうる. しかし, Sn-LPP の膨張速度は  $10^4$  m/s 程度であり[2-18], 計測領域に到達する時刻は Sn-LPP 生成レーザーの入射からおおよそ  $10^{-6}$  s 後である. 故に, 生成レーザー照射から  $10^{-7}$  s 以内の時刻で行った LTS 計測には, 高エネルギー Sn イオン・Sn 原子による電離の影響はないものと考えてよい.

準安定粒子衝突による電離は, 光学的遷移を禁じられている為に寿命の長い準安定準位に励起された粒子が, 他の粒子と衝突した際にその励起エネルギーを与える事で衝突相手の粒子を電離する過程である. EUV 光源装置, 並びに本研究での実験装置において, 水素分子(電離電圧 15.42 eV)あるいは水素原子(電離電圧 13.59 eV)の電離を引き起こすような準安定準位を持つ粒子は存在しない為, これも考慮しない.



## 2.2. 計測原理

本節では、本研究で実施した  $H\alpha$  発光計測、及び、LTS 計測の原理について述べる。

### 2.2.1. $H\alpha$ 発光計測

原子・分子が励起され、その励起状態から脱励起する際には脱励起前後のエネルギー準位間のエネルギー差に応じた電磁波を放射する。原子・分子のエネルギー準位構造はそれぞれの粒子に特有のものであり、ある波長の放射があるとき、特定の原子・分子の励起種の存在が示される事になる。また、プラズマ中では、電子、イオン、中性粒子などの構成粒子間で衝突が頻発し、その結果現れる励起準位の存在量比がプラズマの発光スペクトルに表れる為、そのスペクトルを解析してプラズマの温度や密度、イオン密度などの情報を得るプラズマ分光と呼ばれる技術が存在する[2-19]。

分光計測は既に存在するプラズマの自発的な発光を用いるという意味で受動的な計測法であり、対象とするプラズマによっては、適用範囲に制限がある。そこで本研究では、分光計測手法によって、水素ガス中に EUV 光が入射した際に光電離により水素プラズマが発生している事を確認し、LTS 計測が適用可能な電子密度の水素プラズマを発生させる為の実験条件を検討した。さらに、EUV 光誘起水素プラズマの発光の時間進展から、プラズマ状態の時間スケールを評価し、LTS 計測を適用すべき時間範囲を決定した。本研究での分光計測に関連する事項を以下に述べる。

#### 2.2.1.1. 水素プラズマからの電磁波放射

プラズマからの電磁波放射過程は、次の 5 つに大別される。

- ① 原子・分子あるいはイオンのエネルギー準位間の遷移
- ② 再結合放射
- ③ 制動放射
- ④ サイクロトロン放射
- ⑤ チェレンコフ放射

①のエネルギー準位間の遷移では、遷移前後のエネルギー差に等しいエネルギーを持つ電磁波が放射される。原子のエネルギー準位は離散的に存在する為、エネルギー準位間の遷移で放出される電磁波は線スペクトルになる。分子のエネルギー準位は電子エネルギー状態と分子の回転・振動状態によって細分化されており、原子よりも複雑なエネルギー準位構造となっている。しかし、離散的なエネルギー準位構造を持つという点では同じであり、分子のエネルギー準位間の遷移による放射も線スペクトルとなる。

②の再結合放射では、自由電子がイオンに捉えられる自由-束縛遷移の際に、自由状態と束縛状態のエネルギー差に等しいエネルギーを持つ電磁波が放出される。運動エネルギー  $(1/2)mv^2$  を持つ自由電子がイオンの  $n$  準位(束縛状態の電子エネルギー:  $-E_n$ )

に捉えられる場合、 $h\nu = (1/2)mv^2 + (-E_n)$ のエネルギーを持つ電磁波が放射される。自由電子の運動エネルギー $(1/2)mv^2$ は連続的な値をとる為、再結合放射は連続スペクトルとなる。再結合放射の下限エネルギーは $-E_n$ であり、たとえば再結合して基底状態( $n=1$ )の水素原子ができる場合の再結合放射は、水素原子の電離エネルギー 13.6 eV に相当する波長 91.3 nm よりも短波長側に広がった連続スペクトルとなる。

③の制動放射は、自由電子がイオン近傍を通過する際にクーロン力により軌道を曲げられ、加速度を受ける時に生じる放射である。軌道変化する前後のエネルギー状態の遷移に対応するエネルギーを持つ電磁波を放出する。遷移前後のエネルギー状態が連続的である為、制動放射のスペクトルは連続スペクトルとなる。

④サイクロトロン放射は磁界中の荷電粒子が受けるローレンツ力による加速度により生じる。この放射の周波数は電子サイクロトロン周波数に従うので、波長はほかの放射過程と比べて非常に長く、通常はミリ波からマイクロ波の領域の放射となる。

⑤のチェレンコフ放射は、媒質中を移動する荷電粒子の速度が、その媒質中を進む光速度を超えた場合に起こる放射であり、荷電粒子加速器のように光速の近くまで粒子が加速される場合に起こる為、本研究の対象とする水素プラズマでは無視できる。

以上のようにプラズマからの電磁放射は分類できるが、①のエネルギー準位間の遷移による電磁波放射は励起粒子種の情報をよく反映するので、分光計測の対象となりやすい。

### 2.2.1.2. 水素原子の発光スペクトル

水素プラズマの発光スペクトルに水素原子のエネルギー準位構造に由来する輝線が含まれる事はよく知られている。Z 価の正の電荷を持つ原子核と、電子 1 個から構成される水素様イオンあるいは水素原子の、主量子数  $n_2$  の励起状態から主量子数  $n_1$  の状態への遷移( $n_2 > n_1$ )で放出される電磁波の波数 $\nu_{n_1}^{n_2}$ は、Rydberg-Ritz の結合原理により次式で表される。

$$\nu_{n_1}^{n_2} = RZ^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (2-6)$$

ここでRはRydberg定数であり、 $Z=1$ の水素原子に対する値 $R_H$ は $109677.58306 \text{ cm}^{-1}$ である。式(2-6)で求めた波数 $\nu_{n_1}^{n_2}$ は波長 $\lambda$ の逆数であり、電子エネルギー状態の遷移によって放出される電磁波の波長は式(2-6)から直ちに求められる。式(2-6)が示すように水素原子の輝線スペクトルは遷移先の主量子数  $n_1$  ごとに波長域が異なる為、遷移先の準位によって分類されており、そのまとまりを系列と呼ぶ。水素原子のエネルギー準位構造とスペクトル系列を Fig. 2-1 に示す[2-19]。  $n_1 = 2$  のまとまりは Balmer 系列と呼ばれており、そのほとんどが可視波長領域に存在するので、計測が容易である。

本研究では、水素原子の主量子数 3 から主量子数 2 への遷移で放出される  $\lambda = 656.3 \text{ nm}$  の放射を観測した。これは Balmer 系列で最も波長の長い輝線スペクトルにあたり、

Balmer- $\alpha$ , あるいは  $H\alpha$  と呼ばれている. 可視域の放射光であるので検出器の選択肢が多く, また, 基底状態水素により吸収されず, 光学的に薄い計測が可能である事から, 計測対象として選択された.

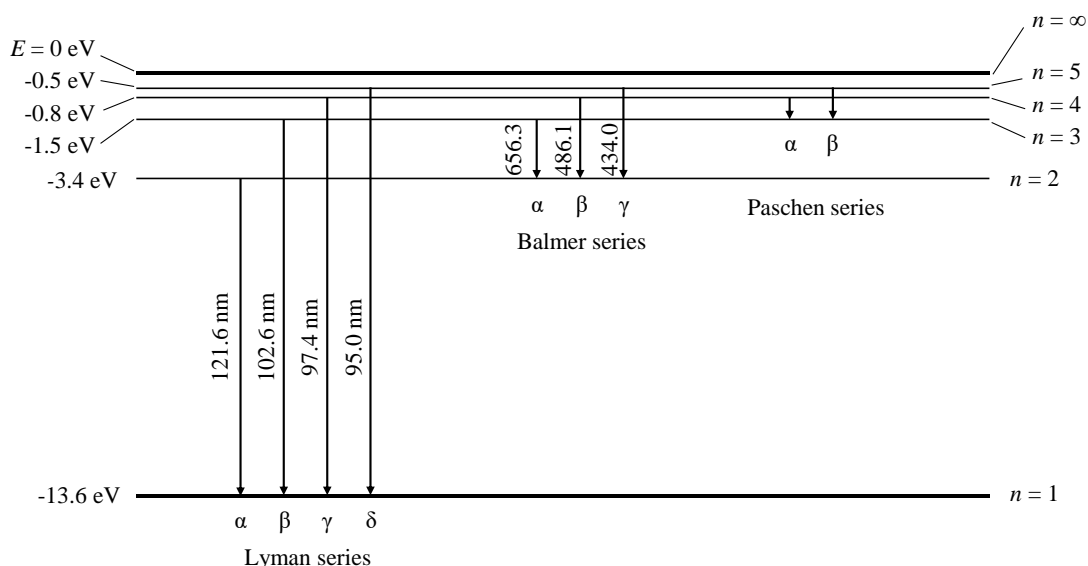


Fig. 2-1 水素原子のエネルギー準位と遷移放射の波長

### 2.2.1.3. 分光手法

プラズマの輝線スペクトルを他の波長と分離して観測するには分光手法が必要である. 発光スペクトル全体を観測する, あるいは輝線スペクトルの波長拡がりを定量的に調べるには分光器を用いる必要がある. それに対して, 特定の輝線スペクトルの存在を観測する場合, よく校正されたバンドパスフィルターを用いる方法でも目的が達成できる. 本研究では, 後者の方法を採用した.  $H\alpha$  観測装置の詳細は第 3 章に述べる.

### 2.2.2. レーザートムソン散乱法

Ref[2-20], Ref[2-21]を参考に, レーザートムソン散乱について以下に述べる.

トムソン散乱とは, 荷電粒子による電磁波の散乱である. プラズマ中にはイオン, 電子が存在するが, その質量が大きく違う為, プラズマ中に入射された電磁波の散乱を担うのは, 主に電子である. 散乱電磁波の強度は電子密度により決定され, 散乱電磁波のスペクトル形状は電子速度分布関数を反映したものとなる. 被散乱電磁波としてレーザー光を用い, プラズマの電子密度・電子温度を計測する手法がレーザートムソン散乱 (LTS; Laser Thomson scattering) 法である. レーザーを用いる光学的計測手法で非接触なので, 計測に伴う測定対象プラズマの擾乱を抑制する事が可能であり, また, パルスレーザーを集光して用いる事で, 計測の時間的・空間的分解能を高める事ができる. 以下

に, LTS 法の測定原理を概説する.

### 2.2.2.1. LTS 法の測定原理

トムソン散乱とは, 荷電粒子による電磁波の散乱である. 電磁波の電場が電荷をもった粒子を強制振動する事で空間の電磁場が変動し, 二次的な電磁波の放射が起こる. 古典力学的なトムソン散乱の描像は次のようになる; 直線偏光した  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x})$  なる電磁波が, 質量  $m$ , 電荷  $q$  の荷電粒子によって散乱される場合を考える. ここで, 電磁波を表す式の  $\mathbf{E}_0$  は電界強度ベクトル,  $\omega_0$  は周波数,  $\mathbf{k}_0$  は波数ベクトルである. 荷電粒子が孤立した, つまり前述した電磁波以外の影響を受けない状況では, 電磁波電界から荷電粒子が受ける力は  $q\mathbf{E}$ , その加速度ベクトル  $\dot{\mathbf{v}}$  は  $\dot{\mathbf{v}} = q\mathbf{E}/m = (q\mathbf{E}_0/m) \cos(\omega_0 t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{x})$  となり, それにより発生する放射場  $\mathbf{E}_{\text{rad}}$  は, 強制振動された荷電粒子から十分離れた位置(位置ベクトル  $\mathbf{R}$ )において次式のようなになる.

$$\mathbf{E}_{\text{rad}} = \frac{q \mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \dot{\mathbf{v}})}{c R} \quad (2-7)$$

ここで,  $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$  である.  $\dot{\mathbf{v}}$  の質量依存性により, 散乱電磁波の観測において, イオンによる散乱は無視して良く, 電子によるものだけが考慮される. また同時に, 式(2-7)に示すように, 散乱の放射場は観測位置の位置ベクトルと電子の加速度ベクトルの外積で決定されるので, 観測位置  $\mathbf{R}$  が電磁波の偏光方向と一致する時, 散乱強度は 0 となる.

直線偏光したレーザー光をプラズマに入射する場合を考える. Fig. 2-2 の配置のように, 波長  $\lambda_i$ , 波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$  のレーザー光を電子密度  $n_e$  のプラズマに入射した場合に観測される散乱光の分光強度分布は次式のように表される.

$$I_T(\Delta\lambda, \theta) \delta\lambda = \left( I_0 n_e \Delta V \int_{\omega} \frac{d\sigma_T(\Delta\lambda, \theta)}{d\Omega} d\Omega \right) \delta\lambda \quad (2-8)$$

ここで, 左辺の  $I_T(\Delta\lambda, \theta) \delta\lambda$  は波長  $\lambda_i + \Delta\lambda$  を中心とする微小波長幅  $\delta\lambda$  の散乱光強度であり, 右辺の  $I_0$  ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) は入射レーザー光の強度,  $\Delta V$  ( $\text{m}^3$ ) は散乱体積,  $\theta$  (rad) は  $\mathbf{k}_i$  と散乱光の波数ベクトル  $\mathbf{k}_s$  の成す角(散乱角),  $\omega$  (sr) は受光立体角を表している. 立体角積分の被積分関数  $d\sigma_T(\Delta\lambda, \theta)/d\Omega$  ( $\text{m}^2/\text{sr}$ ) は, トムソン散乱の微分断面積であり, 単位波長幅, 単位立体角あたりの散乱の断面積である. トムソン散乱微分断面積は, 次式で表される.

$$\frac{d\sigma_T(\Delta\lambda, \theta)}{d\Omega} = r_0^2 [1 - \sin^2 \theta \cos^2 \xi] \cdot S(\Delta\lambda, \theta) \quad (2-9)$$

式(2-9)の $\xi$ は $\mathbf{k}_s$ と $\mathbf{k}_i$ を含む平面と $\mathbf{E}_i$ の間の角度差である。  $S(\Delta\lambda, \theta)$ は動的形状因子あるいはスペクトル密度関数と呼ばれる、散乱光のスペクトル形状を表す関数である。式(2-9)の $r_0$ は電子の古典半径であり、次の式のように表される。

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \quad (2-10)$$

動的形状因子は測定対象系内の粒子間相互作用を反映した関数形をとる。その一般解は BBGKY 階級方程式を解くことにより得られるが、1次を超える高次の相互作用を無視した場合の動的形状因子は、 $\mathbf{k}_i$ と $\mathbf{k}_s$ の差 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$ 、及び、入射レーザー光の角周波数 $\omega_i (= 2\pi c k_i)$ と散乱光の角周波数 $\omega_s (= 2\pi c k_s)$ の差 $\omega = \omega_i - \omega_s$ の関数として、次のように表される[2-22]。

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\pi}{k} \left[ \frac{F_e(u)}{|\epsilon(u)|^2} \left| 1 - \frac{\omega_{pi}^2}{k^2} \int \frac{du'}{u' - u - i\lambda} F_i'(u') \right|^2 + \frac{F_i(u)}{|\epsilon(u)|^2} \left| \frac{\omega_{pe}^2}{k^2} \int \frac{du'}{u' - u - i\lambda} F_e'(u') \right|^2 \right] \quad (2-11)$$

式(2-11)式において、 $u = -\omega/k$ であり、

$$F_j(u) = \int d\mathbf{v} f_j(\mathbf{v}) \delta[u - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}/k)],$$

$$F_j'(u) = \int d\mathbf{v} (\mathbf{k}/k) \cdot (\text{grad} f_j(\mathbf{v})) \delta[u - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}/k)],$$

$$\epsilon(u) = 1 - \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{k^2} \int (\mathbf{k} \cdot \text{grad} f_j(\mathbf{v})) / \mathbf{k} \cdot (\mathbf{v} - \mathbf{u}),$$

$$\omega_{pj}^2 = 4\pi n_e e^2 / m_j$$

である。また、 $f_j(\mathbf{v})$ は電子速度分布関数( $f_e$ )あるいはイオン速度分布関数( $f_i$ )である。

動的形状因子を表す式(2-11)は、電子速度分布関数とイオン速度分布関数をそれぞれ反映する2項からなる。前者は電子の熱的密度揺動を、後者はデバイ遮蔽されたイオンの運動に追従する電子群の運動を表したものである。前者の微分散乱断面積を電子項

$(d\sigma_e/d\Omega)$ と呼び、後者をイオン項( $d\sigma_i/d\Omega$ )と呼ぶ。すなわち、トムソン散乱の微分断面積( $d\sigma_T/d\Omega$ )はこの二つの和で、次のように表す事ができる。

$$\frac{d\sigma_T(\Delta\lambda, \theta)}{d\Omega} = \frac{d\sigma_e(\Delta\lambda, \theta)}{d\Omega} + \frac{d\sigma_i(\Delta\lambda, \theta)}{d\Omega} \quad (2-12)$$

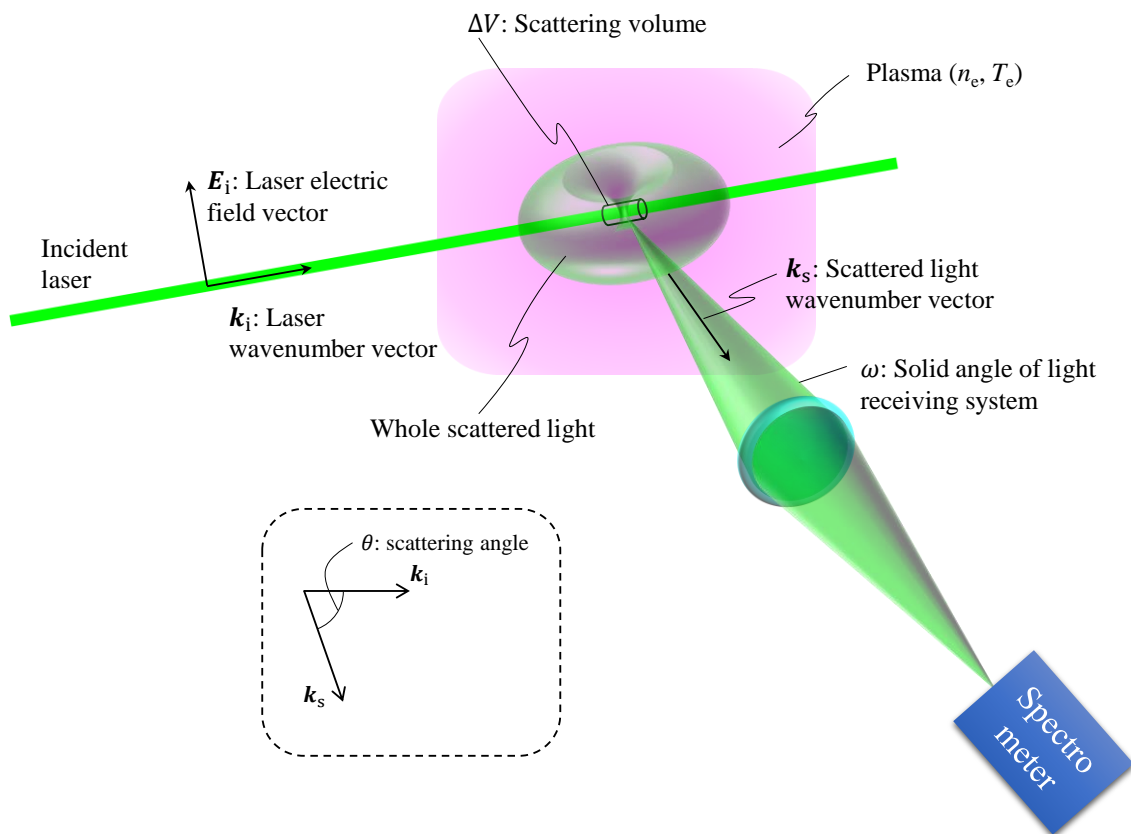


Fig. 2-2 Schematic diagram of laser Thomson scattering observation.

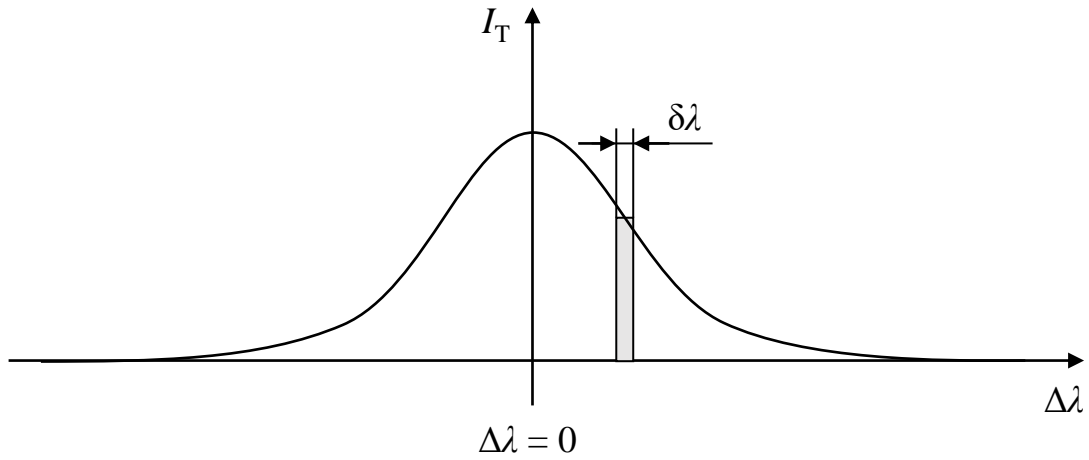


Fig. 2-3 Example of Thomson scattering spectrum from a plasma in thermal equilibrium.

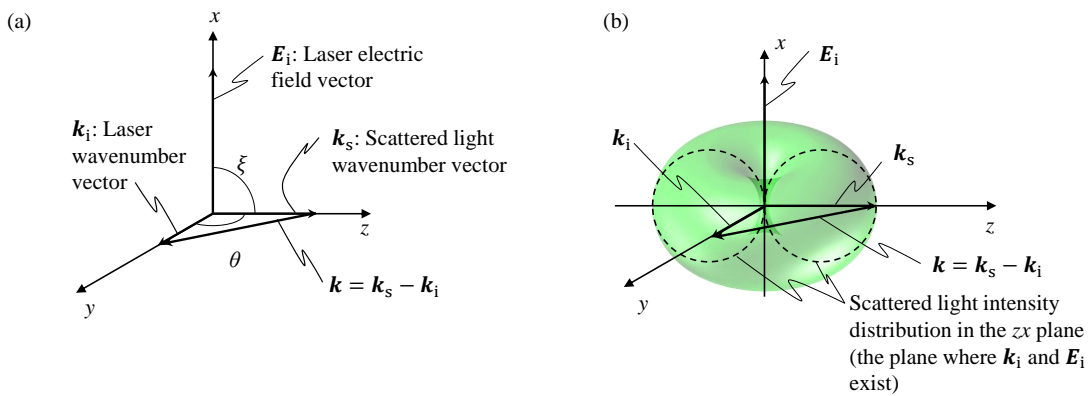


Fig. 2-4 Angular distribution of Thomson scattered light intensity. (a) Reference coordinate system for angular distribution, (b) Angular distribution of scattered light intensity.

電子項とイオン項のどちらが支配的になるかは、プラズマ条件（電子密度  $n_e$ 、電子温度  $T_e$ 、イオン温度  $T_i$  などの値）と計測条件（使用レーザーの波長  $\lambda_i$  と散乱角  $\theta$ ）によって決定され、その目安となるのが次式で定義される散乱パラメータ  $\alpha$  である。

$$\alpha = \frac{1}{|\mathbf{k}|\lambda_D} \quad (2-13)$$

ここで、 $\lambda_D$  はプラズマのデバイ長である。ただし、 $|\mathbf{k}_s| \sim |\mathbf{k}_i|$  である事と Fig. 2-4 に示す相対関係を考慮すると、 $|\mathbf{k}|$  は次式に示すようになる。

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i| = 2k_i \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2-14)$$

ここで $k_i$ はベクトル $\mathbf{k}_i$ である。

与えられた実験条件に対して $\alpha \ll 1$ となる場合、つまり散乱の差波長( $2\pi/|\mathbf{k}|$ )がデバイ長 $\lambda_D$ よりも小さい場合には、散乱は個々の電子のランダムな熱運動を反映し、電子項が優勢になる。熱運動、すなわち電子密度の無相関な摂動による散乱を観測するので、これを非協同的トムソン散乱(noncollective Thomson scattering)という。無相関の密度揺動による散乱なので、この場合の散乱強度は電子密度に比例する。また、 $\alpha > 1$ では散乱の差波長がデバイ長よりも長く、電子群の集団運動の影響が現れる。この場合、電子プラズマ振動や、イオンプラズマ振動に追従する電子群の協同的運動による散乱を観測するので、協同的トムソン散乱(collective Thomson scattering)と呼ばれる。

本研究で用いたレーザー波長(532 nm)、散乱角(90°)および、第3章に示す H $\alpha$  発光計測の結果から想定される Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの電子密度 $n_e = 10^{17} \text{ m}^{-3}$ 、低気圧プラズマ(~ 100 Pa)の典型的な電子温度 $T_e \sim 1 \text{ eV}$ では、 $\alpha \ll 1$ となるので、本研究の LTS 計測は非協同的散乱領域で行われている。

## 2.2.2.2. 非協同トムソン散乱スペクトルからの電子温度・電子密度算出

### (1) 非協同トムソン散乱スペクトルからの電子温度算出

上記のように、Sn-LPP 発光誘起水素プラズマで想定されるプラズマパラメータでは、散乱パラメータ $\alpha$ は $\alpha \ll 1$ と予想され、非協同的トムソン散乱領域となる。それゆえ、トムソン散乱はプラズマ中の自由電子の熱運動を反映してドップラーシフトし、そのスペクトルは電子の速度分布関数を反映する。

ここで、速度 $\mathbf{v}$ の電子によるトムソン散乱を考える。入射レーザー光が波長 $\lambda_i$ 、波数ベクトル $\mathbf{k}_i$ である時、散乱光に現れるドップラーシフトは次のように表される。

$$w_s = w_i + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (2-15)$$

$$\Delta w = \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (2-16)$$

ここで、 $w_s$ は散乱光の角周波数、 $w_0$ は入射光の角周波数であり、 $\Delta w$ はドップラーシフトによる角周波数の変化である。 $\mathbf{k}$ は前項で示したように $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$ で定義される。この2式に式(2-14)を代入し、波長と角周波数の関係式( $w = 2\pi c/\lambda$ )を用いて変形すると、散乱光の波長 $\lambda_s$ と $\lambda_i$ の差である差波長 $\Delta\lambda (= \lambda_s - \lambda_i)$ は、次のように示される。

$$\Delta\lambda = 2v \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot \frac{\lambda_i}{c} \quad (2-17)$$



式(2-17)から、差波長 $\Delta\lambda$ は速度 $v$ の $\mathbf{k}$ ベクトルへの射影であると理解できる。前述のように、非協同トムソン散乱は個々の電子により起こり、その強度は電子密度に比例する。それゆえ、式(2-17)の関係は観測された散乱光スペクトルに適用できる。すなわち、観測された散乱光スペクトルは、 $\mathbf{k}$ ベクトルへ射影した電子速度分布関数と対応するものになる。

非協同トムソン散乱が観測できる場合、対象のプラズマの多くは電子とその他の粒子の衝突頻度が十分高くなく、熱力学的平衡状態となっていない非平衡プラズマである。そのような場合にも、電子の速度分布が Maxwell-Boltzmann 分布関数型である時、電子温度  $T_e$  が定義できる。そして、電子速度分布関数を反映したガウス関数型の散乱光スペクトルから  $T_e$  が算出できる。

一次元の Maxwell-Boltzmann 分布は、温度を  $T_e$  (eV)、素電荷を  $e$  (C) とし、粒子質量を電子の値  $m_e$  (kg) とすると、次式で表される。

$$f(v)dv = \left(\frac{m_e}{2\pi e T_e}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m_e v^2}{e T_e}\right) dv \quad (2-18)$$

式(2-18)の  $f(v)$  はすなわち式(2-8)の動的形状因子であり、式(2-17)の差波長  $\Delta\lambda$  と散乱にかかわる速度  $v$  の関係を用いて、式(2-9)は次のように変形できる。

$$S(\Delta\lambda, \theta) d(\Delta\lambda) = \left(\frac{m_e}{2\pi e T_e}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c}{2\lambda_i \sin(\theta/2)}\right) \exp\left\{-\frac{m_e}{2e T_e} \left(\frac{c\Delta\lambda}{2\lambda_i \sin(\theta/2)}\right)^2\right\} d(\Delta\lambda) \quad (2-19)$$

従って、トムソン散乱スペクトルの半値半幅  $\Delta\lambda_{T,1/2}$  は、式(2-19)の指数関数部、 $\exp\left\{-\frac{m_e}{2e T_e} \left(\frac{c\Delta\lambda}{2\lambda_i \sin(\theta/2)}\right)^2\right\}$  の値が 1/2 となる時の  $\Delta\lambda$  の値に等しく、 $T_e$ 、 $\lambda_i$  との関係は次のように表される。

$$\Delta\lambda_{T,1/2} = \frac{2\lambda_i \sin(\theta/2)}{c} \sqrt{\frac{2e T_e \ln 2}{m_e}} \quad (2-20)$$

観測されたスペクトルが真のトムソン散乱スペクトルであれば、その半値半幅から電子温度が計算できる。しかし、実際に観測されるスペクトルの形状因子  $G(\Delta\lambda, \theta)$  は、真のトムソン散乱スペクトルの動的形状因子  $S(\Delta\lambda, \theta)$  と分光器の装置関数  $F_1(\Delta\lambda)$  との畳み込みとなり、次式で表される。

$$G(\Delta\lambda, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \{S(\Delta\lambda_1, \theta) \cdot F_1(\Delta\lambda_1 - \Delta\lambda)\} d(\Delta\lambda_1) \quad (2-21)$$

特に、 $F_1(\Delta\lambda)$ がガウス分布の場合、 $G(\Delta\lambda, \theta)$ も次のようなガウス分布となる。

$$G(\Delta\lambda, \theta) = \frac{(\Delta\lambda_{1,1/2})}{\sqrt{(\Delta\lambda_{T,1/2})^2 + (\Delta\lambda_{1,1/2})^2}} \exp \left\{ -\ln 2 \frac{(\Delta\lambda)^2}{\sqrt{(\Delta\lambda_{T,1/2})^2 + (\Delta\lambda_{1,1/2})^2}} \right\} \quad (2-22)$$

ここで、 $\Delta\lambda_{1,1/2}$ は装置関数の半値半幅である。式(2-22)により観測されたスペクトルから $\Delta\lambda_{T,1/2}$ が得られ、その値を式(2-20)に代入することで $T_e$ が算出できる。

## (2) 非協同トムソン散乱スペクトルからの電子密度の算出

非協同トムソン散乱の散乱強度は  $n_e$  に比例するので、波長に関して積分した全散乱強度によってその値が決定できる。ただし、式(2-8)に示すように散乱強度は実験系の散乱体積 $\Delta V$ 、受光立体角 $\omega$ にも依存する為、計測光学系の校正が必要である。計測光学系の構成手段として、放射輝度が既知の標準光源やカーボンアーク放電を用いる方法があるが、より容易な方法として、レイリー散乱断面積が既知の気体のレイリー散乱を観測する事による光学系の校正が行われる。

粒子密度 $n_0$  ( $m^{-3}$ )の気体からのレイリー散乱光強度 $I_R(\Delta\lambda, \theta)$ は、

$$I_R(\Delta\lambda, \theta)\delta\lambda = \left( I_0 n_0 \Delta V \int_{\omega} \frac{d\sigma_R(\Delta\lambda, \theta)}{d\Omega} d\Omega \right) \delta\lambda \quad (2-23)$$

で表される。ここで、 $d\sigma_R(\Delta\lambda, \theta)/d\Omega$  ( $m^2/sr$ )はレイリー散乱の微分断面積である。レイリー散乱とトムソン散乱を同じ光学系で計測している事により、両者の受光立体角が等しいことを考慮すると、式(2-8)、式(2-23)を連立して $n_e$ について解く事ができ、次のようになる。

$$\begin{aligned} n_e &= n_0 \frac{d\sigma_R(\Delta\lambda, \theta) I_T(\Delta\lambda, \theta)}{d\sigma_T(\Delta\lambda, \theta) I_R(\Delta\lambda, \theta)} \\ &= n_0 \frac{d\sigma_R(\Delta\lambda, \theta) I_T(\Delta\lambda, \theta)}{r_0^2 [1 - \sin^2 \theta \cos^2 \xi]} \frac{I_T(\Delta\lambda, \theta)}{I_R(\Delta\lambda, \theta) G(\Delta\lambda, \theta)} \quad (2-24) \end{aligned}$$

アルゴンガスや酸素ガス、窒素ガスなどのレイリー散乱微分断面積と、トムソン散乱微分断面積の比は既知である[2-21]。したがって、トムソン散乱計測を観測した実験配置で密度が既知のこれらのガスによるレイリー散乱の強度を計測する事で、電子密度の絶対値を決定する事ができる。

### 2.2.3. LTS 法適用の留意事項

Sn-LPP 発光誘起水素プラズマへの LTS 法適用にあたり、留意事項がある。それは、Sn-LPP の放射光の存在である。Sn-LPP は高温高密度である為、自由電子がイオンの近傍を通過する際にエネルギー状態が変化する自由-自由遷移による制動放射光を強く発する。通常の LTS 計測においては、計測対象のプラズマの自発的な発光や、入射レーザーのレイリー散乱光が計測の障害となる場合があり[1-46]、それにより LTS 計測の適用可能範囲が制限されるが、Sn-LPP 発光誘起水素プラズマへの LTS 適用では、それらに加えて Sn-LPP の制動放射光への対応が必要となる。

具体的な対策内容は第 4 章にて述べるが、この問題への基本的な対処方針は(1)トムソン散乱の受光系へ到達する Sn-LPP 放射光量の削減、(2)トムソン散乱信号強度の増加の 2 つとし、実験系の構築を行った。

## 参考文献

- [2-1] Y. Sato, K. Tomita, S. Tsukiyama, T. Eguchi, K. Uchino, K. Kouge, H. Tomuro, T. Yanagida, Y. Wada, M. Kunishima, T. Kodama and H. Mizoguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 036201 (2017).
- [2-2] K. Tomita, Y. Sato, S. Tsukiyama, T. Eguchi, K. Uchino, K. Kouge, H. Tomuro, T. Yanagida, Y. Wada, M. Kunishima, G. Soumagne, T. Kodama, H. Mizoguchi, A. Sunahara, and K. Nishihara, *Sci. Rep.* **7**, 12328 (2017).
- [2-3] J. A. Richards and F. P. Larkins, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **19**, 1945 (1986).
- [2-4] J. W. Gallagher, C. E. Brion, J. A. R. Samson, and P. W. Langhoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 9 (1988).
- [2-5] M. Yan, H. R. Sadeghpour, and A. Dalgarno, *ApJ* **496**, 1044 (1988).
- [2-6] H. Kossmann, O. Schwarzkopf, B. Kammerling, W. Braun, and V. Schmidt, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, L411 (1989).
- [2-7] Y.-K. Kim, K. K. Irikura, M. E. Rudd, M. A. Ali, P. M. Stone, J. Chang, J. S. Coursey, R. A. Dragoset, A. R. Kishore, K. J. Olsen, A. M. Sansonetti, G. G. Wiersma, D. S. Zucker, and M. A. Zucker, Electron-Impact Ionization Cross Section for Ionization and Excitation Database (version 3.0) (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD) (2004).
- [2-8] S. George, C. Koay, K. Takenoshita, R. Bernath, M. Al-Rabban, C. Keyser, V. Bakshi, H. Scott, M. Richardson, *Proc. SPIE* **5751**, Emerging Lithographic Technologies IX (2005).
- [2-9] O. Morris, P. Hayden, F. O'Reilly, N. Murphy, P. Dunne, and V. Bakshi, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 081506 (2007).
- [2-10] S. Fujioka, M. Shimomura, Y. Shimada, S. Maeda, H. Sakaguchi, Y. Nakai, T. Aota, H. Nishimura, N. Ozaki, A. Sunahara, K. Nishihara, N. Miyanaga, Y. Izawa, and K. Mima, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 241502 (2008).
- [2-11] S. Namba, S. Fujioka, H. Sakaguchi, H. Nishimura, Y. Yasuda, K. Nagai, N. Miyanaga, Y. Izawa, K. Mima, K. Sato, and K. Takiyama, *J. Appl. Phys.* **104**, 013305 (2008).
- [2-12] H. Sakaguchi, S. Fujioka, S. Namba, H. Tanuma, H. Ohashi, S. Suda, M. Shimomura, Y. Nakai, Y. Kimura, Y. Yasuda, H. Nishimura, T. Norimatsu, A. Sunahara, K. Nishihara, N. Miyanaga, Y. Izawa, and K. Mima, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 111503 (2008).
- [2-13] A. Z. Giovannini, and R. S. Abhari, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 194104 (2014).
- [2-14] N. Gambino, B. Rollinger, D. Hudgins, and R. S. Abhari, *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* **14**, 034002 (2015).
- [2-15] H. Parchamy, J. Szilagy, M. Masnavi, and M. Richardson, *J. Appl. Phys.* **122**, 173303 (2017).

- [2-16] F. Torretti, R. Schupp, D. Kurilovich, A. Bayerle, J. Scheers, W. Ubachs, R. Hoekstra and O. O. Versolato, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51**, 045005 (2018).
- [2-17] J.-S. Yoon, M.-Y. Song, J.-M. Han, S. H. Hwang, W.-S. Chang, B. J. Lee, and Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37**, 913 (2008).
- [2-18] E. de Posada, M. A. Arronte, L. Ponce, E. Rodríguez, T. Flores and J. G. Lunney, *J. Phys.: Conf. Ser.* **274**, 012078 (2011)
- [2-19] 山本学, 村山精一, プラズマの分光計測 (学会出版センター, 東京, 2002) 第 1 版第 3 刷.
- [2-20] D. E. Evans and J. Katzenstein, *Rep. Prog. Phys.* **32**, 207 (1969).
- [2-21] H. R. Griem and R. H. Lovberg, *Methods of Experimental Physics, Vol. 9 part A, Plasma Physics* (Academic Press, New York, 1970).
- [2-22] M. N. Rosenbluth and N. Rostoker, *Phys. Fluids* **5**, 776 (1962).

## 第3章. EUV 光誘起水素プラズマの $H\alpha$ 発光計測

### 3.1. はじめに

本章では, EUV 光により誘起された水素プラズマの  $H\alpha$  発光計測実験について述べる. この実験の結果により, EUV 光源プラズマ誘起水素プラズマにおいて, EUV 光による光電離がプラズマ形成の基本的な過程である事を確認し, これを前提として LTS 計測の可否を見積もった. また,  $H\alpha$  発光の時間進展から, EUV 光照射の直後の変化が大きく, LTS 計測も同様に EUV 光源プラズマの発生に近い時刻で行うべき事が理解できた. 以下に詳細を述べる.

### 3.2. 実験装置

本節では, EUV 光源として用いた Sn-LPP の生成機構, 及び,  $H\alpha$  発光観測装置について説明する.

#### 3.2.1. Sn-LPP 生成機構

EUV 光源として用いる Sn-LPP の生成は真空容器内で行った. 真空容器はドライポンプにより一定の速度で排気しながら水素( $H_2$ )を供給し,  $H_2$  供給量を調整する事で圧力を 40 Pa に設定した. Sn-LPP は Sn ドロップレット生成器から吐出された Sn ドロップレット( $\Phi \sim 20\mu\text{m}$ )にレーザーを照射する事で生成した. 生成用レーザーは Nd:YAG レーザー及び炭酸ガス( $CO_2$ )レーザーを使用し, 発生した Sn-LPP の in-band EUV(13.5nm +/- 1%)の発光を PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt)[3-1, 2, 3]で較正された波長純化フィルタ, 狭帯域 EUV 多層膜鏡, 光検出器から構成された EUV 光強度検出器によって計測した. 計測された in-band EUV の放射強度は  $1.4\text{-}8.9 \text{ mJ}/2\pi \text{ sr}$  であった. また, EUV 光強度検出器の光検出器部は時分解計測可能となっており, 時分解計測で得られた典型的な EUV 放射の時間幅は 15 ns (FWHM)であった.

Fig. 3-1, Fig. 3-2 に本試験で使用した Sn-LPP 生成機構の模式図を示す. 二つの図には共通する座標系を示している. Fig. 3-1 に示すように, Sn-LPP を生成する真空容器と後述する  $H\alpha$  発光観測に使用する真空容器は分かれており, 以下では前者を LPP チャンバー, 後者をサブチャンバーと呼称する.

LPP チャンバーは図示するように  $zx$  面に平行な底面を持つ六角柱型の内部形状となっており, Sn ドロップレットは上面の六角形の中心から,  $y$  軸の負方向に吐出されている. 光源プラズマ生成用レーザーは LPP チャンバ側面の中ほどの真空窓から入射され, このレーザーの進行方向を  $z$  軸とする. 図に明示していないが, Sn ドロップレットと光

源プラズマ生成用レーザーはディレイパルスジェネレーター(Stanford Research Systems, DG-645)を介して同期した。座標の原点は Sn-LPP の発生点としている。

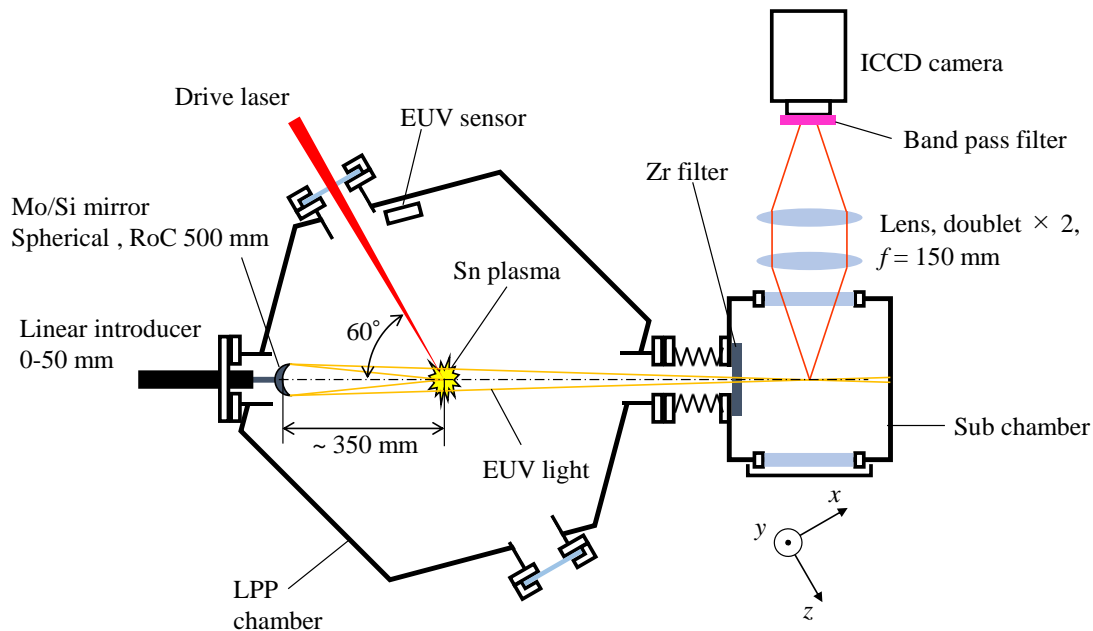


Fig. 3-1 Top view of experimental setup

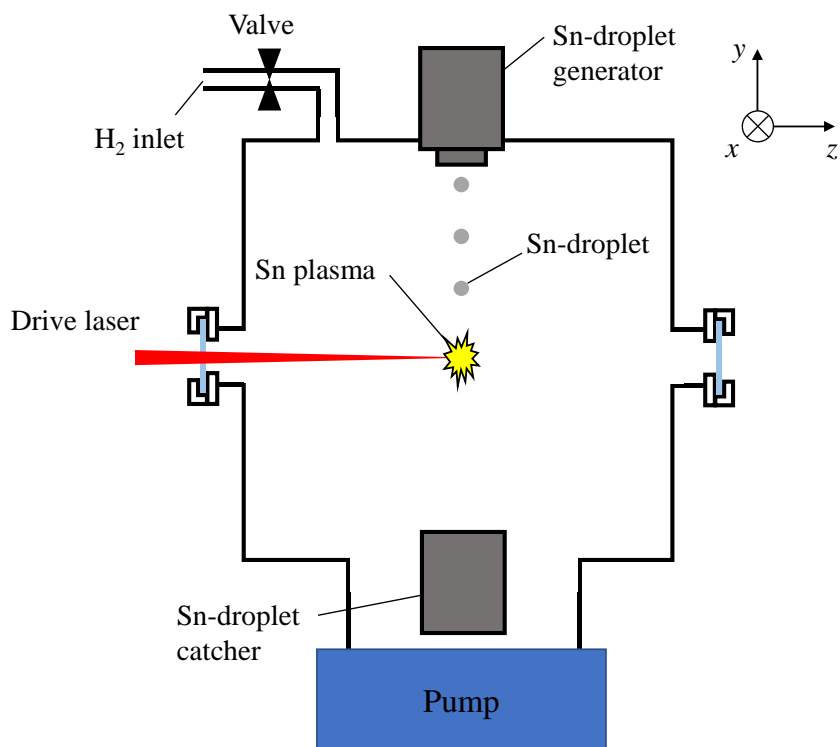


Fig. 3-2 Side view of experimental setup

### 3.2.2. H $\alpha$ 発光観測装置

前項で言及した Fig. 3-1 は, H $\alpha$  発光観測装置の配置も示す. Sn-LPP から放射される EUV 光を, 光源プラズマ生成用レーザー光軸から 60°の方向に配置した凹面狭帯域 EUV 集光鏡(有効開口直径 20 mm, 球面, 曲率半径(ROC: radius of curvature) 500 mm, 反射波長域 13.5 nm +/- 2% (FWHM), 反射率 60%@ 13.5 nm)によりサブチャンバーに伝送・集光して, EUV 光誘起水素プラズマを発生させた. メインチャンバーとサブチャンバーの接続部には Zr フィルター( $t=480.7$  nm, 13.5 nm における透過率 9.51%)を配置し, EUV 光を除いた Sn-LPP 放射光がサブチャンバーに到達しない状況とした. 放射光施設(PTB)に依頼して計測した波長 13.5 nm を含む EUV 領域での Zr フィルターの透過率データを Fig3-3 に示す. サブチャンバーと LPP チャンバーは Zr フィルターにより光学的に遮断されているが, 流体的には連通しており, チャンバ内部の水素圧力は共通している. また, この Zr フィルターの真空紫外~赤外領域の透過率について, Zr の複素誘電率の波長依存[3-4, 5, 6]から計算した結果を Fig. 3-4 に示す. 非常に薄い(<100 nm)Zr フィルターは水素分子を電離可能な真空紫外領域の光を 10%程度透過するが, 本実験で使用したものは比較的厚い為, 真空紫外光の影響は無視できる.

サブチャンバーは, その中心が Sn-LPP から 525 mm となるように配置されている. 凹面狭帯域 EUV 集光鏡の ROC が 500 mm なので, サブチャンバー中心に EUV が集光される時, 凹面狭帯域 EUV 集光鏡は Sn-LPP からおよそ 350 mm に位置する. また, その時の凹面狭帯域 EUV 集光鏡の捕集立体角は  $2.56 \times 10^{-3}$  sr であり, Sn-LPP の EUV 発光の 0.41% ( $= (2.56 \times 10^{-3})/2\pi$ )が捕集される. また, EUV 光路上に配置された EUV 透過率 9.51%の Zr フィルターの存在を考慮すると, Sn-LPP からサブチャンバーへの EUV の伝送効率は  $3.87 \times 10^{-3}\%$ である.

凹面狭帯域 EUV 集光鏡はストローク 50 mm の直線導入器の先端に設置されており, Sn-LPP からの距離は 350 mm 付近で調整可能となっている. H $\alpha$  発光観測実験では, 次項の EUV 集光スポット評価の結果に基づき, 凹面狭帯域 EUV 集光鏡は H $\alpha$  発光観測の視野中心で最も EUV 光が集光されるように位置を調整した.

H $\alpha$  光の観測は, サブチャンバー側面の真空窓を介して, EUV 集光領域の可視発光を 2 枚のダブルレットレンズ (焦点距離  $f=150$  mm, 有効開口  $D=46.5$  mm, 受光立体角 0.074 sr)からなる結像光学系により ICCD カメラ (Princeton Instruments, PI-MAX4, 656 nm における量子効率 37%, 1024  $\times$  1024 画素, 画素サイズ 13  $\mu\text{m} \times 13 \mu\text{m}$ , 最小ゲート時間幅 5 ns, 光電子増倍率 454.5 count/photo-electron @ Gain = 100)の受光面に結像して行った. 結像光学系の光路にはバンドパスフィルター(Semlock, FF01-660/13-25, 透過波長範囲 650 +/-13 nm, 透過率 >93%)を配置し, 水素の Balmer  $\alpha$  (波長 656.3 nm)のみが観測されるようにした. また, ICCD カメラは Sn ドロップレット生成器, 光源プラズマ生成用レーザーと, デイレイパルスジェネレーター(Stanford research, DG 645)を介して同期させた.



結像光学系の倍率を事前に評価した. この評価では, 受光側レンズの焦点位置に結像光学系の光軸中心に正対するように設置した丸穴ターゲット( $\Phi 2 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$ )の, バックライト像が ICCD カメラ受光面上に結ぶ像のサイズを計測し, 結像光学系の倍率を確認した. ICCD カメラ受光面上での丸穴ターゲットのバックライト像の結像サイズは  $2.002 \text{ mm}$  であり, 丸穴ターゲットの製作誤差以下となったので, 結像光学系の倍率は 1 倍だと判断した. これにより, 結像光学系と ICCD カメラからなる観測系の視野角は, ICCD カメラの受光面サイズと同じ  $13.3 \text{ mm} \times 13.3 \text{ mm}$  となる.

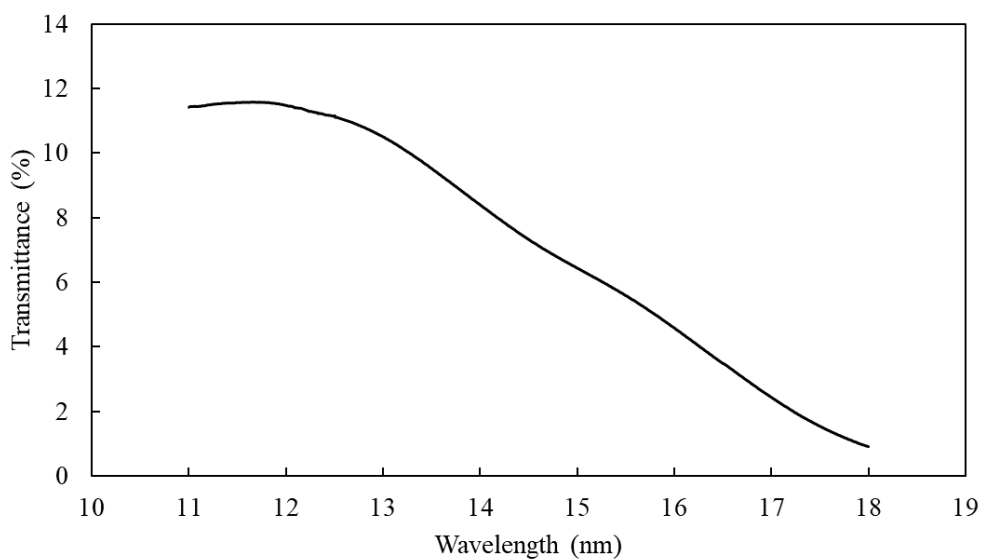


Fig. 3-3 Measured Zr filter transmittance at EUV range

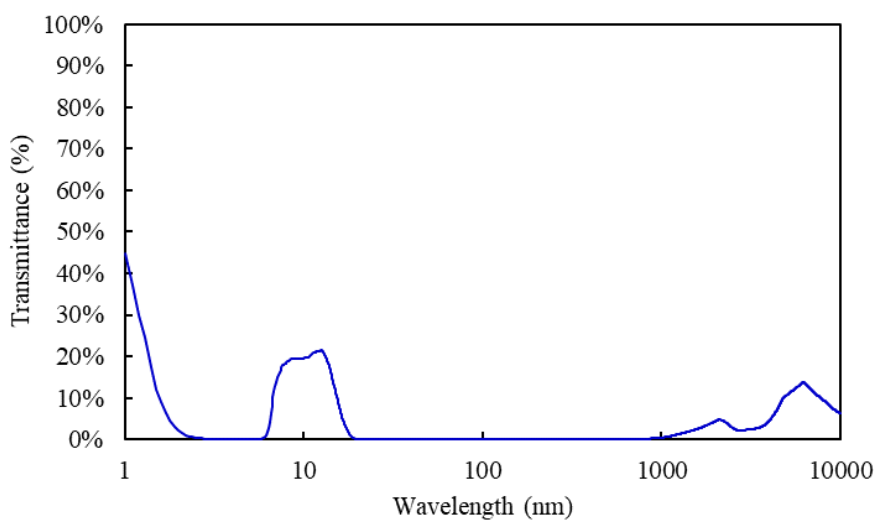


Fig. 3-4 Calculated wavelength dependence of Zr filter transmittance ( $t = 480 \text{ nm}$ ) [3-4, 5, 6]

### 3.2.3. EUV 集光スポット評価

H $\alpha$  発光の観測に先立ち、サブチャンバーでの EUV 集光スポット径を確認した。ダブルレットレンズからなる結像光学系の視野中心にシンチレーターを設置し(Fig. 3-5), EUV 光を受けたシンチレーターの発光を ICCD カメラで観察した。この評価において、Sn-LPP の EUV 発光強度は一定( $\sim 3.7 \text{ mJ}/2\pi \text{ sr}$ )とした。また、真空容器(LPP チャンバー及びサブチャンバー)内の水素圧力は  $40 \text{ Pa}$  とした。

直線導入器位置を変更したときの、EUV 集光スポットの観測結果を Fig. 3-6 及び Fig. 3-7 に示す。Fig. 3-6 は ICCD カメラで取得したシンチレーターの発光像である。代表例として、直線導入器を、直線導入器に付属する目盛の読み値で 15, 25, 35, 45 mm に設定した場合の物を示す。この 4 点の中では、直線導入器を目盛読み値で 25mm にしたときに EUV が最も集光されている事が、Fig. 3-6 から分かる。Fig. 3-7 は、シンチレーター発光像の大きさ (FWHM) を、直線導入器目盛読み値に対してプロットしたもので、この結果より、直線導入器を 20-25 mm に設定した時に最も EUV が集光されている事が分かる。H $\alpha$  発光の観測では、計測感度の向上のため、可能な限り EUV を集光する必要がある事。それゆえ、以降の実験では直線導入器の位置を 25 mm に固定して行った。その時の EUV スポット径は 0.73 mm (FWHM) である。

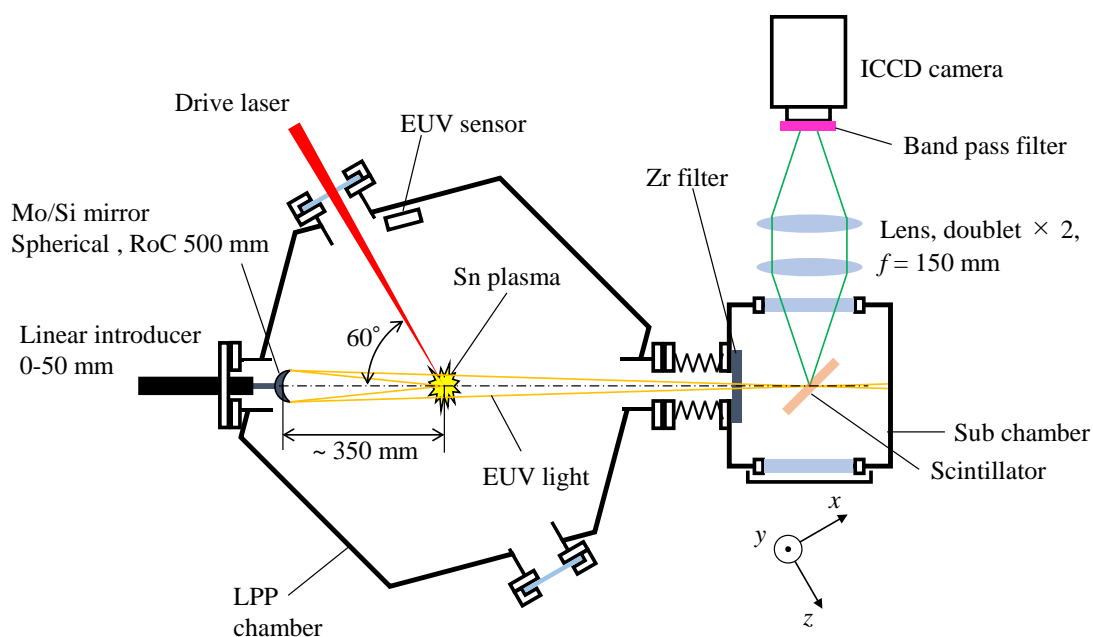


Fig. 3-5 Experimental setup for EUV spot diameter measurement.

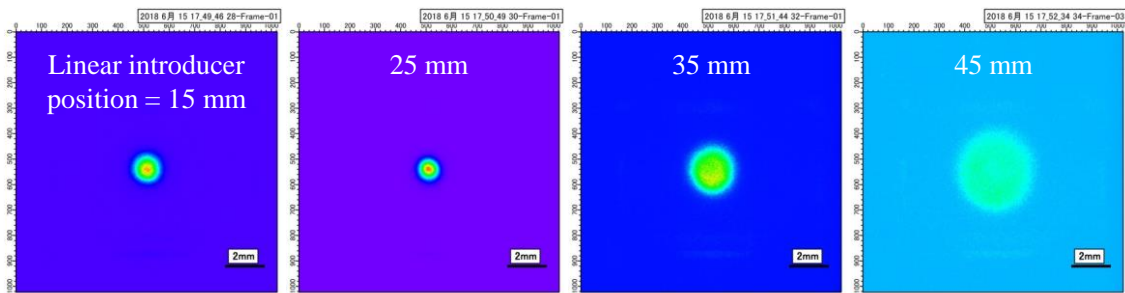


Fig. 3-6 Image of a focused EUV spot observed by scintillator fluorescence.

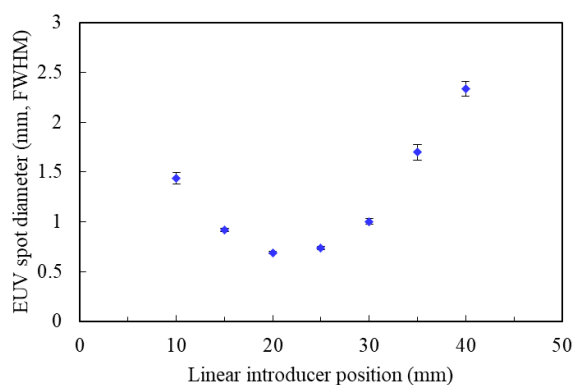


Fig. 3-7 Relationship between the EUV focusing spot diameter observed by scintillator fluorescence and the position of the linear introducer.

### 3.3. 実験結果

以下に、3.2 節の実験装置で得られた実験結果を述べる。実験結果に対する考察は次節(3.4. 考察)にて行う。

#### 3.3.1. H $\alpha$ 発光の EUV パルスエネルギー依存

Fig. 3-1 の実験装置において、Sn-LPP を生成する生成用レーザーパルスエネルギーを変更する事で、サブチャンバーに到達する EUV パルスエネルギーを 0.15-0.65  $\mu\text{J}$  の範囲で変化させて得られた、H $\alpha$  発光の EUV パルスエネルギー依存を Fig. 3-8 および Fig. 3-9 に示す。Fig. 3-8 は各 EUV パルスエネルギー条件で ICCD カメラにて得られた H $\alpha$  発光像であり、各画像のカラースケールは共通である。Fig. 3-8 の各々で、EUV 光は紙面左から右に向かって入射している。Fig. 3-8 の計測の際の ICCD カメラの設定は Table 3-1 の通りであり、ゲート時間幅 5 $\mu\text{s}$ 、ICCD gain 100 とした。また ICCD カメラ上で 200 回の信号積算を行って一つの画像(フレーム)を取得し、それをさらに 5 フレーム分積算して一つの H $\alpha$  発光像を取得している。この信号積算は H $\alpha$  発光強度が小さ

かった為に行った措置である。従って, Fig. 3-9 に示す各データ点は EUV 光 1000 shot に渡る信号積算により得られたデータとなる。Fig. 3-9 は, Fig. 3-8 の H $\alpha$  発光像を空間的に積分し得られた H $\alpha$  発光強度を, ICCD カメラの量子効率 (45%), 信号増倍率 (454.5 count/photo electron (= pe)), 画像積算枚数 (1000 枚) で除して算出した EUV 1 ショットあたりの H $\alpha$  発光光子数の EUV パルスエネルギー依存である。この空間積分の範囲(EUV 光路長)は, 次項で説明する EUV 集光点にシリコン基板を設置した場合の計測との比較を行う為, 紙面左側の奥行 8.2 mm の範囲としている (Fig. 3-8)。

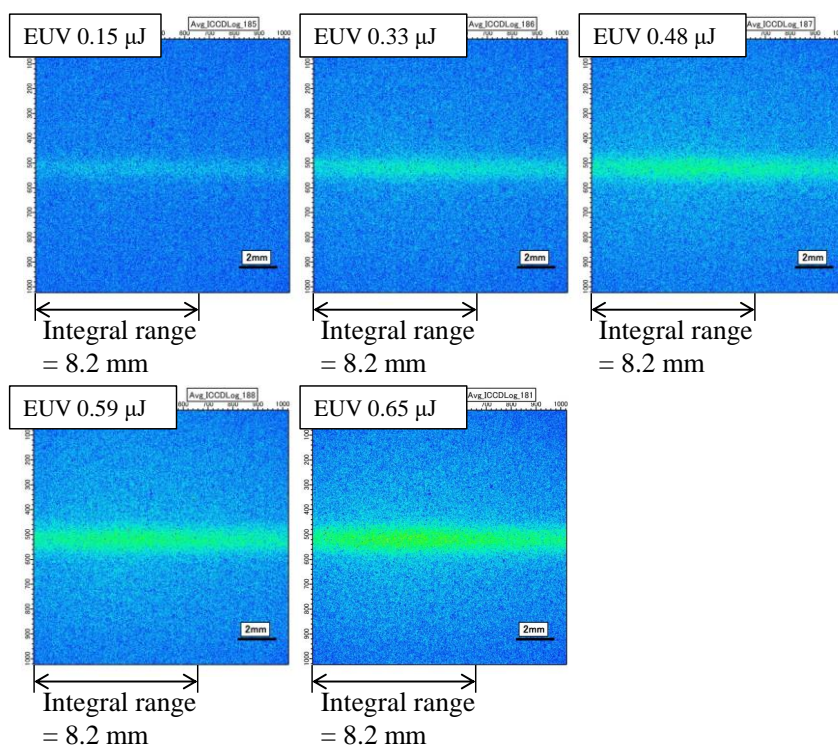


Fig. 3-8 H $\alpha$  emission images obtained by changing the EUV irradiation intensity.

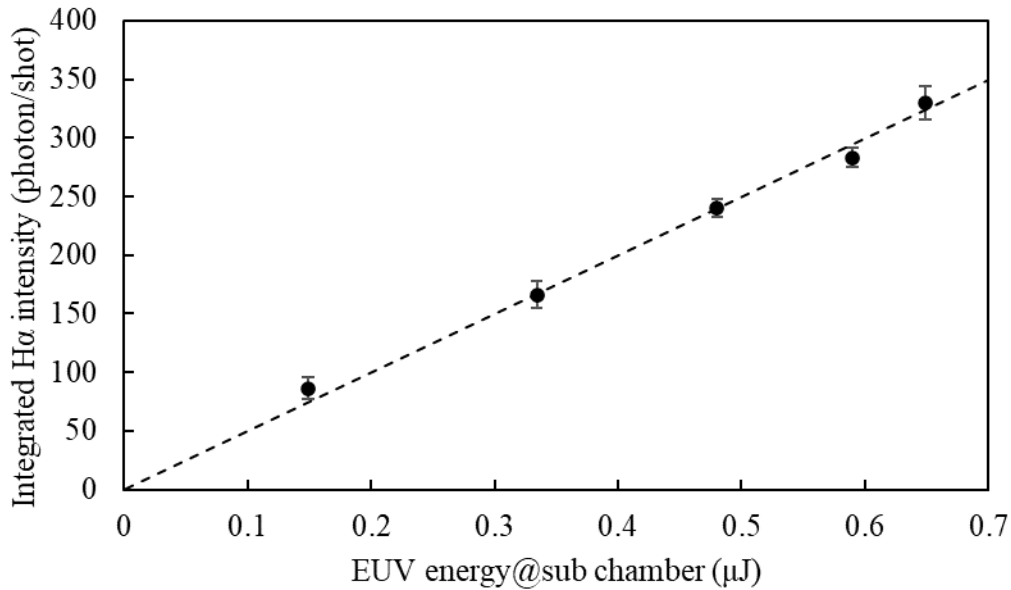


Fig. 3-9 EUV energy ( $E_{\text{EUV}}$ ) dependence of integrated H $\alpha$  emission intensity ( $I_{\text{H}\alpha}$ ). The expression of the linear fit is  $I_{\text{H}\alpha} = (498.7 \pm 21.2) E_{\text{EUV}}$ .

Table 3-1 ICCD camera parameters and settings for the measurements in Fig. 3-8 and Fig. 3-12(b).

ICCD camera parameter	Value	Unit
Quantum efficiency at $\lambda = 656 \text{ nm}$	37	%
Gate width	5000	ns
Gain	100	-
Amplification at gain = 100	454.5	count / $\text{pe}^-$
On CCD accumulation	200	shot / frame
Number of frame(s)	5	shot

### 3.3.2. EUV 集光点 に設置したシリコン基板の影響

EU V 集光点へシリコン(Si)基板を設置して行った実験について述べる. 実際の EU V 光源装置で用いられる EU V 集光鏡の反射膜には, Mo/Si 多層膜が用いられている. 保護膜を追加しない場合, その最表面となるのは Si, あるいは自然酸化により形成された SiO<sub>2</sub> である. 実際の EU V 光源装置内部(の EU V 集光鏡)を模擬する目的で, EU V 集光点 に Si 基板を設置し, H $\alpha$  発光観測を実施した. Fig. 3-10 に示すように, Si 基板 (25 mm  $\times$  25mm  $\times$  t = 0.675 mm) は EU V 集光点に, EU V 光軸に直交するように設置した. 設置状

況を表すものとして、一時的にバンドパスフィルターを取り除き、サブチャンバーの結像光学系と反対の光学窓から照明して得た Si 基板のバックライト像を Fig. 3-11(a)に示す。また、Fig. 3-10 の実験配置で(つまり Si 基板を配置した状態で)得られた H $\alpha$  発光像を Fig. 3-11(b)に示す。Fig. 3-8 と同じく EUV 光は紙面左から右に向かって入射している。またこの時、Si 基板に照射された EUV パルスエネルギーは 0.64  $\mu$ J である。

第一章で述べたように、EUV 光をよく透過する材料は存在しない。故に、Si 基板( $t = 0.675\text{mm}$ )を EUV 光は透過する事が出来ず、H $\alpha$  発光強度を得るための空間的信号積算は、Sn 基板前面(EUV 光入射側)で行う必要がある。この空間的信号積算は、Fig. 3-11(a)及び Fig. 3-11(b)に示すように Si 基板前面の 8.2mm の範囲で行った。3.3.1 の最後に述べたように、EUV 集光点に Si 基板を配置しない Fig. 3-1 の配置で取得した H $\alpha$  発光像(Fig. 3-8)から H $\alpha$  発光量を求める際も、同様の空間積分操作を行い、本項の結果と比較できるようにした。空間積分操作により Fig. 3-11(b)から得た H $\alpha$  発光量を、3.3.1 に記載の方法で EUV 1 ショットあたりの H $\alpha$  発光の光子数に換算すると、769 +/- 23 photon/shot であった。

サブチャンバーの EUV 集光点へ Si 基板を設置した場合と、Si 基板を設置しない場合の H $\alpha$  発光像の比較を Fig. 3-12 に示す。Fig. 3-12(a)-(c)のいずれも、同一のカラースケールで表示している。Fig. 3-12(a)は Fig. 3-11(b)と同一で、Fig. 3-10 の実験配置で取得した EUV 集光点に Si 基板を設置した場合の H $\alpha$  発光像である。Fig. 3-12(b)は Fig. 3-1 の実験配置で取得した EUV 集光点に Si 基板を設置しない場合の H $\alpha$  発光像である。Fig. 3-12(a)と Fig. 3-12(b)のいずれも、Zr フィルターを通過してサブチャンバーに到達した EUV パルスエネルギーは $\sim 0.65 \mu$ J となっている。そして、Fig. 3-12(c)は Fig. 3-12(a)から Fig. 3-12(b)を差し引くことで抽出した、Si 基板設置により増加した H $\alpha$  発光の空間分布である。EUV 照射点[スポット直径 0.73 mm(FWHM)]から広がるように分布している。

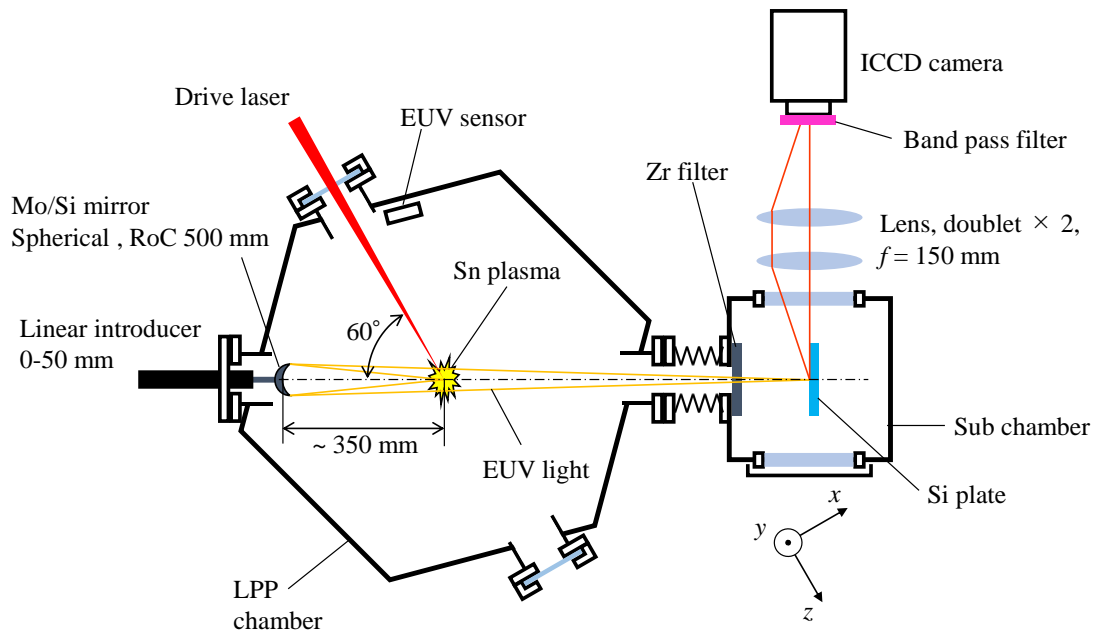


Fig. 3-10 Experimental setup of Si substrate at the EUV focal point

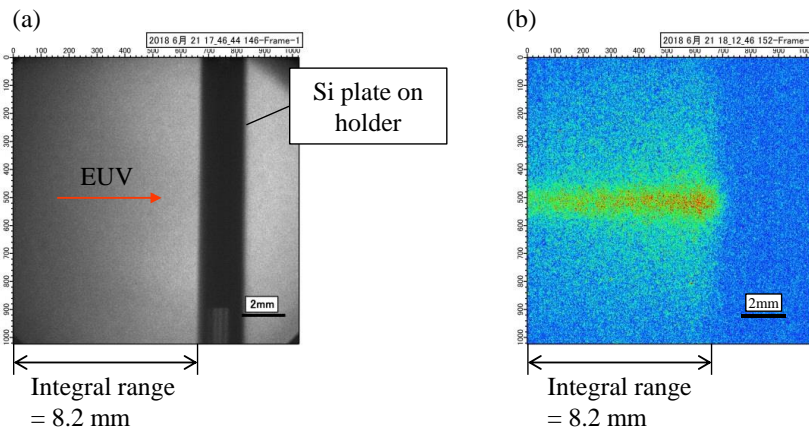


Fig. 3-11 (a) Backlight image of the Si substrate, and (b)  $H\alpha$  emission image obtained with the Si substrate in place.

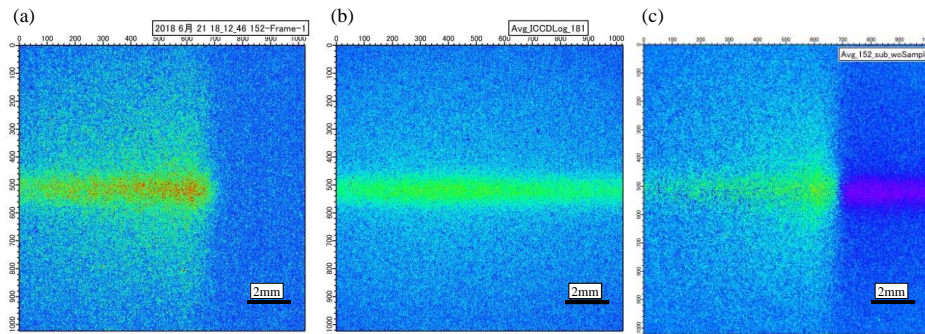


Fig. 3-12 (a) H $\alpha$  emission image obtained with the Si substrate at EUV focal point, (b) H $\alpha$  emission image obtained without the Si substrate, and (c) Difference image obtained by subtracting (b) from (a).

### 3.3.3. H $\alpha$ 発光の時間進展

H $\alpha$  発光像の時間的変化の計測結果について以下に述べる. この計測は Fig. 3-10 の実験配置, つまり, サブチャンバーの EUV 集光点に Si 基板が存在する状態で実施した.

Fig. 3-13 は ICCD カメラのゲート幅を 100 ns に短縮し, ディレイパルスジェネレータを用いて, ICCD カメラのゲートタイミングを EUV パルスに対してずらして取得した, H $\alpha$  発光像の時間進展である. この計測における時間的原点 ( $\Delta t = 0$ ) は, H $\alpha$  発光の強度が最大となる時刻とした. Fig. 3-13 の計測での ICCD カメラの設定を Table 3-2 に示す. また, この計測の際の EUV パルスエネルギーは Fig. 3-12 の場合と同じく 0.64  $\mu\text{J}$  であった. Fig. 3-14 に示すのは, Fig. 3-13 の各時刻の H $\alpha$  発光像を空間的に積分して得た, EUV 1 ショットあたりの H $\alpha$  発光光子数の時間推移である. H $\alpha$  発光量から H $\alpha$  発光光子数への換算は, 3.3.1. と同様の手順で行った. 図示するデータ点は, 5 フレームの H $\alpha$  発光像から算出した EUV 1 ショットあたりの H $\alpha$  発光光子数の平均値であり, 縦方向エラーバーはその標準偏差である. また, 横方向には計測の際の ICCD カメラのゲート幅に相当するエラーバーを付した. また,  $\Delta t = 0$  以外での EUV 1 ショットあたりの H $\alpha$  発光光子数の値が負になっているが, これは H $\alpha$  発光像のバックグラウンド処理による誤差であり, H $\alpha$  発光は無かったものと考えられる. 唯一 H $\alpha$  発光光子が観測できた  $\Delta t = 0$  における EUV 1 ショットあたりの H $\alpha$  発光光子数は, 617  $\pm$  29 photon/shot であった. さらに, Fig. 3-13 及び Fig. 3-14 から, H $\alpha$  発光が存在する時間は 100 ns 以内である事がわかる.

H $\alpha$  発光の時間推移についてより詳細に調べる為, ICCD カメラのゲート幅をさらに短縮し 10 ns として, 同様の計測を行った結果が Fig. 3-15 である. この時の計測条件を Table 3-3 に示す. ICCD カメラのゲートタイミングの原点( $\Delta t = 0$ )は Fig. 3-13 の計測と一致させた. さらに, Fig. 3-13 の結果から Fig. 3-14 を作成したのと同様の手順で Fig. 3-15 から作成した, EUV 1 ショットあたりの H $\alpha$  発光光子数の時間推移を Fig. 3-16 に示す. Fig. 3-16 に示すデータ点は, 5 フレームの H $\alpha$  発光像から算出した EUV 1 ショットあた



りの H $\alpha$  発光光子数の平均値である. エラーバーの付与は Fig. 3-14 と同様に行った. H $\alpha$  発光の時間幅を評価する為に Fig. 3-16 に対してガウス関数をフィッティングした結果, H $\alpha$  発光の時間幅  $\tau_{H\alpha}$  は  $\tau_{H\alpha} = 21 \pm 1$  ns (FMHM) と決定できた.

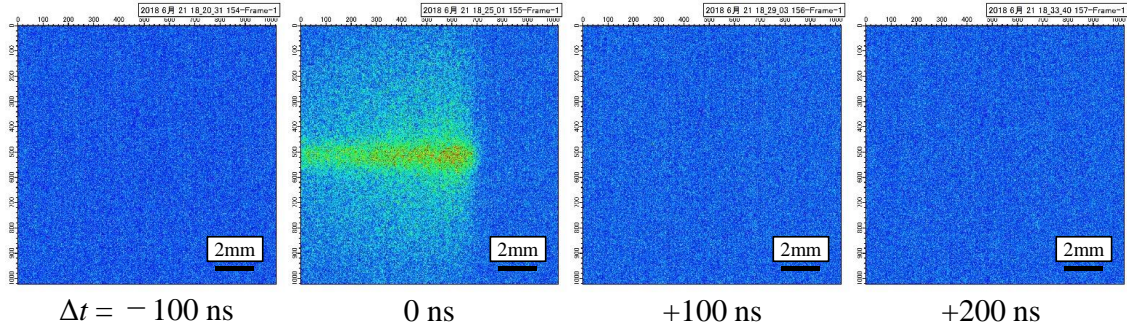


Fig. 3-13 Time evolution of H $\alpha$  emission image acquired by ICCD camera with 100ns gate width.

Table 3-2 ICCD camera parameter and setting for the measurements in Fig. 3-13.

ICCD camera parameter	Value	Unit
Quantum efficiency at $\lambda = 656$ nm	37	pe <sup>-</sup> / photon
Gate width	100	ns
Relative gate timing	-100, 0, 100, 200	ns
Gain	100	-
Amplification at gain = 100	454.5	count / pe <sup>-</sup>
On CCD accumulation	200	shot /frame
Number of frame(s)	5	shot

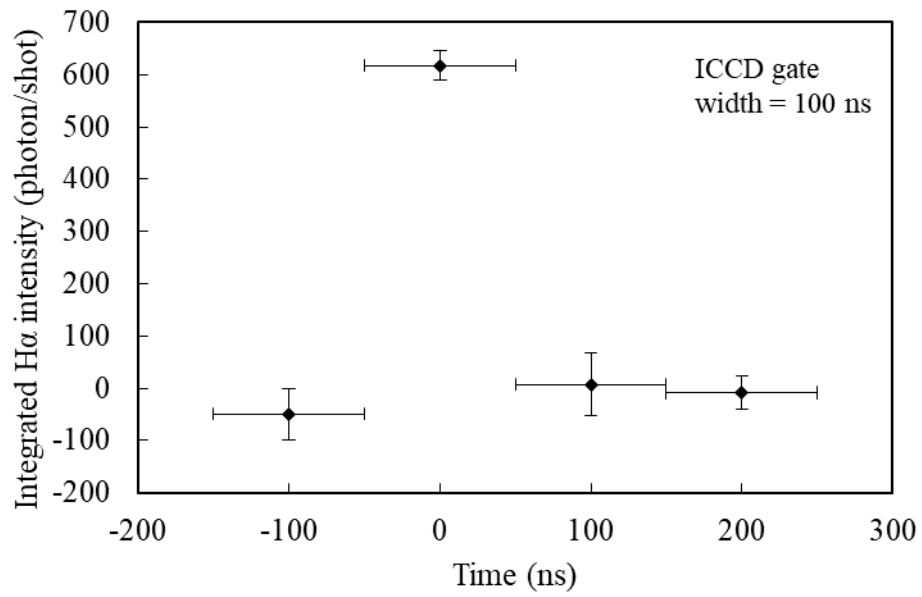


Fig. 3-14 Time evolution of the number of H $\alpha$ -emitting photons per EUV shot, obtained by spatially integrating the H $\alpha$ -emitting images at each time in Fig. 3-13.

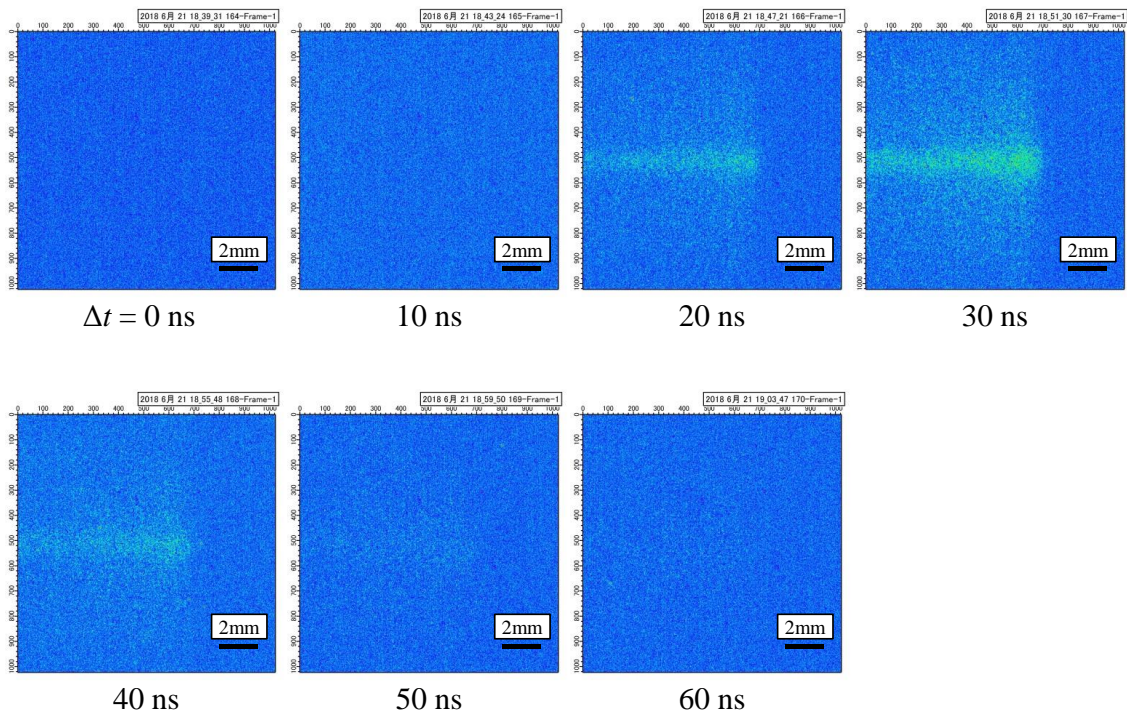


Fig. 3-15 Time evolution of H $\alpha$  emission image acquired by ICCD camera with 10ns gate width.

Table 3-3 ICCD camera parameter and setting for the measurements in Fig. 3-15.

ICCD camera parameter	Value	Unit
Quantum efficiency at $\lambda = 656$ nm	37	pe <sup>-</sup> / photon
Gate width	10	ns
Relative gate timing	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60	ns
Gain	100	-
Amplification at gain = 100	454.5	count / pe <sup>-</sup>
On CCD accumulation	200	shot / frame
Number of frame(s)	5	shot

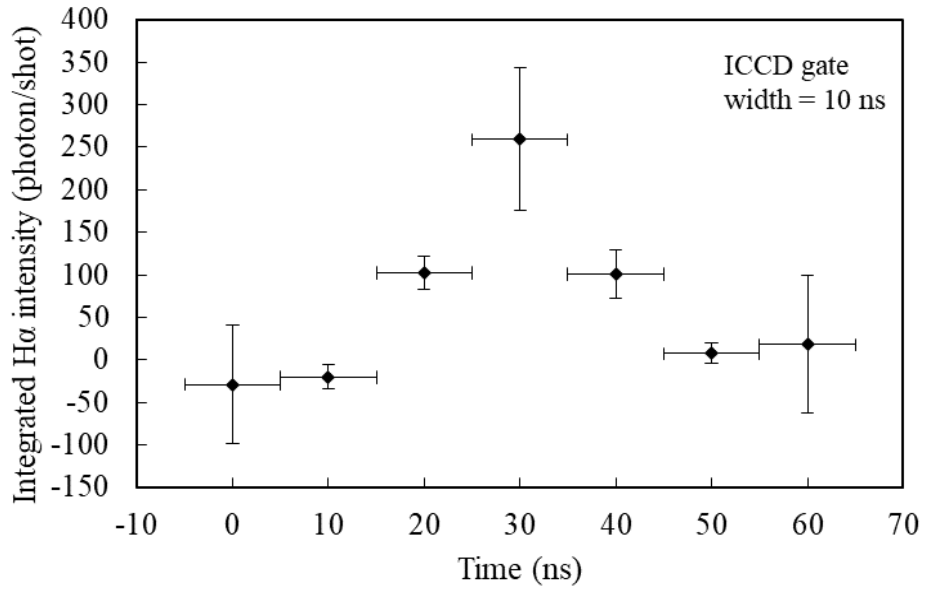


Fig. 3-16 Time evolution of the number of H $\alpha$ -emitting photons per EUV shot, obtained by spatially integrating the H $\alpha$ -emission images at each time in Fig. 3-15.

## 3.4. 考察

本節では, EUV 光誘起 H $\alpha$  発光の発生機構について前節の実験結果に基づき考察し, それを基にして LTS 計測可否を検討する.

### 3.4.1. H $\alpha$ 発光光子数の時間進展

ここでは, 3.3.3 で示した H $\alpha$  発光光子数の時間進展について, それがどのような物理的背景で説明されるかを考察する. Fig. 3-16 に示すように, EUV 光により誘起された H $\alpha$  発光の時間幅  $\tau_{\text{H}\alpha}$  は  $\tau_{\text{H}\alpha} = 21 \pm 1 \text{ ns}$  (FMHM) であった. また, Fig. 3-14 に示すように, 光検出器の ICCD カメラのゲート幅を 100ns として H $\alpha$  発光強度の大きい時間帯の発光をすべて検出するようにした時, 検出された H $\alpha$  発光光子数は  $617 \pm 29 \text{ photon/shot}$  であった. それに対して, ICCD カメラのゲート幅を  $5\mu\text{s} (= 5000 \text{ ns})$  とした時に検出された H $\alpha$  発光光子数は  $769 \pm 23 \text{ photon/shot}$  であった.  $5\mu\text{s}$  の間の H $\alpha$  発光の 80% が, わずか数 10 ns の間に放出されていると言える.

非常に短い時間に H $\alpha$  発光のほとんどが集中するような物理的機構として, EUV パルスによって主量子数 3 の励起水素原子が発生し, それが下準位へ脱励起するような過程が考えられる. この過程による放射の時間スケールは, 励起を起こす EUV 光のパルス時間幅  $\tau_{\text{EUV}}$ , 式(2-2)の励起解離反応に要する時間  $\tau_{\text{diso}}$ , 主量子数 3 の励起水素原子の寿命  $\tau_3$  の 3 つの要素によって決まる. この三つの過程は連続して起こる為, 観測される発光の時間プロファイルはそれぞれの時間プロファイルが畳み込み積分されたものになるが, LPP の EUV 光パルス波形などに見られるガウス型の時間プロファイルの畳み込み積分では, 被積分関数の時間幅の二乗和平方根の時間幅を持つ関数が得られる. 従って, 仮に励起解離反応, 励起水素原子の脱励起過程の時間プロファイルがガウス型で近似できるとすると, 観測される発光の時間幅は各過程の時間幅の二乗和平方根  $\sqrt{\tau_{\text{EUV}}^2 + \tau_{\text{diso}}^2 + \tau_3^2}$  になると考えられる.

$\tau_{\text{EUV}}$  に関しては, 3.2.1. に記したように  $\tau_{\text{EUV}} = 15 \text{ ns}$  (FWHM) である.  $\tau_3$  は主量子数 3 の水素原子の全自然放出係数  $A_3$  の逆数 ( $1/A_3$ ) で表される. 水素原子の自然放出係数については Ref[3-7] にまとまっており, 主量子数 3 から 2 への遷移の自然放出係数  $A_{32}$  が  $A_{32} = 4.41 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , 主量子数 3 から 1 への遷移の自然放出係数  $A_{31}$  が  $A_{31} = 5.575 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,  $A_{32}$  と  $A_{31}$  の和である  $A_3$  は  $A_3 = 9.985 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  である. 従って  $\tau_3 = 1/A_3 \sim 10 \text{ ns}$  となる.

また, 励起解離反応に要する時間  $\tau_{\text{diso}}$  は光子吸収による励起に要する時間と, 励起状態から解離するまでの時間により決まる. 前者は, 電子エネルギー状態の変化に要する時間であり, 今考えるナノ秒の時間スケールでは瞬時に完了すると考えてよい. 後者については, 水素分子の原子間距離とポテンシャルの関係を表すポテンシャル曲線から推測すると 1 ns 程度の時間スケールだと考えられる. Ref[3-8] にまとめられた水素分子 ( $\text{H}_2$ ) 及び水素分子イオン ( $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_2^-$ ) のポテンシャル曲線によれば,  $\text{H}_2^+$  はポテンシャル極小

距離を持つ状態と、原子間距離が近いほどポテンシャルが高い不安定な状態(斥力ポテンシャル)を持つ。EUV 光子の吸収による基底状態の  $H_2$  から  $H_2^+$ への励起では、光子エネルギーが高いので後者の斥力ポテンシャルに乗る事が考えられる。この時、 $H_2^+$ は斥力ポテンシャルに従って互いに離れる方向に加速され、自発的に解離するが、その際に、水素原子  $H$ 、水素イオン  $H^+$ はそれぞれ数 eV オーダーのフランク・コンドンエネルギーを得る[3-9]。このエネルギーから  $H, H^+$ の速度を求めると  $10^4$  m/s のオーダーとなるので、分子イオンの解離が完了するまでに高々 1 ns 程度しか要しないと考えられる。故に、励起時間と解離時間を合計した  $\tau_{\text{diso}}$  は  $\tau_{\text{diso}} \leq 1$  ns とする。

以上のように、EUV パルスによって主量子数 3 の励起水素原子が発生し、それが下準位へ脱励起する過程による  $H\alpha$  放射の時間幅は、 $\sqrt{\tau_{\text{EUV}}^2 + \tau_{\text{diso}}^2 + \tau_3^2} \sim 18$  ns となる。観測された  $H\alpha$  発光の時間幅と比較するには、上記に加えて、観測系の時間幅  $\tau_{\text{ob}}$  も考慮に入れる必要がある。ICCD カメラのゲート幅 10 ns を上記の 3 つの物理的過程の時間幅に加えると、観測される  $H\alpha$  発光の時間幅は  $\sqrt{\tau_{\text{EUV}}^2 + \tau_{\text{diso}}^2 + \tau_3^2 + \tau_{\text{ob}}^2} \sim 21$  ns となり、観測された  $H\alpha$  発光の時間スケール  $\tau_{H\alpha}$  と一致する。このことから、観測された  $H\alpha$  発光のほとんどが EUV 光パルスにより直接励起された水素原子によるものだと考えるのが妥当である。この結果から類推すると、Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの形成過程も同様に EUV 光パルス程度の時間スケールで進行していると考えられ、LTS 計測も同様に Sn-LPP 生成に近い時刻で行うべき事が理解できる。

### 3.4.2. $H\alpha$ 発光光子数と EUV パルスエネルギーの関係

前項で、観測された  $H\alpha$  発光のほとんどが EUV 光により直接励起された水素原子のものだとする考察を示した。それが、3.3.1 で示した  $H\alpha$  発光強度と EUV パルスエネルギーの関係からも妥当と言えるかという観点で、以下に検討する。

水素分子( $H_2$ )が EUV 光(13.5 nm, 92 eV)を吸収して起こる反応は式(2-1)~式(2-3)の 3 通りある。その中で、励起水素原子が発生しうる過程は式(2-2)であり、その断面積  $\sigma_{(2-2)}$  は  $1.0 \times 10^{-24}$  m<sup>2</sup> である[2-3]。ここで、EUV パルスが通過する領域から発せられる  $H\alpha$  発光を受光立体角  $d\Omega$  の受光系で観測した時に観測される EUV 1 ショットあたりの  $H\alpha$  発光光子数の最大値  $I_{H\alpha \text{ max}}$  を考える。

光吸収過程により発生する水素原子の励起状態の分岐比、及び励起水素原子の  $n = 3 \rightarrow 2$  の遷移の発生確率を考慮すると、 $I_{H\alpha \text{ max}}$  は次式の形で与えられる。

$$I_{H\alpha \text{ max}} = \frac{d\Omega}{4\pi} n_a \sigma_{(2-2)} L \eta_{t(3 \rightarrow 2)} \eta_g \times p_{\text{EUV}} \quad (3-1)$$

ここで、 $n_a$  は水素分子の数密度(m<sup>-3</sup>)、 $p_{\text{EUV}}$  は EUV 光子数、 $L$  は観測する EUV 通過領域の長さ(m)、 $\eta_{t(3 \rightarrow 2)}$  は励起状態水素原子( $n = 3$ )の  $n = 3 \rightarrow 2$  の遷移の発生確率で、無放

射遷移を無視して光学遷移(Balmer- $\alpha$ を放射する $n = 3 \rightarrow 2$ の遷移と Lyman- $\beta$ を放射する $n = 3 \rightarrow 1$ の遷移)しか起こらないとすると、その値は放射遷移の分岐比となり、 $\eta_t(3 \rightarrow 2) = A_{32}/A_3 = 44.2\%$ である。 $\eta_g$ は式(2-2)の反応により発生する水素原子が $n = 3$ の励起状態である確率、 $p_{EUV}$ は EUV 光子数であり、EUV 光が 13.5 nm (92 eV)の単色光と考えると、EUV パルスエネルギー $E_{EUV}$  ( $\mu\text{J}$ )により $p_{EUV} = E_{EUV}/(1.5 \times 10^{-11})$ と表される。

今考える、水素分子の光子吸収で発生する水素原子の、各励起状態( $n = 2, 3, \dots$ )の生成断面積について具体的な値は明らかとなっていない。ただし、電子衝突過程での励起水素原子生成について、電子エネルギー 50-6000 eV の範囲で調査した Ref[3-10]があり、50 eV の電子による水素分子の電離で発生する励起水素原子の発生断面積について報告されている。Ref[3-10]では、 $n = 2$  の励起状態水素原子の生成断面積がおよそ  $2 \times 10^{-21} \text{ m}^2$  であるのに対し、 $n = 3$  の生成断面積は  $1 \times 10^{-22} \text{ m}^2$  のオーダーだと推定されると報告している。加えて、より高次の励起状態( $n \geq 4$ )では断面積がさらに低下する事も示されている。これに倣い、EUV 光子吸収過程で発生する水素原子の 5%程度が $n = 3$ の励起状態にあると仮定する ( $\eta_g = 0.05$ )。

また、3.2.節の実験装置の構成から、 $n_a = 1.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 、 $d\Omega = 7.4 \times 10^{-2} \text{ sr}$ が与えられ、Fig. 3-11 から  $L = 8.2 \times 10^{-3} \text{ m}$  が与えられる。これにより、 $I_{H\alpha \text{ max}}$ の値は次のようになる。

$$I_{H\alpha \text{ max}} = 710.9 \times E_{EUV} \quad (3-2)$$

以上の考察では、 $n = 3$  の励起水素原子がすべて光学遷移して崩壊し放射を行う事を前提としている。しかし実際には、周辺に多数( $1 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ )存在する水素分子や光電離で発生した電子との衝突により、励起水素原子が内部エネルギーを失う無放射遷移をする可能性があり、 $\eta_t(3 \rightarrow 2)$ は 44.2%よりも低くなる。故に、式(3-2)は観測される  $H\alpha$  光子数の最大値を与える。

実際に観測された  $H\alpha$  光子数 $I_{H\alpha}$ と $E_{EUV}$  ( $\mu\text{J}$ )の関係は、Fig. 3-9 より次のようであった。

$$I_{H\alpha} = (498.7 \pm 21.2) \times E_{EUV} \quad (3-3)$$

以上の通り、実際に観測された $I_{H\alpha}$ は最大値として見積もった $I_{H\alpha \text{ max}}$ よりも若干小さい程度である。従って、観測された  $H\alpha$  発光は、式(2-2)の反応を通じて、EUV 光により直接励起されて発生した励起水素原子のものだと考えて矛盾が無い。

### 3.4.3. LTS 計測の可否

前 2 項の通り、実験で観測された  $H\alpha$  発光は EUV 光による直接励起で起こったものだと考えて矛盾がない。この事から、Sn-LPP の EUV 放射により発生する水素プラズマ

も同様に水素分子の光電離によって形成されるものだと仮定して、LTS 計測の可否、あるいは、LTS 計測を可能とする実験条件について検討する。

まず、水素分子の光電離には、第 2 章の式(2-1)から式(2-3)の 3 つの過程がある。電離を引き起こす光子の波長を 13.5 nm とする時、光電離の全断面積  $\sigma$  は  $\sigma = 6.0 \times 10^{-24} \text{ m}^2$  である。

水素ガスへの EUV 光の照射方法について考えると、本章の実験のように狭帯域 EUV 集光鏡[反射波長域 13.5 nm +/- 2%(FWHM)]を用いて EUV 光を集光照射する方法と、EUV 集光鏡を用いず、単に Sn-LPP から放射状に出る EUV 光を用いる方法の 2 つが考えられる。前者は EUV 光束を細く絞る事で照射強度を上げられる利点がある。しかし、EUV 集光鏡の反射波長域が狭い為、EUV 領域で数 nm の拡がりを持つ LPP の放射スペクトル[2-5]を有効に利用できない。また、EUV 光源内部の EUV 集光鏡が曝される水素プラズマを調査するという目的に、波長を制限する事は合致しない。そこで、以降の検討では EUV 集光鏡を用いない後者の構成を前提とする。後者の場合、水素雰囲気中で生成した Sn-LPP 周辺に発生する水素プラズマの計測を行う事になる。この水素プラズマの電子密度  $n_e$  は、次式で表される。

$$n_e = \frac{\sigma n_{\text{H}_2} E_{\text{EUV}@2\pi}}{2\pi r^2 E_{ph}} \quad (3-4)$$

ここで、 $\sigma$  は本項で示した  $\text{H}_2$  の光電離全断面積、 $n_{\text{H}_2}$  は  $\text{H}_2$  の数密度、 $E_{\text{EUV}@2\pi}$  は LPP から半球( $2\pi \text{ sr}$ )に放出される EUV 光のエネルギー、 $r$  は LTS 計測を行う位置の Sn-LPP からの距離、 $E_{ph}$  は EUV 光の 1 光子のエネルギーである。故に、式(3-4)は EUV 放射輝度と  $\text{H}_2$  の電離断面積を使って単位体積当たりの電離回数を見積もるものとなっている。EUV 光の放射スペクトル全体を利用するので、右辺は波長で積分しなければならないが、ここでは簡便に見積もりを行う為、 $E_{\text{EUV}@2\pi}$  は 10-20 nm の波長範囲での積分値とし、 $E_{ph}$  は 92 eV とする。

ここで、Ref[2-5]を参考にすると、LPP 生成用レーザーのパルスエネルギー  $E_L$  から、EUV 波長帯(10-20 nm)の放射( $E_{\text{EUV}@2\pi}$ )への変換効率は ~ 30% である。従って、式(3-4)は次のように変形できる。

$$n_e = \frac{\sigma n_{\text{H}_2}}{2\pi r^2 E_{ph}} \times 0.3 E_L \quad (3-5)$$

式(3-5)の  $n_{\text{H}_2}$ ,  $r$  に現実的な値を与えた場合に想定される  $n_e$  を計算し、Fig. 3-17 に示す。  $E_L$  に関して、LPP 生成用レーザーとしてパルスエネルギー 200 mJ 程度の Nd:YAG レーザーが利用できる為  $E_L = 0.2 \text{ J}$  とした。Fig. 3-17 から、LTS 計測が可能な電子密度

$(n_e \sim 10^{16} \text{ m}^{-3})$  [1-46] の Sn-LPP 発光誘起水素プラズマが、現実的な実験装置で発生可能であるとわかる。

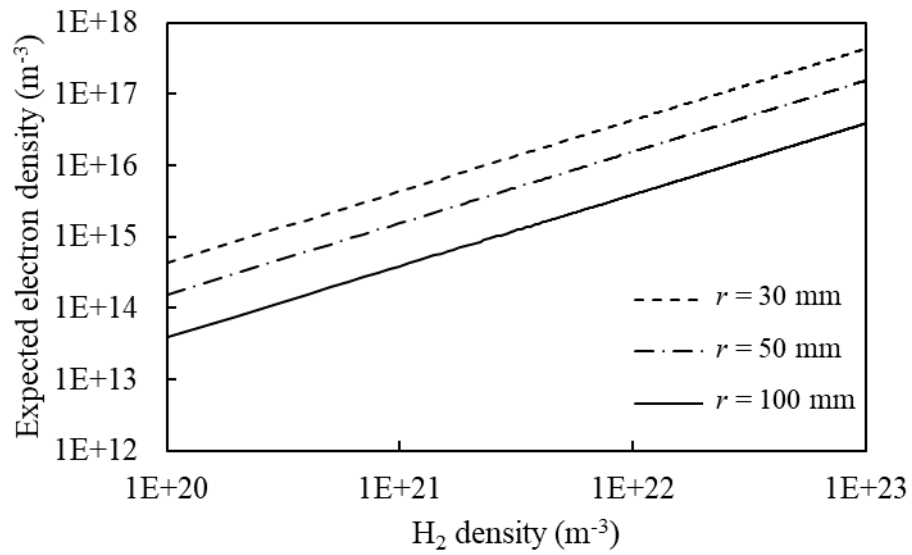


Fig. 3-17 Expected electron density of EUV induced hydrogen plasma for given values of  $r$  and  $n_a$  when  $E_L = 0.2 \text{ J}$ .



### 3.5. 本章のまとめ

本章では, EUV 光誘起 H $\alpha$  発光計測実験の結果を述べた. 時間進展と発光強度に関して考察した結果, 実験で得られた H $\alpha$  発光は EUV 光により直接励起されて発生した励起水素原子のものと考えると矛盾が無い. 従って, 水素ガスへの EUV 光照射では, 第 2 章で概説した光電離反応(式(2-1)~ 式(2-3))が起き, 水素プラズマが誘起されていると考えるのが妥当である. この結果を元に, 光電離過程によって発生する水素プラズマの電子密度を見積もり, 現実的な実験系で LTS 計測が可能だと結論づけた. また, H $\alpha$  発光の時間進展からは, 光電離プラズマの形成過程も同様に EUV パルス程度の時間スケールで進行していると考えられ, LTS 計測も同様に EUV 光照射から数 10 ns の時刻で行うべき事が理解できた.

## 参考文献

- [3-1] C. Laubis, A. Barboutis, M. Biel, C. Buchholz, B. Dubrau, A. Fischer, A. Hesse, J. Puls, C. Stadelhoff, V. Soltwisch and F. Scholze, *Proc. SPIE* **8679**, 867921 (2013).
- [3-2] A. Gottwald, R. Klein, R. Müller, M. Richter, F. Scholze, R. Thornagel and G. Ulm, *Metrologia* **49**, S146 – S151 (2012).
- [3-3] J. Tümmeler, H. Blume, G. Brandt, J. Eden, B. Meyer, H. Scherr, F. Scholz, F. Scholze, G. Ulm, *Proc. SPIE* **5037**, p265 – p273 (2003).
- [3-4] D. L. Windt, W. C. Cash, M. Scott, P. Arendt, B. Newnam, R. F. Fisher, A. B. Swartzlander, *Appl. Opt.* **27**, 246 (1988).
- [3-5] K. J. Palm, J. B. Murray, T. C. Narayan, J. N. Munday, *ACS Photonics* **5**, 4677-4686 (2018).
- [3-6] M. R. Querry, “Optical constants of minerals and other materials from the millimeter to the ultraviolet”, Contractor Report CRDEC-CR-88009 (1987).
- [3-7] W. L. Wiese, M. W. Smith, and B. M. Glennon, "Atomic Transition Probabilities. Elements Hydrogen through Neon", NSRDS-NBS 4, 153p (1966).
- [3-8] T. E. Sharp, *AT. Data Nucl. Data Tables* **2**, 119 (1972).
- [3-9] 菅井秀郎, プラズマエレクトロニクス (オーム社, 東京, 2000).
- [3-10] D. A. Vroom, and F. J. de Heer, *J. Chem. Phys.* **50**, 580 (1969).

## 第4章. レーザー生成スズプラズマ発光誘起水素プラズマの

### LTS 計測

#### 4.1. はじめに

本章では、レーザー生成スズプラズマ(Sn-LPP)発光誘起水素プラズマを対象に実施した LTS 計測について述べる。まず実験装置について述べ、その実験装置で得られた実験結果を述べる。実験では Sn-LPP 発光に誘起された水素プラズマの、電子密度( $n_e$ )、電子温度( $T_e$ )の時空間分布の水素ガス圧力に対する依存性を明らかにした。この実験結果に対して考察し、得られた  $n_e$ ,  $T_e$ の時空間分布は妥当であるとの結論を得た。また、この実験結果から、EUV 光源装置の諸元を元に、EUV 光源装置内で発生する水素プラズマの働きについて検討し、反応性イオンエッチングによる Sn デブリ除去が期待できる事を示した。以下に詳細を記す。また、本章はその大部分を[4-1]にて公開済みである。

#### 4.2. 実験装置

本節では、EUV 光源として用いた Sn-LPP の生成装置、及び、LTS 計測系について説明する。

##### 4.2.1. Sn-LPP 生成機構

Fig. 4-1(a)に Sn-LPP 生成機構の概略を示す。Sn-LPP は真空容器内の板状の固体 Sn ターゲットにレーザー照射する事で生成した。また、座標系は固体 Sn ターゲットの法線方向を  $x$ 、重力上方向を  $z$  とする右手系とし、 $x$  の原点( $x=0$ )は固体 Sn ターゲットの表面とした。この真空容器は一旦  $10^{-2}$  Pa 以下に減圧した後、水素ガス 50 sccm (standard cubic cm per minutes)を導入し、排気経路のコンダクタンスを調整して圧力 ( $P_{H_2}$ ) 50-400 Pa に調整した。Sn-LPP の生成用レーザーとして、Nd: YAG レーザー基本波 (Continuum, Surelite-II, 波長 1064 nm, パルスエネルギー 200 mJ, パルス幅 11.8 ns (FWHM), 繰り返し周波数 10 Hz)を用いた。レーザーの Sn ターゲット表面での集光径は直径 1 mm であり、その照射強度は  $2.2 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup>であった。固体 Sn ターゲット (50 mm × 50 mm × 厚さ 1 mm)は、高精度ステージに取り付け、レーザー照射中  $y$  及び  $z$  方向に一定の速度 (0.5 m/s)で移動させた。この Sn-LPP 生成装置で生成した Sn-LPP の EUV 放射強度は、PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt)で較正された波長純化フィルター、狭帯域 EUV 多層膜鏡、光検出器から構成された EUV 光強度検出器によって計測され、レーザーパルスから in-band EUV (波長範囲 13.5 nm +/- 1%)の変換効率は 2%/2 $\pi$  sr であった。Fig. 4-1(b)は、Fig. 4-1(a)にて真空容器内に示した Sn-LPP 放射光の立体角制限用のボックス

(立体角制限ボックス) の寸法などの詳細を表す. 立体角制限ボックスは, Sn-LPP の放射光を LTS 計測位置に制限し, 計測の S/N 比を改善する為に設置されたものであり, その効果は 4.4.4. に詳述する. Fig. 4-1(c)は真空容器及び LTS 計測系の配置を示す側面図である. Fig. 4-1(d)は LTS 信号の分光計測に用いた分光器の概要を示しており, その説明は次項 4.2.2. に記す.

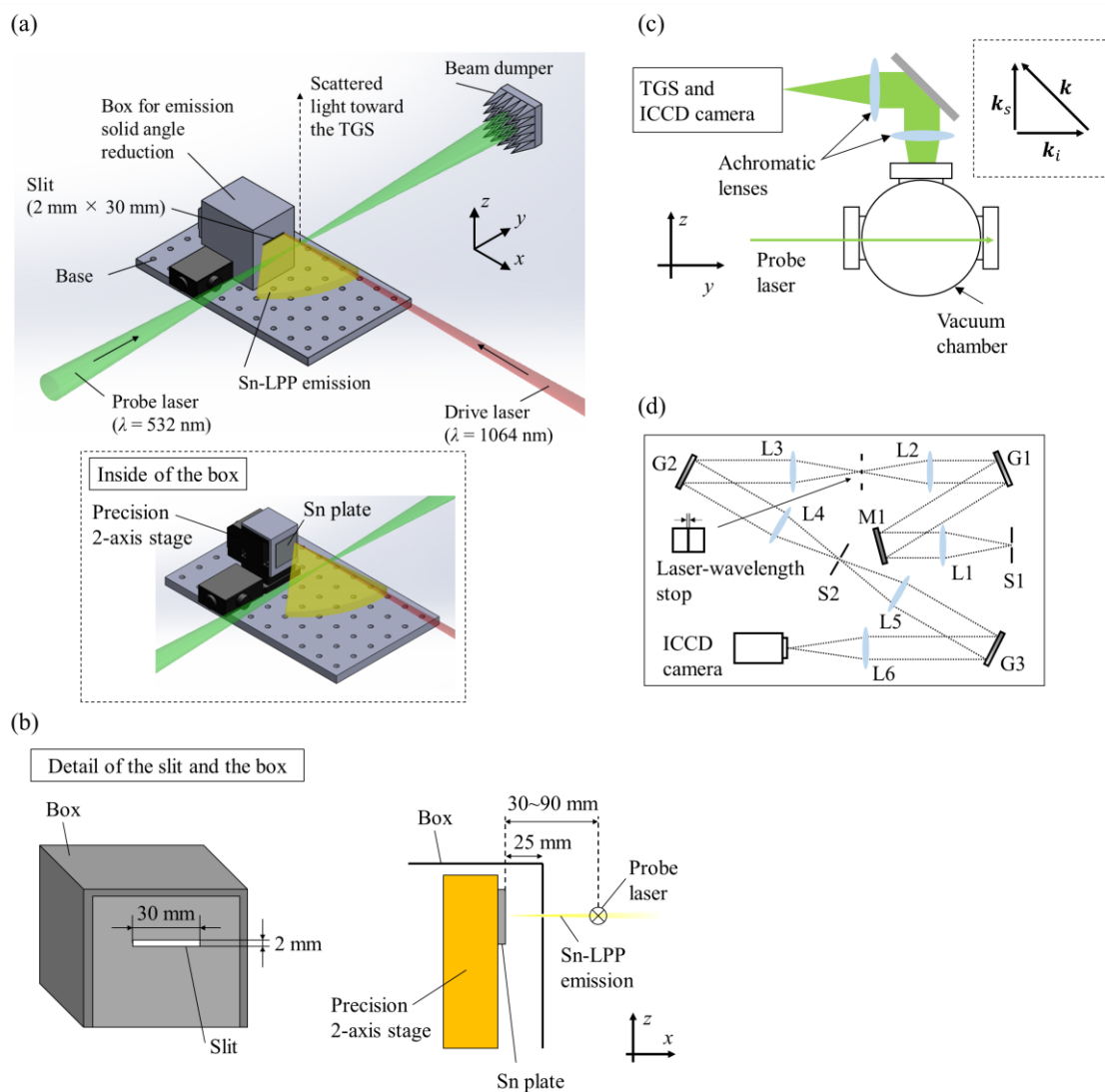


Fig. 4-1 (a) Configuration of Sn-LPP generation system (b) Details of box and slit for broad Sn-LPP emission reduction. (c) LTS system and relationships among  $k_i$ ,  $k_s$ , and  $k$  directions. (d) Optical setup of TGS [4-1].

#### 4.2.2. LTS 計測システム

LTS 計測用レーザーとして, LPP 生成用レーザーと別の Nd:YAG レーザー第二高調波

(Continuum, Surelite- II, 波長 532 nm ( $= \lambda_0$ ), パルスエネルギー 300 mJ, パルス幅 8 ns (FWHM), 繰り返し周波数 10 Hz)を使用した. レーザービームは二枚のシリンドリカルレンズによって集光され, LTS 計測位置において  $z$  及び  $x$  方向にそれぞれ 5 mm, 0.2 mm となるように整形された. これにより, LTS 計測位置における照射強度は  $3.8 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup> となり, 計測の  $x$  方向空間分解能は 0.2 mm となった.  $n_e$  及び  $T_e$  の空間分布を得る為に計測用レーザーと固体 Sn ターゲットの相対位置を変更する際は, 固体スズターゲット, 立体角制限ボックス, 生成用レーザーを  $x$  方向に移動させた. Sn-LPP 生成用レーザーと LTS 計測用レーザーの照射タイミングはディレイパルスジェネレーター (Stanford Research Systems, DG-645)により同期し, 生成用レーザーの照射強度のピークを 0 ns ( $t = 0$ )とした.

LTS 信号は計測用レーザーの入射軸に対して 90 度の角度でレンズにより捕集し, 反射光学系で伝搬した後, 三回折格子分光器 (Triple Grating Spectrometer: TGS)の入り口スリット上に結像した. Fig. 4-1(d)に示すように, TGS は 6 枚のアクロマートレンズ (L1 ~ L5,  $f = 220$  mm; L6,  $f = 250$  mm), ミラー(M1), 3 枚の回折格子 (G1-G3, 刻線本数 2400 本/mm), 入口スリット (S1, 幅 0.2 mm), 中間スリット (S2, 幅 0.2 mm), 迷光を阻止する逆スリット (幅 0.5 mm) から構成される. 逆スリットは Thomson 散乱と同軸で伝搬する計測用レーザーの Rayleigh 散乱, 器壁散乱光を阻止する機能を持ち, 本研究では”レーザー波長ストップ”と呼ぶ. 分光された LTS 信号の検出には Intensified CCD (ICCD)カメラ (Princeton Instruments, PI-MAX4,  $\lambda_0$  における量子効率 45%, 1024 × 1024 画素, 画素サイズ 13  $\mu$ m × 13  $\mu$ m, ゲート時間幅 5 ns, 光子増倍率 320 count/photon @ Gain = 80)を用いた. レイリー散乱・トムソン散乱の強度と検出信号強度の線形性を保つ為, すべての計測で, ICCD カメラの Gain は 80 に固定した. TGS の性能として, 波長分解能 0.2 nm (FWHM), 有効な迷光除去波長範囲  $\lambda_0 \pm 0.3$  nm を確認している. 計測の時間分解能は 5 ns であり, これは ICCD カメラのゲート幅によって決定されている. また, S/N 比を改善する為, 計測用レーザーの進行方向 (Fig. 4-1 の  $y$  方向)に相当する方向に, ICCD カメラ受光面上で 5.2 mm に渡って LTS 信号を積分し, さらに, 計測用レーザー 1000 ショットに渡る信号積算を行った.

Fig. 4-2 に, この LTS 計測系で取得した 2 次元 LTS 信号の例を示す. この LTS 信号は  $x = 50$  mm, 水素圧力 200 Pa の条件で,  $t = 20$  ns の時刻で取得したものである. 図の水平方向は散乱光の波長に対応し, 垂直方向は生成用レーザーの進行方向の空間位置に対応する. レーザー波長ストップによって計測用レーザー波長付近の波長領域が阻止されまた, 波長方向に分散した LTS 信号が観測されている. 上述の空間方向の積分は図示した ICCD カメラ受光面上の 5.2 mm の範囲で行った. また, この計測は前項(4.2.1.)で言及した立体角制限ボックスを使用して行われている.

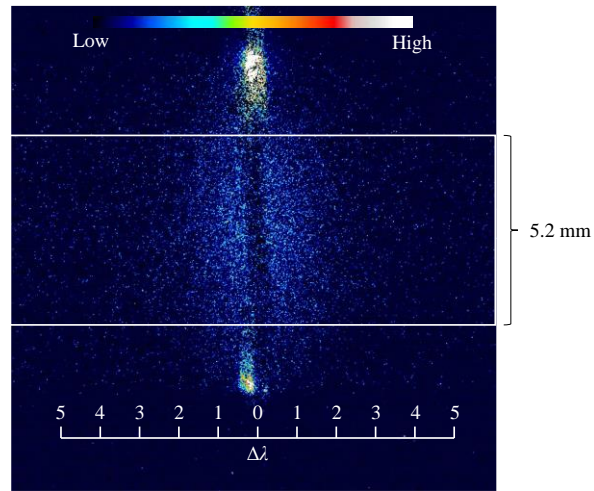


Fig. 4-2 2-dimensional spectrum measured at  $x = 50$  mm,  $t = 20$  ns, and a hydrogen pressure of 200 Pa.

## 4.3. 実験結果

### 4.3.1. LTS 計測の S/N 比改善

まず、立体角制限ボックスによる S/N 比改善の結果を示す。最初に Sn-LPP 発光に誘起された水素プラズマの LTS 計測を試みた際、固体 Sn ターゲットの表面に発生した高温高密度の Sn-LPP ( $n_e \sim 10^{25} \text{ m}^{-3}$ , 平均イオン価数  $\bar{Z} \sim 10$ ) [2-1, 2]が発する制動放射光が存在する為、非常に弱い LTS 信号が埋もれてしまう事がわかった。Fig. 4-3(a)-Fig. 4-3(c)に、Sn-LPP の放射光と LTS 信号の関係を示す。Fig. 4-3(a)は計測用レーザー入射が無い状態で Sn-LPP を発生させた場合に、TGS により観測したスペクトルであり、Sn-LPP の放射光のみが含まれている。 $-0.5 \text{ nm} < \Delta\lambda < 0.5 \text{ nm}$  の波長範囲は、レーザー波長ストップにより遮蔽されている。Fig. 4-3(b)は計測用レーザーを入射して観測したスペクトルであり、Sn-LPP の放射光と LTS 信号の両方を含んでいる。LTS 信号は Fig. 4-3(b)のスペクトルから Fig. 4-3(a)のスペクトルを差し引くことで得ることができ、その差し引きの結果を Fig. 4-3(c)に示す。LTS 信号に比して Sn-LPP 放射光が非常に強い為、Fig. 4-3(c)の LTS スペクトルは著しく大きな統計的エラーを内包する。故に、Fig. 4-3(c)のスペクトルから  $n_e$  及び  $T_e$  を正確に決定する事は困難である。

S/N 比を改善する為、Sn-LPP 放射光が到達する範囲を LTS 計測位置に制限する立体角制限ボックス[Fig. 4-1(b)]を Sn-LPP を囲うように配置した。その状態で、再度、Sn-LPP 放射光のスペクトル[Fig. 4-3(d)], 及び、Sn-LPP 放射光と LTS 信号の両方を含むスペクトル[Fig. 4-3(e)]を計測した。図に示すように Sn-LPP 放射光の信号強度は低下し、2つのスペクトルの差し引きから、はっきりとした LTS 信号[Fig. 4-3(f)]が得られた。これ以降の LTS 計測は、立体角制限ボックスを設置した状態で行った。

Fig. 4-3(f)の LTS 信号のスペクトルを、横軸を  $(\Delta\lambda)^2$  とし、片対数スケールで改めてプロットしたものを Fig. 4-4 に示す。 $(\Delta\lambda)^2$  は電子の運動エネルギーに比例する。図には LTS スペクトルが  $0.5 \text{ nm}^2 < (\Delta\lambda)^2 < 2 \text{ nm}^2$  の範囲で直線になっている事が示されている。従って、この波長範囲が対応するエネルギー範囲では、電子エネルギー分布関数が Maxwellian になっていると言える。このスペクトルに対して Gaussian フィッティングを行うと、 $T_e$  は 0.8 eV と決定できる。 $n_e$  については、Gaussian 曲線を積分して求めた LTS スペクトルの信号強度から、 $6.0 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  と決定できる。

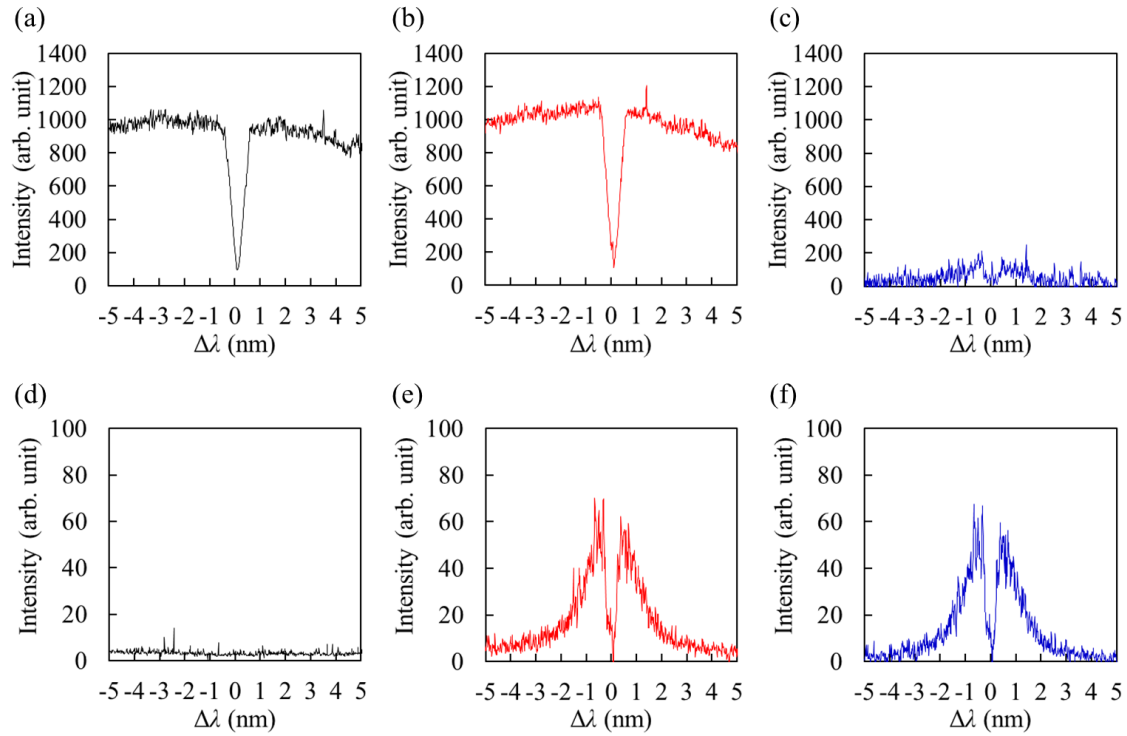


Fig. 4-3. Spectrum measured at  $x = 50$  mm and a hydrogen pressure of 200 Pa. (a) Radiation spectrum from the Sn plasma. (b) Radiation spectrum and LTS spectrum. (c) LTS signal extracted from 2(b). (d) radiation spectrum and (e) spectrum including both radiation and LTS signal measured with the box. (f) extracted LTS signal by subtracting 2(d) from 2(e) [4-1].

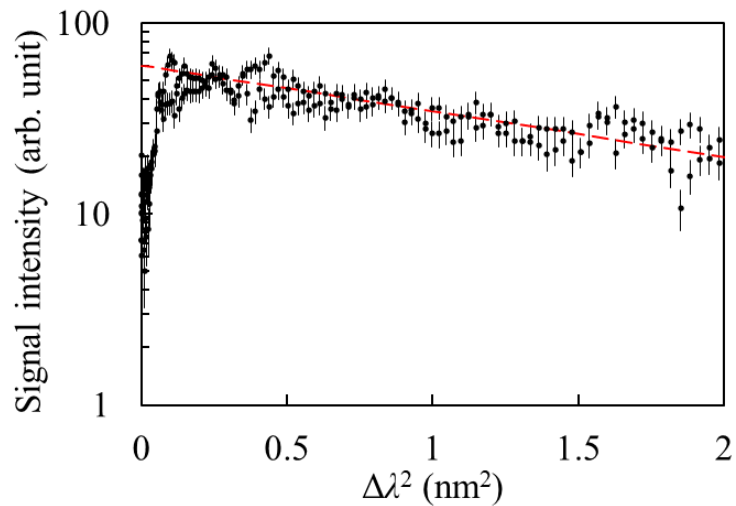


Fig. 4-4. The LTS spectrum (same data as shown in Fig. 3(f)) plotted in a logarithmic scale against  $(\Delta\lambda)^2$  with a Gaussian fitting curve [4-1].



### 4.3.2. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの $n_e$ 及び $T_e$ の時間進展

Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの  $n_e$  及び  $T_e$  の時間進展を Fig. 4-5(a)及び Fig. 4-5(b)に示す. 計測は  $x = 50$  mm,  $H_2$  ガス圧力 200 Pa にて行った. 図には, Sn-LPP 生成用レーザーの波形もまた示している. 生成用レーザーの波形は  $t = 20$  ns 以降に弱いテールを有しているが, 低照射強度である為 Sn-LPP の温度・密度が EUV 放射効率の高い範囲から外れ, テール部分による EUV 放射は小さい(言い換えれば, EUV 放射の大部分は半値全幅 10ns 程度のピーク部分によりもたらされる)と考えられる. この計測に先立ち, 真空容器内が真空( $< 10^{-2}$  Pa)の状態では, Sn-LPP が生成されていても LTS 信号が観測されない事を確認している. 加えて, Sn-LPP が無ければ, 計測用レーザーの入射により水素ガスが電離して, LTS 信号を生じる事もなく, 計測された LTS 信号は Sn-LPP 放射により発生した水素プラズマによる計測用レーザーの散乱光と考えてよい.

Fig. 4-5(a)及び Fig. 4-5(b)に示すように,  $n_e$  及び  $T_e$  はいずれも  $t \sim 30$  ns で最大値となる. しかしながら,  $t > 30$  ns では両者の時間進展は異なる傾向を示し,  $n_e$  はほぼ一定であるのに対し,  $T_e$  は速やかに減少した.

各時刻の計測はそれぞれ異なる回数実施しており,  $t = 10$  ns は 3 回,  $t = 20$  ns は 6 回, それ以外の時刻は各 1 回となっている. Fig. 4-5(a)及び Fig. 4-5(b)において,  $t = 10$  ns 及び  $t = 20$  ns に対しては計測値の平均がプロットされており, 図示しているエラーバーは計測値の標準偏差を表す. その他の時刻に対しては, 1 回の計測で得られた計測値がそのままプロットされている. また, 1 回のみ計測されたデータの不確かさは LTS スペクトルから  $n_e$ ,  $T_e$  を決定する為のフィッティング関数のパラメータの統計的標準誤差から見積もり, 最大で  $\pm 15\%$  と見込まれる.

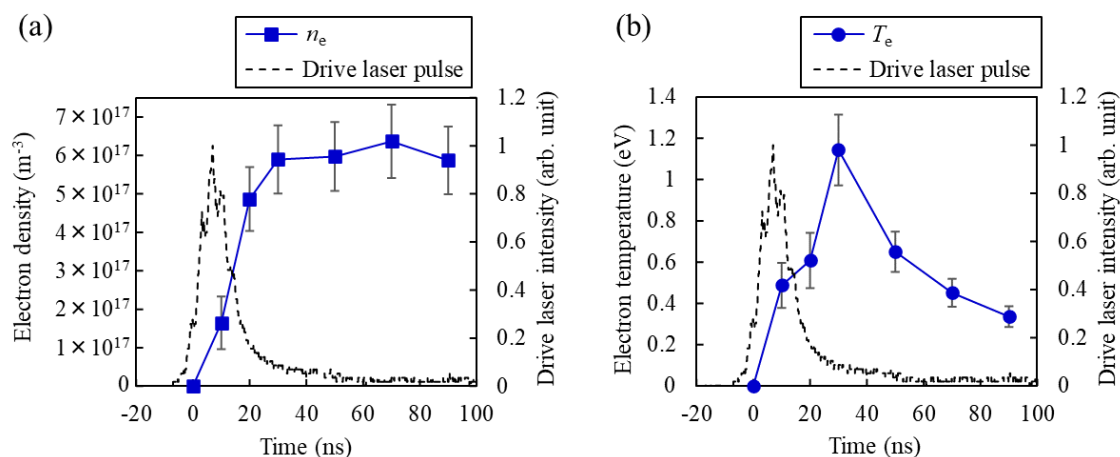


Fig. 4-5. Temporal evolutions of (a)  $n_e$  and (b)  $T_e$  measured at  $x = 50$  mm and  $H_2$  pressure of 200 Pa [4-1].

### 4.3.3. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの $n_e$ , $T_e$ の空間分布及び $H_2$ 圧力依存

Fig. 4-6(a)及び Fig. 4-6(b)に、 $n_e$  及び  $T_e$  の空間分布計測結果を示す。この計測は  $H_2$  圧力 50, 100, 200 Pa のそれぞれで行った。計測データの不確かさは、前項の Fig. 4-5 と同様に最大で +/- 15%と見込まれる。また、LTS 計測を行った位置は  $x = 30, 50, 70, 90$  mm であり、計測時刻は  $t = 100$  ns とした。Fig. 4-6(a)に示すいくつかのフィッティング曲線については、4.4 考察にて詳述する。

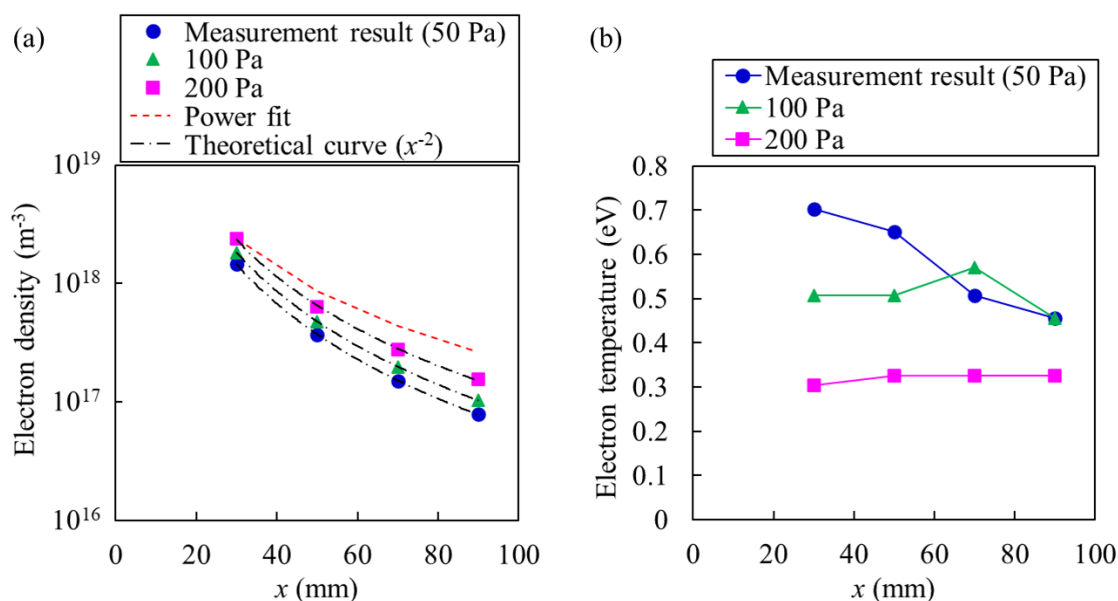


Fig. 4-6. Spatial distributions of (a)  $n_e$  and (b)  $T_e$  measured at  $t = 100$  ns. In Fig. 5(a), the expressions of the Power fits are  $n_e = 1.24 \times 10^{22} x^{-2.66}$  for 50 Pa,  $n_e = 1.33 \times 10^{22} x^{-2.62}$  for 100 Pa,  $n_e = 1.12 \times 10^{22} x^{-2.49}$  for 200 Pa, respectively [4-1].

### 4.3.4. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの到達電子温度の $H_2$ 圧力依存

Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの  $n_e$  及び  $T_e$  の時間進展の計測結果を Fig. 4-7(a)及び Fig. 4-7(b)に示す。計測は  $x = 50$  mm,  $H_2$  圧力 50, 100, 200, 400 Pa にて行った。 $H_2$  圧力 200 Pa のデータは Fig. 4-5 に示した物と同一であり、 $H_2$  圧力 50, 100, 400 Pa のデータ点は各 1 回の LTS 計測で得られた物である。LTS スペクトルの解析は 4.3.1 項に記したのと同じ手順で行い、計測値の統計的標準誤差は 15%程度と見込まれる。

各  $H_2$  圧力でのプラズマパラメータ変化のタイムスケールとしては、 $n_e$ ,  $T_e$  いずれも先に Fig. 4-5 で示した  $H_2$  圧力 200 Pa の場合と同様である。つまり、 $t \geq 30$  ns までに  $n_e$ ,  $T_e$  とも最大値となり、 $t > 30$  ns では、 $n_e$  はほぼ一定であり、 $T_e$  は速やかに減少している。しかし、 $T_e$  に関連して、 $H_2$  圧力に依存して異なっている点もある。その一つは時間進展の中で到達する  $T_e$  の違いである。Fig. 4-8 に、 $H_2$  圧力と時間進展の中で取る最大の  $T_e$  をプロットする。Fig. 4-8 のエラーバーは、Fig. 4-7(b)と同様に計測値の統計的標準誤差を意

味する. 1桁程度の  $H_2$  圧力の違いで, 到達する最大の  $T_e$  が2倍程度異なっている. もう一つは減衰の時間スケールであり, 各  $H_2$  圧力で  $T_e$  のピーク時刻からの減衰を,  $T_e$  の最大値  $T_{e\_max}$ , 時刻  $t$ , 減衰時定数  $\tau_{T_e}$  を使った次の指数関数

$$T_e(t) = T_{e\_max} \times \exp(-t/\tau_{T_e}) \quad (4-1)$$

でフィッティングした時の  $\tau_{T_e}$  は Fig. 4-9 のようになる. Fig. 4-9 に示すエラーバーは, 式(4-1)によるフィッティングの当てはまりの良さを表す. 圧力が低いほど減衰時定数が大きい事が分かる.

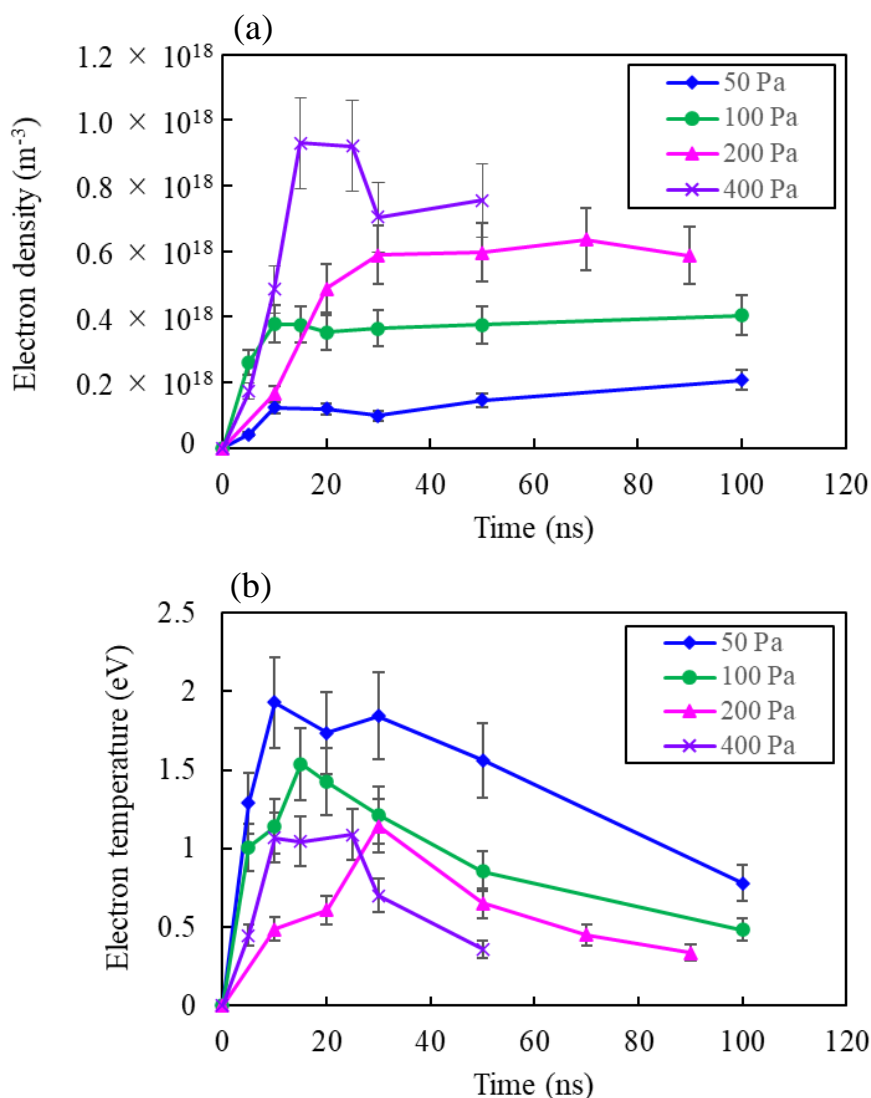


Fig. 4-7 Time evolution of (a)  $n_e$  and (b)  $T_e$  measured at  $x = 50$  mm and  $H_2$  pressures of 50, 100, 200, and 400 Pa.

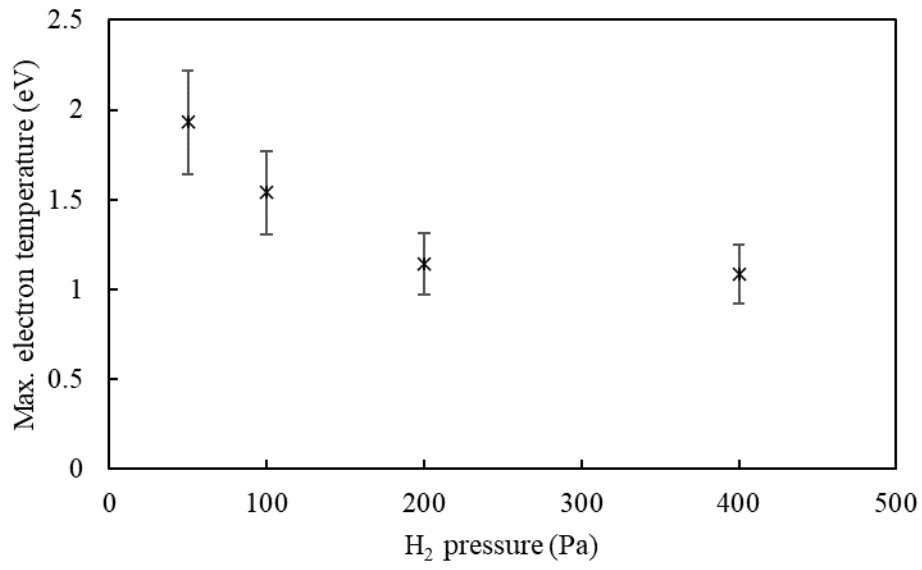


Fig. 4-8 Relationship between H<sub>2</sub> pressure and the maximum  $T_e$  taken in the time evolutions.

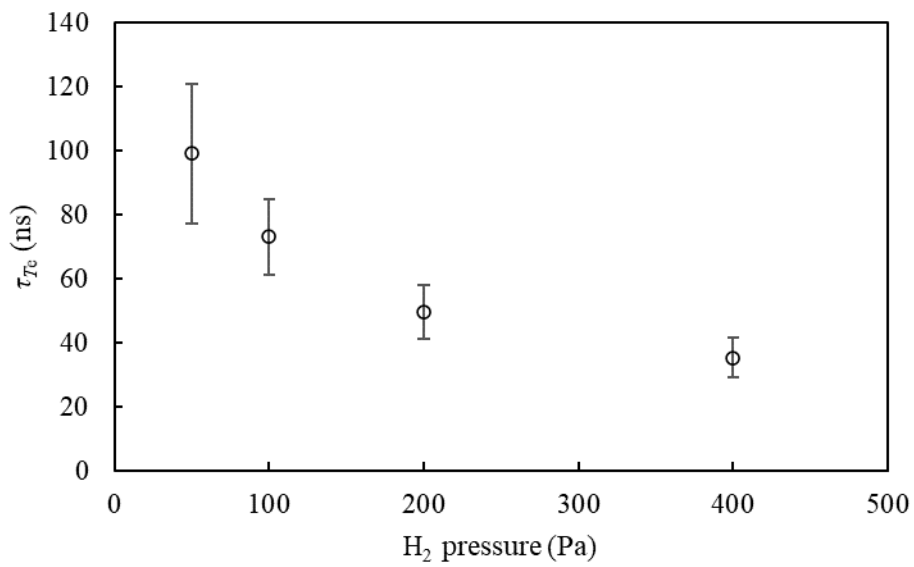


Fig. 4-9 H<sub>2</sub> pressure dependence of decay time constant of electron temperature ( $\tau_{T_e}$ ).

## 4.4. 考察

前節に示した実験結果に関する考察を以下に記す。

### 4.4.1. 計測結果の妥当性

本研究で得られた  $n_e$  の値の範囲は凡そ  $10^{17}$ - $10^{18} \text{ m}^{-3}$  であり, MCRS 法により  $n_e$  を計測した Ref[1-43]で報告された値( $n_e \sim 10^{14} \text{ m}^{-3}$ )と比較すると非常に大きな値となっている. 本研究の  $n_e$  の計測値が妥当であることを確認する為, 光電離過程により生じる水素プラズマの電子密度  $n_{e\_pi}$  を次式により見積もった[1-43].

$$n_{e\_pi} = \frac{1.05\sigma_{pi}n_a E_{EUV}}{2\pi x^2 E_{ph}} \quad (4-2)$$

ここで,  $\sigma_{pi}$  は  $\text{H}_2$  の電離断面積,  $n_a$  は  $\text{H}_2$  の数密度,  $E_{EUV}$  は EUV パルスエネルギー,  $x$  は Sn-LPP からの距離,  $E_{ph}$  は EUV 光の光子エネルギーである. 式(4-2)は, 単位体積当たりの電離の発生回数を表す式となっている. 見積もりに使用した値を Table 4-1 に示す.

Table 4-1 Values used for  $n_e$  estimation.

Symbol	Value	Unit
$\sigma_{pi}$	$6.0 \times 10^{-24}$	$\text{m}^2$
$E_{EUV}$	0.06	J
$E_{ph}$	92	eV
$x$	0.05	m
$n_a$	$5.0 \times 10^{22}$	$\text{m}^{-3}$

この見積もりにおいて, 本研究の Sn-LPP 生成機構では, 生成用レーザーエネルギーの 30%が波長範囲 10-20 nm の放射光に変換された, つまり,  $E_{EUV}$  が 0.06 Jであったと仮定した. この仮定は, 実測した in-band EUV (波長範囲 13.5 nm  $\pm$ 1%)が 4mJ である事と, George らの先行研究(Nd:YAG レーザー励起 Sn-LPP の EUV 波長域スペクトルの分光計測 [2-5])の結果に基づく. George らは, 較正された分光光強度計(計測可能波長範囲 2-60 nm)により, 種々の生成用レーザー照射強度における Sn-LPP 放射スペクトル計測を行った. その結果から, 本研究のレーザー照射強度( $2.2 \times 10^9 \text{ W/cm}$ )における波長範囲 10-20 nm の放射強度は in-band EUV の 15 倍程度であると見込まれる. 4.2.1.に記したように, 生成用レーザーエネルギーから in-band EUV への変換効率は  $2\%/2\pi \text{ sr}$  であったので, 生成用レーザーエネルギーから波長範囲 10-20 nm の放射光への変換効率は  $30\%/2\pi$

sr とした. Table 4-1 の値を式(4-2)に適用して  $n_{e,pi}$  を計算すると,  $8 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$  となる.

光電離過程に続く二つ目の過程として, 電子衝突電離過程を検討する. 水素分子の第一イオン化エネルギーは 15.4 eV である[2-4]. EUV 光( $\sim 92 \text{ eV}$ )による電離の際, イオン化エネルギーに対する余剰のエネルギーの一部は電離で発生した電子に与えられ, この電子は電子衝突電離によって追加の電子を発生させる事が可能である. EUV 光の光子エネルギーとイオン化エネルギーの比較から, 余剰エネルギーを受け取った電子は高々5回の電子衝突電離を引き起こし, 追加の電子を生じうると言える.

また, 電子衝突の頻度は, 光電離で発生した自由電子の高いエネルギー( $< 92 \text{ eV}$ )と,  $\text{H}_2$  分子密度( $\sim 10^{22} \text{ m}^{-3}$ )から  $10^8$ - $10^9 \text{ Hz}$  のオーダーと見込まれ, 水素プラズマの初期密度形成に寄与すると考えられる.

電子衝突電離過程を考慮すると, 本研究の実験系で生じる Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの電子密度は  $10^{17} \text{ m}^{-3}$  のオーダーと見込まれ, LTS 計測で得られた  $n_e$  は妥当である.

#### 4.4.2. $n_e$ 及び $T_e$ の時間進展

本項では,  $n_e$  及び  $T_e$  の時間進展について考察する. Fig. 4-5, Fig. 4-7 に示すように,  $n_e$  の減衰は  $T_e$  に比べて非常に遅い. この傾向は, 再結合過程及び拡散過程の時定数を考えると妥当だと言える. 再結合の時間スケールは  $10^2 \text{ s}$  であり[1-45], 両極性拡散の時間スケール  $\tau_{ad}$  は次式により見積もる事ができる.

$$\tau_{ad} = \left[ \left( \frac{2.405}{R} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{H} \right)^2 \right]^{-1} \frac{1}{D_\alpha} \quad (4-3)$$

ここで  $R$  及び  $H$  は円筒形の真空容器の半径及び高さであり,  $D_\alpha$  は両極性拡散係数[4-2]である. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの電離度が低く,  $T_e$  がイオン温度  $T_i$  に比して非常に高い( $T_e \gg T_i$ )事を考慮すると,  $D_\alpha$  はイオンの移動度  $\mu_i$  と  $T_e$  により計算する事ができる.

$$D_\alpha \sim \mu_i \{ \kappa T_e / e \} \quad (4-4)$$

ここで  $\kappa$  はボルツマン定数,  $e$  は素電荷である. 本研究の実験条件では,  $\text{H}^+$ イオン及び  $\text{H}_2^+$ イオンの  $\mu_i$  は  $1$ - $10 \text{ m}^2/\text{Vs}$  のオーダーと見積もられる[4-2]. この  $\mu_i$  と LTS 計測で得られた  $T_e$  を用いて  $D_\alpha$  を計算すると,  $1$ - $10 \text{ m}^2/\text{s}$  のオーダーとなる. その結果,  $\tau_{ad}$  は  $10^{-5}$ - $10^{-4} \text{ s}$  のオーダーとなり, これも本研究の LTS 計測の時間掃引範囲( $0 \sim 10^{-7} \text{ s}$ )よりも十分に長い時間スケールの過程である事がわかる. 一方で, 電子と水素分子の間の衝突による熱緩和時間を計算すると,  $10^{-7} \text{ s}$  となる. これは LTS 計測で得られた  $T_e$  の減衰の時間スケール(Fig. 4-9)と一致する. 従って, 本研究において観測された  $n_e$  及び  $T_e$  の時間進展は

妥当であると結論できる。

#### 4.4.3. $n_e$ の空間分布

式(4-2)から,電子密度は距離  $x$  の 2 乗に反比例すると予想される. これは Sn-LPP から離れる事で, EUV 光フラックスが減少するという事実に基づく. しかし, Fig. 4-6(a)に示すように, 観測された  $n_e$ の空間分布を  $x^\alpha$  のべき乗とすると,  $\alpha$ (べき数)は-2 よりも小さくなる. つまり式(4-2)からの予想よりも速やかに  $n_e$ が減衰している事がわかる. EUV の水素ガスによる吸収断面積は非常に小さく, 水素ガス圧力 200 Pa の時の吸収長( $1/n_a\sigma_{pi}$ )は約 3 m であり,  $x = 90$  mm における吸収率は 3%未満であるので, EUV 放射の吸収による減衰は無視でき, この実験結果を説明できない. そこで, 水素ガスによる吸収が強く,  $x^2$  よりも早く減衰する VUV 放射の寄与を検討する (Table 4-2 [3-3]).

Sn-LPP 放射には EUV のみでなくブロードな VUV(Vacuum ultraviolet, 真空紫外光)が含まれる事が先行研究にて報告されている. Gambino らは, Sn-LPP の生成用レーザーから, EUV から VUV に渡る波長域の放射への変換効率を計測した[2-11]. 彼らの実験は, 本研究のレーザー照射強度( $2.2 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup>)よりも一桁以上高いレーザー照射強度( $6.9 \times 10^{10}$ - $1.24 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup>)で行われている為, その計測結果を直接適用する事は出来ないが, 参考とする事はできる. Table 4-3 に, Gambino らの研究結果を参考にして作成した, 本研究の結果( $n_e$ の空間分布)を説明可能とする Sn-LPP 生成用レーザーから各波長領域の放射光への変換効率を示す. Fig. 4-10 には, 式 (4-2) において Table 4-2, Table 4-3 の値を用いて計算した  $n_e$ の空間分布曲線を示すとともに, Fig. 4-6(a)で示した LTS 計測結果を再掲する. 再計算した  $n_e$ の空間分布曲線は, 次の手順により作成した.

- (1)  $x = 30$  mm における  $n_e$  の LTS 計測結果を計算の初期値とする.
- (2) 表 2 の光吸収断面積  $\sigma_{pi}(\lambda)$ を式(4-2)に代入し, 各波長領域の放射光により発生する光電離電子密度  $n_{e\_pi}$ を計算する.
- (3) 電子衝突電離による電子密度を 4.4.1 と同じ方法で計算する.

Fig. 4-10 に示すように, LTS 計測で得られた  $n_e$ の空間分布は再計算した  $n_e$ 空間分布曲線と一致した. H<sub>2</sub>によく吸収される為に,  $x^2$  よりも減衰が大きい VUV 強度の空間分布の影響を考慮する事により,  $n_e$ の空間分布をよく説明できたと言える.

Table 4-2 Photo-absorption cross sections of hydrogen molecule [2-3] [4-1].

Wavelength	Absorption cross section
10 nm	$6 \times 10^{-24}$ m <sup>2</sup>
50 nm	$7 \times 10^{-22}$ m <sup>2</sup>
70 nm	$1 \times 10^{-21}$ m <sup>2</sup>
90 nm	$5 \times 10^{-21}$ m <sup>2</sup>

Table 4-3 Expected conversion efficiency from laser pulse energy to emission energy [4-1].

Wavelength range	Conversion efficiency
10-20nm	30%
40-60nm	0.24%
60-80nm	0.48%
80-100nm	0.24%

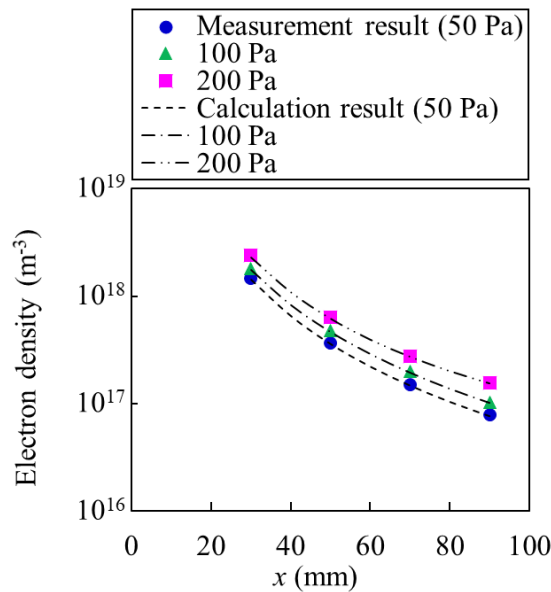


Figure 4-10. Comparison between calculated (dashed line) and measured (point) spatial distributions of  $n_e$ . Calculation was based on expected EUV/VUV power [4-1].

#### 4.4.4. S/N 比の改善

次に, Sn-LPP 放射の立体角制限の前後での S/N 比の変化について述べる. いずれの状況でも, 支配的なノイズは統計的なショットノイズであり, これは光検出器で検出した光子数の平方根で決定される[1-46]. ショットノイズの大きさは  $(p_{LTS} + p_{emission})^{0.5}$  で表され, S/N 比は  $p_{LTS}/(p_{LTS} + p_{emission})^{0.5}$  となる. ここで,  $p_{LTS}$  は LTS 光子数であり,  $p_{emission}$  は測定対象のプラズマ自身の放射光の光子数である. 以下では, ICCD カメラの検出信号強度と検出光子数の比 320 count/photon (4.2.2.)により検出信号を光子数に換算して議論する.

ここからは, Fig. 4-3 及び Fig. 4-4 の実験結果を元に考察を進める. Fig. 4-4 に示すように, LTS 信号が  $\Delta\lambda = 0$  nm の半分となるのは  $\Delta\lambda = 1.12$  nm である. また, Fig. 4-4 に示した Gaussian フィッティングより, 計測用レーザー1 ショットあたりに ICCD カメラで検出されるべき LTS 信号の全光子数は 27 である (ただし, 4.2.2 で説明したように TGS 内に



レーザー波長ストップがある為、実際に観測された全光子数は 27 よりも少ない). ICCD カメラの画素あたりの Thomson 散乱光子数は非常に小さい為、S/N 比を改善する目的で波長方向に 9 ピクセル, Y 方向に 401 ピクセルを結合して使用した. すなわち, 9 ピクセル  $\times$  401 ピクセル (108  $\mu\text{m} \times$  5.2 mm) の領域を一つの光検出器として用いた事になる.  $\Delta\lambda = 1.12 \text{ nm}$  ( $\lambda = 533.12 \text{ nm}$ ) に位置する結合ピクセルで検出された LTS 光子数は, 1 ショットあたり 0.6 光子であり, レーザー500 ショットに渡って信号積算を行ったので, 結局,  $\Delta\lambda = 1.12 \text{ nm}$  で計数された LTS 光子数は 300 となった. 同様に,  $\Delta\lambda = 1.12 \text{ nm}$  における Sn-LPP 放射光の光子数は, 立体角制限がない場合レーザー1 ショットあたり 22 であり, レーザー500 ショットでの積算値は  $1.1 \times 10^4$  であった. この場合, ショットノイズの大きさは  $107 (= \sqrt{300 + 1.1 \times 10^4})$  であり, S/N 比は 2.8 となる.

一方で, Sn-LPP 放射光の立体角制限を行った場合,  $\Delta\lambda = 1.12 \text{ nm}$  における Sn-LPP 放射光の光子数はレーザー1 ショットあたり 0.053 であり, レーザー500 ショットに渡る積算値は 27 となる. この時, ショットノイズの大きさは  $18.1 (= \sqrt{300 + 27})$  にまで減少し, S/N 比は 17 に改善している.

#### 4.4.5. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの働き

本項では, まず定常的なプラズマと固体壁の間で生じる正イオンシースの状況について述べ,  $n_e$ ,  $T_e$  などのプラズマパラメータと発生するシースの空間的な幅, 及びシース端と固体壁の間の電位差の関係を示す. 次に, 時間的に変化する Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの形成するシースによって水素イオンが加速され, 固体壁へと到達しうるかという視点で, 非定常的なプラズマにおけるシースの形成時間, 及び, イオンのシース通過時間といった事項を示す. 最後に, 本研究で得られた Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの  $n_e$ ,  $T_e$  の LTS 計測結果を基に, 実際の LPP 方式 EUV 光源装置内で Sn-LPP 発光誘起水素プラズマが Sn デブリを除去し得るかを考察する. 本項の以下の記述では, Ref[4-2, 4-3, 4-4]を参考にした.

##### 4.4.5.1. プラズマと固体壁の間のシース

まず, 定常的なプラズマが存在し, 固体壁と接する状況を考える. 固体壁の近傍ではプラズマの電気的中性が破れた, シース(sheath)と呼ばれる空間電荷層が発生する. この空間電荷層は, 電子とイオンの拡散速度の違いにより固体壁が負に帯電した際, それによる電場を遮断するように生じる, デバイ長の数倍程度の幅の正の空間電荷層である. この時の固体壁の電位を浮遊電位と呼ぶ[4-3].

密度  $n_0$  のプラズマと接する固体壁近傍の電位分布を一次的に表して Fig. 4-11 に示す. 固体壁の前面の空間電荷層により電位分布が生じた状況を表しており, 以降の議論の都合から, シース端電位を  $0$  ( $\Phi = 0$ ), シース端位置を座標原点 ( $x = 0$ ) とする. プラズマから固体壁に向かう方向を  $x$  座標の正方向とし, 固体壁の表面を  $x = d_s$  とする. 固体

壁の電位(浮遊電位)は $\Phi_W$  ( $\Phi_W < 0$ )である。

Figure 4-11 のような電位分布を作り出す電子・イオンの密度分布を Fig. 4-12 に示す。固体壁の近傍は、固体壁境界の影響を受けないプラズマ領域、電気的中性を保ったまま、負に帯電した固体壁の影響で密度の低下する Pre sheath 領域、電気的中性が破れたシース領域の3つに分けられる。この領域の区分は Fig. 4-11 の物と共通する。

正イオンシースに関して、Ref[4-4]などで詳細に議論されている。イオンシースの成立条件として Bohm sheath criterion が知られており、シース端でのイオン速度 $u_s$ が次式を満たす事が要請される。

$$u_s \geq \sqrt{\kappa T_e / m_i} \quad (4-5)$$

式(4-5)の下限速度 $u_B = \sqrt{\kappa T_e / m_i}$ は Bohm 速度と呼ばれ、イオン速度が $u_B$ となる位置よりも固体壁側は正電荷過剰のシース領域となる。

シース領域が無衝突の場合に、シースを通じてプラズマから固体壁へ流入する電流密度 $j$ は、Bohm 条件から次のようになる。

$$j = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \sqrt{\frac{2e}{m_i}} V_s^{\frac{3}{2}} d_s^{-2} \quad (4-6)$$

ここで、 $\varepsilon_0$ は真空の誘電率、 $e$ は素電荷、 $m_i$ はイオンの質量、 $V_s$ は固体壁を基準にしたシース端の電位、 $d_s$ はシース領域の幅である。空間電荷による電流の制限を扱う理論式として、電子の空間電荷効果を説明する Child-Langmuir の式[4-5]が良く知られているが、式(4-6)はそれと本質的に同等であり、イオンの空間電荷効果を表す式となっている。

シース領域の幅 $d_s$ 、シース電位 $V_s$ は、バルクプラズマの電子温度 $T_e$ 、密度 $n_0 (= n_e = n_i)$ を使って次のように表現される。

$$V_s = 0 - \Phi_W = \frac{\kappa T_e}{2e} \ln \left( \frac{m_i}{2\pi m_e} \right) \quad (4-7)$$

$$d_s = \left( \frac{2}{9} \right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \kappa T_e}{0.61 \times n_0 e^2} \left\{ \frac{\kappa}{e} \ln \left( \frac{m_i}{2\pi m_e} \right) \right\}^{\frac{3}{4}}} \quad (4-8)$$

式(4-7)、式(4-8)は、固体壁が絶縁体や、導体であっても外部回路と遮断されていて、固体壁に流入する正味の電流が 0 である( $j = j_i - j_e = 0$ )場合に成立する。実際の EUV 光源装置で使用される EUV 集光鏡の表面は、Mo(導体)と Si(半導体)の薄膜を積層した多層

膜により覆われているので絶縁壁に相当し、正味の流入電流が0であるとする想定は妥当である。壁に入射するイオンフラックス $\Gamma_i$ は、式(4-6)を素電荷 $e$ で除す事で直ちに得られ、次のようになる。

$$\Gamma_i = \frac{j}{e} = \frac{4}{9} \epsilon_0 \sqrt{\frac{2}{em_i}} V_s^3 d_s^{-2} \quad (4-9)$$

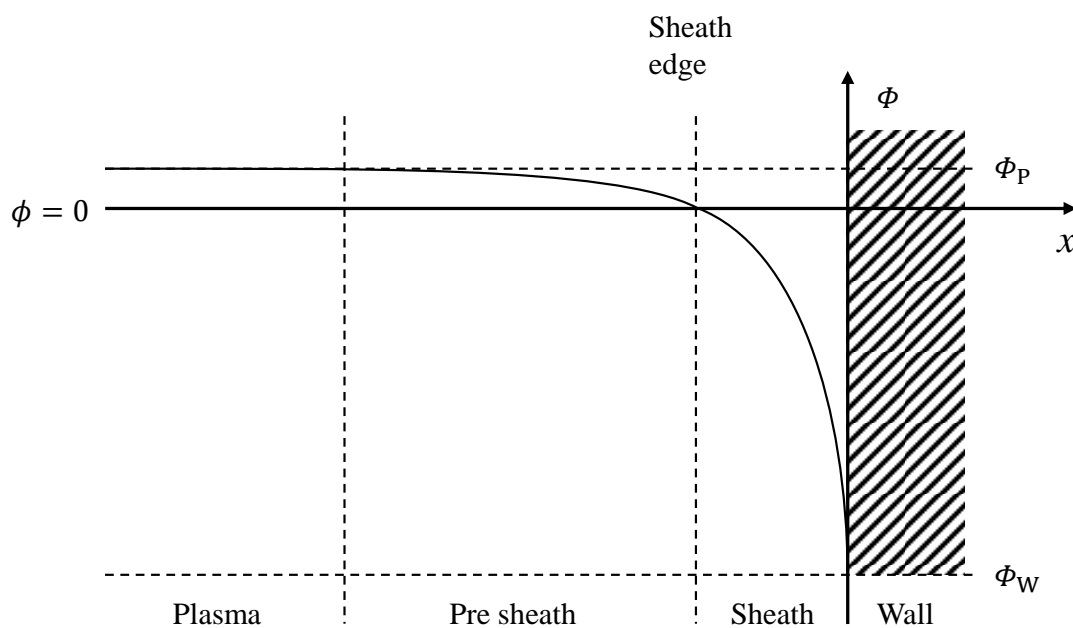


Fig. 4-11 Potential distribution near the solid wall in contact with the plasma.

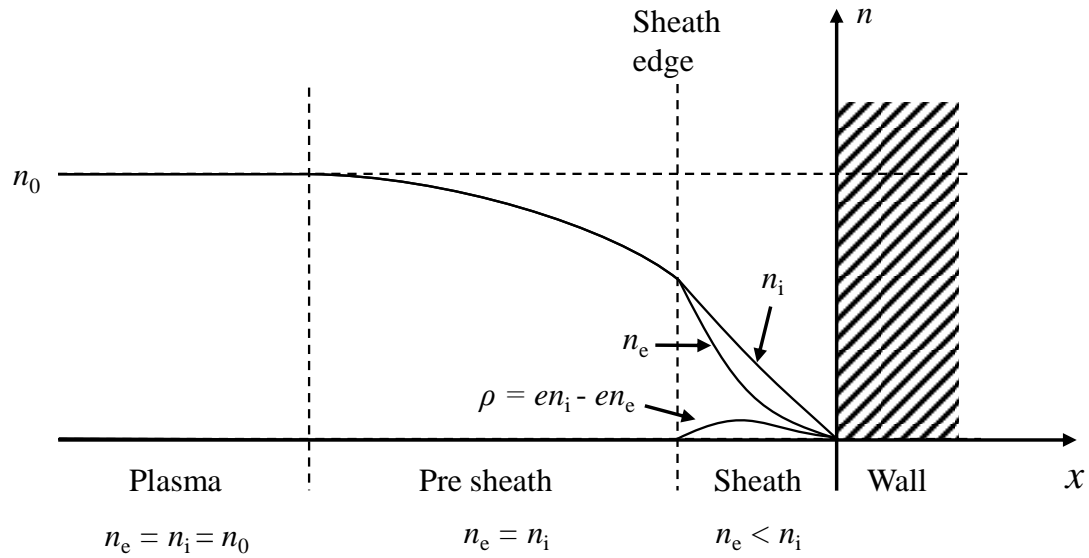


Fig. 4-12 Density distribution of electrons and ions near the solid wall in contact with the plasma.

#### 4.4.5.2. イオンのシース通過時間

前項目と同様に, Ref[4-4]を引用して, 質量 $m_i$ , 価数 1 価のイオンがシースを通過するのに要する時間 $\tau_i$ を示す. イオンシースが成立している時, シース端におけるイオンの速度は Bohm 速度であり, シース内での電位分布 $\Phi(x)$ は次のようになる.

$$\Phi(x) = -V_s d_s^{-\frac{4}{3}} x^{\frac{4}{3}} \quad (4-10)$$

この電位分布によってイオンは加速され, 次式に示す速度 $v_i = dx/dt$ を得る.

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{2eV_s}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} d_s^{-\frac{2}{3}} x^{\frac{2}{3}} \quad (4-11)$$

ここで両辺を時間 $t$ に関して積分すると,

$$\frac{x}{d_s} = \left( \left( \frac{2eV_s}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{t}{3d_s} \right)^3 \quad (4-12)$$

ここで $x = d_s$ とおくと, イオンがシースを通過するのに要する時間 $\tau_i$ を得られる.

$$\tau_i = 3d_s \left( \frac{2eV_s}{m_i} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4-13)$$

式(4-7), 式(4-8)に示すように,  $d_s$ は $\sqrt{T_e}$ に比例し,  $V_s$ は $T_e$ に比例する. したがって $\tau_i$ はバルクプラズマの電子温度とは無関係に定まる.

#### 4.4.5.3. 正イオンシースの形成に要する時間

プラズマの生成後, シース厚程度の範囲の電子が拡散して固体壁に入射し, 前駆的な正電荷過剰領域が発生するのに要する時間 $\tau$ は, シース幅 $d_s$ と電子の平均熱速度 $\langle v_e \rangle = \sqrt{8kT_e/\pi m_e}$ を用いて $\tau = d_s/\langle v_e \rangle$ 程度だと予想できる. 例えば,  $n_e = 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $T_e = 1 \text{ eV}$ かつ, イオンを一価の水素分子イオン( $\text{H}_2^+$ )として計算すると, シース厚 $d_s$ は  $5.7 \times 10^{-5} \text{ m}$ ,  $\langle v_e \rangle = 6.7 \times 10^5 \text{ m/s}$  であり,  $\tau = 8.5 \times 10^{-11} \text{ s}$  となる. この前駆的な正電荷過剰領域が定常状態に至るまでの時間は, 高々数 ns 程度と考えられる

また, シース形成に要する時間に関して, Lieberman らが行った Particle-in-cell (PIC)シミュレーションが参考になる[4-4]. 短絡された平行平板間に生じた電子-陽子プラズマを扱った物で, 初期条件として,  $T_e = T_i = 1 \text{ eV}$ , プラズマ密度  $n_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , 圧力  $p = 50 \text{ mTorr}$ を与えており, 平行平板の距離 $l = 0.01 \text{ m}$ , イオンと中性粒子の運動量授受の断面積 $\sigma_{mi} = 5 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ と設定している. 電子プラズマ周波数は $f_{pe} = \sqrt{e^2 n_0 / \epsilon_0 m_e}$ であり, このプラズマでは $f_{pe}^{-1} \approx 1.11 \times 10^{-8} \text{ s}$ となる. Ref[4-4]の PIC シミュレーションの結果では, 平行平板の midpoint の電位が $f_{pe}^{-1}$ 程度の時間をかけて上昇し(つまりシースが形成され),  $f_{pe}$ 程度の周波数で振動している様子が示されている.

ここで Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの代表的な電子密度( $n_e \approx 1 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ )より $f_{pe}^{-1}$ を計算すると,  $f_{pe}^{-1} \approx 3.5 \times 10^{-10} \text{ s}$ となる. 電子プラズマ周波数から考えたシースの形成に要する時間も電子の熱拡散から考えた場合と同じ時間のオーダーである. また, これらの時間スケールは, Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの電子密度時間進展の時間スケールに対して明らかに短く, 電子温度時間進展の時間スケールに対しても十分短い. それゆえ, EUV 集光鏡の表面には, 各時刻のプラズマパラメータに応じた正イオンシースが形成されると見込まれる.

#### 4.4.5.4. シース加速イオンの EUV 集光鏡への入射

以上の議論を元に, EUV 光源装置の具体的な諸元を与えて, Sn-LPP 発光誘起水素プラズマと接する EUV 集光鏡へのイオン入射の状況について検討する.

まず, シース端電位について検討する. 式(4-7)が示すように, シース端電位は正イオンシースを形成するイオンの質量に依存する. 第二章に示したように,  $\text{H}_2$ の光電離では, 一価の水素分子イオン( $\text{H}_2^+$ )または水素原子イオン( $\text{H}^+$ )を生成する式(2-1)から式(2-3)の3つの反応が考えられる. EUV 光( $\sim 13.5 \text{ nm}$ ,  $\sim 92 \text{ eV}$ )に対するそれぞれの反応の断面積は,

$H_2^+$ が発生する式(2-1)が大きく、式(2-1)～式(2-3)の断面積を合計した全断面積の80%を占める[2-4～2-6]. それゆえ、光電離が進行している間、水素プラズマ内で正電荷を担う主体は $H_2^+$ と考えられる。 $H_2^+$ が支配的な光電離が進行している水素プラズマのシース端電位は、式(4-7)よりバルクプラズマの電子温度の3.19倍となる。

また、光電離終了後の水素プラズマ内では、 $H_2^+$ と $H_2$ の衝突で次の反応が起こる[4-6]



これは $H_2^+$ から $H_2$ へ陽子が移動する proton hop reaction であり、その Langevin rate constant は  $\sim 2 \times 10^9 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  と高い[4-6]. この事から、光電離終了後の水素プラズマ内で正電荷を担うのは主に $H_3^+$ と考えられる。この場合、シース端電位は、式(4-7)よりバルクプラズマの電子温度の3.39倍である。

以上の通り、シース端電位  $V_s$  は光電離が進行する状況では電子温度  $T_e$  の3.19倍、光電離終了後は  $T_e$  の3.39倍となる事が分かった。シース内で無衝突である事を仮定すると、このシース端の電位差がそのまま、水素イオン( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ )が EUV集光鏡に入射する際のエネルギーとなる。無衝突シースを仮定する事は、おおむね正しい。なぜならば、水素と水素イオンの衝突の平均自由行程が  $10^4 \text{ m}$  のオーダーであり、それに対して、本実験で得られた Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの典型的なパラメータ、 $n_e \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $T_e \sim 1 \text{ eV}$  から式(4-8)で計算したシース厚さ  $d_s$  が同程度以下になるからである。

次にイオンのシース通過時間 $\tau_i$ について検討する。式(4-13)から、これはシース厚さ  $d_s$  とシース端電位  $V_s$ , イオン質量  $m_i$  から求める事ができる。ところで、 $d_s$  と  $V_s$  はバルクプラズマのパラメータ及び支配的なイオン種の質量  $m_i$  で式(4-7)及び式(4-8)のように表すことができる。これを式(4-13)に代入すると、次のように変形できる。

$$\tau_i = \sqrt{2} \left( \frac{\epsilon_0 m_i}{n_e} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\kappa}{e} \right)^{\frac{3}{4}} \left\{ \ln \left( \frac{m_i}{2\pi m_e} \right) \right\}^{\frac{1}{4}} \quad (4-15)$$

従って 4.4.5.2.で言及したように $\tau_i$ はバルクプラズマの電子温度  $T_e$  に依らず、電子密度  $n_e$  の-1/2 乗に比例し、イオンは電子密度が高いほど短時間でシースを通過する。水素イオン( $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ )のそれぞれについて、 $\tau_i$ を計算した結果を Fig. 4-13 に示す。図に示すように、 $10^{17} \text{ m}^{-3}$  程度の電子密度があると、イオンのシース通過時間 $\tau_i$ は 10 ns 程度となり、4.3.2 項及び 4.3.4 項に示した、数十 ns の時間スケールで変化する Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの電子温度に応じて発生するシース電界で、加速される事が可能である。

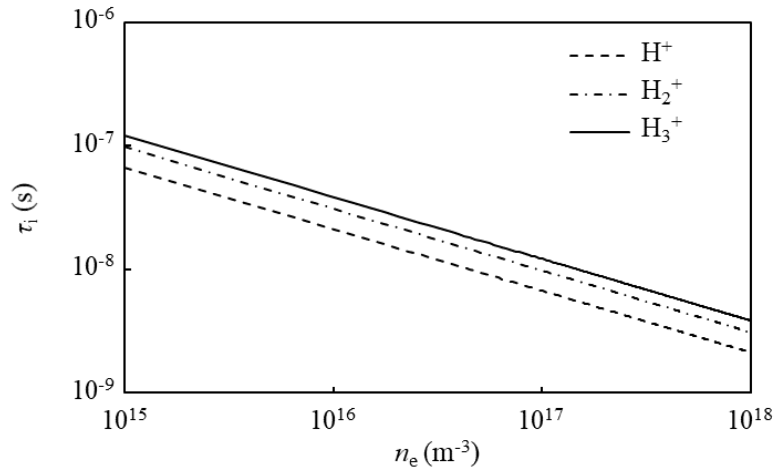


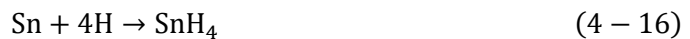
Fig. 4-13 Electron density dependence of ion transit time through sheath.

また, EUV 集光鏡付近には, 水素イオンの他に Sn 原子/イオンが存在する. もし Sn イオンが多量に到達していれば, 上述したシースによって加速され, EUV 集光鏡へ流れ込む事になる. あるいは, 中性の Sn 原子として到達していても, 光電離してイオンになる可能性がある. 但し, 2. 1. 3. で触れたように, 実際の EUV チャンバではバッファガスや外部磁場を用いたデブリミチゲーション技術によって, EUV 集光鏡から Sn 原子/イオンを遠ざけている. 従って, EUV 集光鏡付近での Sn 原子/イオンの分圧は非常に小さく, ほとんどが水素である(つまりシース加速された Sn イオンの流れ込みは無視できるほど小さい)と想定するのが妥当である.

#### 4.4.5.5. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマによるデブリ除去

はじめに, EUV 集光鏡に付着した Sn デブリの除去に関する先行研究例を概説する. Sn デブリ除去の実現手段には大きく分けて水素原子による物理エッチングと, 水素イオンフラックスによる反応性イオンエッチングの二つがある.

物理エッチングは, 水素原子を Sn 汚染表面に直接与えて, 次の反応を起こす物である[4-7].



ここで  $\text{SnH}_4$  は揮発性の分子であり, 上記反応によって Sn 汚染表面から Sn を除去する事ができる. Ugur らの研究[1-41]や Pachecka らの研究[1-42]でこの反応について詳細に調査されており, Sn 原子 1 個を固体表面から除去するのに必要な水素原子の入射個数は  $\sim 10^5$  個である事が分かっている[1-41].

それに対して, 反応性イオンエッチングは, 水素プラズマから固体壁に入射する水素

イオンフラックスによって、Sn デブリを除去するという過程である。

Braginsky らは多層膜 EUV 反射鏡片の表面に付着した炭素(C)及び Sn の水素プラズマ曝露による除去の実験を行った。励起周波数 40 MHz の容量結合プラズマ(CCP; Charge coupled plasma)に曝露する場合と、励起周波数 13.56 MHz の CCP のアフターグローに曝露する場合の2つを行い、アフターグローでのエッチングは単にラジカルによって進行する事、CCP に直接曝露する場合には、被エッチング膜に対して水素イオンのエネルギーが十分高いとエッチングが加速される可能性があるを示した[4-8]。また、Elg らは一連の研究で、RF 放電励起水素プラズマ(励起周波数 13.56 MHz)に曝露した時の Sn のエッチングレートを計測し、イオンフラックスがレートを決定する事を示した[4-9]。これらの研究を背景に、吉らは、水素プラズマ曝露による Sn デブリ除去におけるシース電位の影響に着目して実験を行い、シース電位が 6.6 V 程度と低い場合も、Sn デブリ除去が促進される事を報告した[4-10]。その報告の中で、Sn に入射するイオンエネルギーが十分高い時、イオン入射個数あたりの Sn 除去率が 0.01 程度と高い事を示した。

吉らの報告では、6.6 V と低いシース電位で Sn デブリ除去が促進される物理的背景を、イオン衝撃による金属結合の切断という側面から次のように説明している；①一回のイオン衝撃により Sn 原子に与えられるエネルギーは、イオンの運動エネルギーの 10% 程度である。従って、6.6 eV のイオンエネルギーの水素イオンの衝突により 0.66 eV が Sn 原子に与えられる。これは剛体球近似の下、吉らの実験で支配的なイオン種とされる  $H_3^+$  と Sn 原子の質量差から算出されている。②それに対して、Sn の金属結合は、Sn 原子の 4 つの荷電子を周囲の Sn 原子と共有し成立している。結合の強さを表す標準昇華エンタルピーは、常温常圧で安定な Sn $\beta$  相の場合 302.1 kJ/mol であり、Sn 原子 1 個当たりの結合エネルギーを電子ボルト単位で表すと 3.1 eV となる。これを荷電子一つあたりにすると、その結合エネルギーは 0.78 eV となる。③イオン衝撃により与えられるエネルギーと、荷電子一つあたりの結合エネルギーの値が近いことから、イオンフラックスによるエッチング促進は金属結合の切断によって起こっていると考えられる。

ここで、本研究で得られた Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの計測データに立ち返る。その到達電子温度  $T_{e\_max}$  は Fig. 4-8 に示すように  $H_2$  圧力によって異なり、50 Pa の条件で  $T_{e\_max} \sim 2$  eV であった。固体壁を基準にしたシース電位は、前項に記したように電子温度の 3.19-3.39 倍であり、電子温度最大の時刻では Sn-LPP 発光誘起水素プラズマと固体壁の間に 7 V 程度のシース電位が現れる事になる。このシース電位は、吉らの実験で、反応性イオンエッチングを通じた Sn デブリ除去の促進が確認されたシース電位 6.6 V よりも高い。従って、少なくとも 50 Pa 程度の圧力条件では、効率的な反応性イオンエッチングによる Sn デブリ除去が進むと期待できる。

#### 4.4.5.6. Sn デブリ除去レートの試算

以下に、本研究で得られた Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの  $n_e$ ,  $T_e$  の値によって、Sn デ



ブリの EUV 集光鏡からの除去レートを試算した結果を示す。この試算は、シース電位が 7 V 程度となり、反応性イオンエッチングを通じた効率的な Sn デブリ除去が期待できる水素圧力 50 Pa の計測結果に対して行う。また、Fig. 4-7 に示した計測結果を元に行うので、光源プラズマ生成用レーザーエネルギー  $E_L = 200 \text{ mJ}$ 、光源プラズマからの距離  $x = 50 \text{ mm}$  における Sn デブリ除去レートの計算結果となる。前項目に記したように、Sn の除去は物理エッチングと反応性イオンエッチングの二つの過程により進行するので、それぞれが独立に起こるとして計算する。また、反応性イオンエッチング過程にはその発生閾値となるイオンエネルギー(あるいはシース電位)があると考えられる。Ref[4-10]では、シース電位が 6.6 V 以下であっても反応性イオンエッチングが有効に働く可能性に言及しているが、ここでは議論を単純にする為、6.6 V 未満では反応性イオンエッチングが起きないとして試算した場合を示す事とする。

はじめに、物理エッチングによる Sn デブリ除去レートについて検討する。これは汚染表面への水素原子の入射フラックス  $\Gamma_H$  と水素原子フラックスの Sn デブリ除去効率  $\eta_{H\text{-atom}}$  によって決定される。前者は、水素原子の速度分布関数が室温程度の Maxwell 分布である事により、次のように表される。

$$\Gamma_H = \frac{1}{4} n_H \langle v \rangle_H \quad (4-17)$$

ここで、 $n_H$  は気相の水素原子数密度、 $\langle v \rangle_H$  は水素原子の平均熱速度である。4.4.5.4. に記したように、光電離終了後には式(4-13)の反応が進行し、 $H_2^+$  と同数の水素原子が発生するので、ここでは光電離過程の終了時点の電子密度と水素原子密度が同じである ( $n_H \sim n_e$ ) と仮定する。 $\langle v \rangle_H$  は水素原子の速度分布関数の温度  $T_H$ 、水素原子質量  $m_H$  により、次の式で表される。

$$\langle v \rangle_H = \sqrt{\frac{8\kappa T_H}{\pi m_H}} \quad (4-18)$$

$n_e, T_e$  の時間進展の圧力依存計測結果(Fig. 4-7)より、水素圧力 50 Pa 条件の最大電子密度を読み取り Table 4-4 に示す。また、Table 4-4 には前記仮定の下に式(4-17)で計算した水素原子フラックスも示す。

Table 4-4. Maximum  $n_e$  ( $\sim n_H$ ) and hydrogen atom flux for each pressure condition.

Hydrogen pressure	Max $n_e$ ( $\times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ )	$\Gamma_H$ ( $\times 10^{19} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )
50 Pa	$2.1 \pm 0.3$	$4.1 \pm 0.6$

Table 4-4 の水素原子フラックスから Sn デブリ除去レートを計算するには、正確には光源チャンバ内を流れるガスの交換時間や、水素原子が空間・壁面再結合により失われるレートを考慮して時間積分を行うのが正確ではあるが、ここでは簡単の為、Sn-LPP の発光周期が十分短く EUV 集光鏡付近の空間での水素原子密度が時間的に一定で、Table 4-4 の最大電子密度と等しいとする。それにより、Sn-LPP 発光一回当たりの物理エッチングによる Sn デブリ除去量  $R_H$  が、Sn-LPP の発光周期  $T$  により次のように計算できる。

$$R_H = Y_H T \Gamma_H \quad (4-19)$$

ここで、 $Y_H$  は物理エッチングによる Sn の除去率であり、4.4.5.5. に記したように、 $Y_H \sim 10^{-5}$  である[1-41]。また、 $T$  は Sn-LPP 生成用レーザーの繰り返し周波数から  $10 \mu\text{s} = 10^{-5} \text{ s}$  程度とされる。従って、 $R_H$  は  $10^9 \text{ atom m}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$  程度の値となる。

次に、反応性イオンエッチングによる Sn デブリ除去レートについて検討する。シースにより加速されたイオンフラックス  $\Gamma_i$  は式(4-9)で既に表しており、各時刻の  $n_e$ ,  $T_e$  の値から次の式で計算される。

$$\Gamma_i = \frac{j}{e} = \frac{4}{9} \epsilon_0 \sqrt{\frac{2}{em_i}} V_s^{\frac{3}{2}} d_s^{-2}$$

また、イオンを加速するシース電位  $V_s$  の大きさは式(4-7)に既に示しており、

$$V_s = 0 - \Phi_W = \frac{\kappa T_e}{2e} \ln \left( \frac{m_i}{2\pi m_e} \right)$$

である。 $\Gamma_i$ ,  $V_s$  の値はイオン質量に依存する。ここで、 $\text{H}_3^+$  が主要な水素イオンであるとするとする。

反応性イオンエッチングでは固体表面に入射するイオンのエネルギーが重要である。Ref[4-9]では、6.6-64.1 eV の範囲でシース電位を掃引し、最低の 6.6 V でも反応性イオンエッチングと考えられる Sn 除去が起きた事を報告している。Sn-LPP 発光誘起水素プラズマのシース電位が 6.6 V 以上となるのは、計測した範囲では水素圧力 50 Pa の場合の  $t$

= 10-30 ns のごく短時間である. 6.6 V 未満のシース電位でも反応性イオンエッチングが起こる可能性もあるが, 確認できていないため, 6.6V 以上が確認できた圧力 50 Pa,  $t = 10-30$  ns で反応性イオンエッチングが起こるとして検討を進める. この前提の下, 反応性イオンエッチングによる光源プラズマ発光 1 回あたりの Sn デブリ除去量  $R_{H_{ion}}$  を計算した結果を, 物理エッチングによる光源プラズマ発光 1 回あたりの Sn デブリ除去量  $R_H$  と合わせて Table 4-5 に示す. 反応性イオンエッチングによる  $H_3^+$  イオン 1 個当たりの Sn の除去率  $Y_{H_3^+}$  は, Sn 原子同士の結合を切断する能力や, 結合を切断された Sn 原子に結合する水素原子の入射量に対する依存性があると考えられる[4-11]. 両者を考慮する必要があるが, 既存のデータには限りがある為, Ref [4-10]に報告のある  $Y_{H_3^+} = 0.01$  として本試算を行った.

Table 4-5 に示すように, 水素原子によるエッチングと比較して, 反応性イオンエッチングによる Sn デブリ除去レートが 1-2 桁高いと試算された. EUV 光源装置の運転によって自然に発生する光誘起水素プラズマが Sn デブリ除去機能を持つならば, Sn デブリの付着抑制に有利である. さらに, 4.3.の実験結果に示すように,  $n_e, T_e$  は水素圧力により変化し, これに伴って Sn デブリ除去機能もまた増減すると考えられる. すなわち, EUV 光源装置の開発において, EUV 集光鏡への Sn デブリ除去の観点で適切な水素圧力がある可能性を示唆する.

Table 4-5 Calculated Sn removal rate per EUV source plasma generation.

Hydrogen pressure	$R_H$ (atom m <sup>-2</sup> pulse <sup>-1</sup> )	$R_{H_{ion}}$ (atom m <sup>-2</sup> pulse <sup>-1</sup> )	$R_H + R_{H_{ion}}$ (atom m <sup>-2</sup> pulse <sup>-1</sup> )
50 Pa	$(4.1 \pm 0.6) \times 10^9$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{11}$	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{11}$

## 4.5. 本章のまとめ

本章では, Sn-LPP 発光誘起水素プラズマを対象に実施した LTS 計測について述べた. Sn-LPP を  $\text{H}_2$  雰囲気中で生成して, その周辺に発生した光誘起水素プラズマに対して LTS 計測を行い,  $n_e$ ,  $T_e$  の時空間分布の  $\text{H}_2$  圧力依存を明らかにした. その結果に基づき, Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの発生過程について考察し, EUV 光だけでなく VUV 光の寄与も大きい事を確認した.

また, Sn-LPP 発光誘起水素プラズマと EUV 光源装置内に設置される EUV 集光鏡の境界に発生するシースの状況を検討し, Sn デブリ除去に関する先行研究[1-41, 42][4-8, 9, 10]を元に, Sn-LPP 発光誘起水素プラズマが EUV 集光鏡の Sn デブリ汚染を除去しうるか検討した. その結果, 50 Pa 程度の圧力条件のシース電位は 6.8 V と算出され, 反応性イオンエッチングによる効率的なデブリ除去の実績があるシース電位(~6V)と同程度に達している事が示された.

最後に, Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの  $n_e$ ,  $T_e$  計測結果を元に, 具体的な Sn デブリ除去レートの試算を行った. 反応性イオンエッチングが可能な水素圧力 50 Pa の条件では, 水素原子のみを考慮する場合よりも Sn デブリ除去レートが 1-2 桁高い可能性を示した. Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの  $n_e$ ,  $T_e$  は水素圧力によって大きく変化し, Sn デブリ除去レートにも変化があるものと思われる. 故に, 本研究で明らかにした  $n_e$ ,  $T_e$  の水素圧力依存性は, EUV 光源装置開発において, バッファガス(水素)圧力を Sn デブリ除去能力の視点からも最適化する必要性がある事を示唆すると言える.

## 参考文献

- [4-1] K. Kouge, K. Tomita, J. Hotta, Y. Pan, H. Tomuro, M. Morita, T. Yanagida, K. Uchino and N. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60** 066002 (2021).
- [4-2] 赤崎正則, 村岡克紀, 渡邊征夫, 蛭原健治, プラズマ工学の基礎 (産業図書, 東京, 2001) p. 84
- [4-3] 菅井秀郎, プラズマエレクトロニクス (オーム社, 東京, 2000).
- [4-4] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing (Wiley, New Jersey, 2005) 2nd ed., Chap. 6.
- [4-5] M. S. Benilov, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 014005 (2009)
- [4-6] T. Oka, *Chem. Rev.* **113**, 8738 (2013).
- [4-7] T. G. Pearson, P.L. Robinson, E.M. Stoddart, *Proc. R. Soc. Lond. A* **142**, 275 (1933).
- [4-8] O. V. Braginsky, A. S. Kovalev, D. V. Lopaev, E. M. Malykhin, T. V. Rakhimova, A. T. Rakhimov, A. N. Vasilieva, S. M. Zyryanov, K. N. Koshelev, V. M. Krivtsun, Maarten van Kaampen, and D. Glushkov, *J. Appl. Phys.* **111**, 093304 (2012).
- [4-9] D. T. Elg, G. A. Panici, S. Liu, G. Girolami, S. N. Srivastava, D. N. Ruzic, *Plasma Chem. Plasma Process* **38**, 223 (2018).
- [4-10] M. Ji, R. Nagata and K. Uchino, *Plasma Fusion Res. Regular Articles* **16**, 1406003 (2021).
- [4-11] C. Hopf, A. von Keudell, and W. Jacob, *J. Appl. Phys.* **94**, 15 (2003)

## 第5章. 結論

本研究では, EUV 光源装置の EUV 集光鏡に付着した光源プラズマデブリ汚染を放電生成プラズマ曝露により除去する手法に関する種々の先行研究を背景に, 実際の EUV 光源装置の内部で, EUV 光源プラズマ発光に誘起されて発生する水素プラズマのパラメータを明らかにする事を目的とした. その実現の為, 1)EUV 光誘起水素プラズマの  $H\alpha$  発光特性の観測, 2)LTS 法による Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの電子密度  $n_e$ , 電子温度  $T_e$  の時空間分布の水素圧力依存性評価と, この水素プラズマのデブリ除去能の検討を行った. その結果, Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの電子密度  $n_e$ , 電子温度  $T_e$  の時空間分布の観測に初めて成功し, 典型的な値が  $n_e \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ ,  $T_e \sim 1 \text{ eV}$  である事を明らかにした. 観測結果に基づいて行ったシース電位の検討から, この水素プラズマにおいて反応性イオンエッチングによるデブリ除去が期待できる事を示した. LTS 法による計測結果は Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの  $n_e$  および  $T_e$  が水素圧力に依存して変化する事を示しており, この水素プラズマの Sn デブリ除去能力もまた水素圧力により変化する. 故に, バッファガスである水素ガスの圧力設定が EUV 光源装置におけるデブリ制御に対して重要だと言える. 以下に詳細を述べる.

### 1) EUV 光誘起水素プラズマの $H\alpha$ 発光特性の観測

LTS 計測の EUV 光誘起水素プラズマへの適用可否を判断する為, 狭帯域 EUV 集光鏡と波長選択フィルターを用いて単色化した Sn-LPP の EUV 放射を水素ガス中に照射し, そこで発生する水素プラズマからの  $H\alpha$  発光の時間進展, 発光強度の EUV 照射強度依存を計測した. その結果, 以下の成果が得られた.

- ① EUV 光源内部で発生する水素プラズマの生成機構が, Sn-LPP の放射光による光電離である事を示した. 観測された  $H\alpha$  発光の時間進展と発光強度は, 光電離をプラズマ生成の主な過程と想定して水素分子の光吸収断面積, 及び, 水素原子の自然放出係数などの基本的な物理定数から算出したものと矛盾が無い事を確認した.
- ② ①の結果を元に, EUV 放射で発生する光電離水素プラズマの密度を見積った. 過去に LTS 計測適用例のある電子密度  $10^{16} \text{ m}^{-3}$  程度の水素プラズマが, EUV 光源プラズマの発光によって発生しうる事を示し, LTS 計測が可能である事を確認した.
- ③  $H\alpha$  発光の詳細な時間進展計測結果より, EUV 光照射から数十 ns の範囲でプラズマ状態が変化する事を示し, LTS 計測を適用すべき時間範囲を決定した. 非定常的な光電離プラズマへの LTS 計測を適用するにあたり, 計測時刻を適切に選ぶ必要がある.  $H\alpha$  発光の時間進展計測結果で得られた  $H\alpha$  発光の発光時間半値幅は  $21 \pm 1 \text{ ns}$  であり, この発光時間半値幅の決定機構に関する考察(3.4.1.)よ

り、主に光子吸収電離に続く解離過程で  $H\alpha$  放射が放出されていると考えられる。光電離プラズマの密度・温度状態も  $H\alpha$  放射同様に数十 ns の時間スケール程度で変化すると可能性があると考え、LTS 計測の適用時間範囲を決定した。

## 2) LTS 法による Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの電子密度 $n_e$ 、電子温度 $T_e$ の時空間分布の観測とシースによるデブリ除去能の評価

Sn-LPP 発光誘起水素プラズマに対して LTS 法を適用し、その電子密度  $n_e$ 、電子温度  $T_e$  の時空間分布の圧力依存性を観測した。この観測結果から、Sn-LPP 発光誘起水素プラズマが生じるシースのシース電位について評価し、デブリ除去能について検討した。その結果、以下の成果が得られた。

- ① Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの電子密度  $n_e$ 、電子温度  $T_e$  の時空間分布の観測に初めて成功し、その典型的な値が  $n_e \sim 10^{17} \text{ m}^{-3}$ 、 $T_e \sim 1 \text{ eV}$  である事を明らかにした。時間進展に関して、ごく短時間( $\tau \sim 10 \text{ ns}$ )のレーザーパルスにより生じた EUV 放射に対して  $n_e$ 、 $T_e$  ともに速やかに立ち上がり、30 ns 前後で最大となる事を確認した。また、 $n_e$ 、 $T_e$  が最大となって以降、 $T_e$  が電子と水素分子の間の衝突による熱緩和の時間スケール( $\sim 100 \text{ ns}$ )で減少する一方、 $n_e$  の減少は遅く、少なくとも 100 ns では最大値からほとんど変化しない事が確認された。
- ② Sn-LPP 発光誘起水素プラズマの生成において、光源プラズマの発光スペクトルに含まれる VUV 光が寄与している可能性を示した。観測された  $n_e$  の空間分布の傾き  $dn/dx$  は -2 よりも小さく、光源プラズマから離れる事による EUV 放射フラックスの低下( $\propto r^{-2}$ )では説明できなかった。そこで、 $H_2$  による吸収断面積が大きい VUV 光の寄与も含めた光電離水素プラズマの発生モデルを導入し、VUV 放射光束の空間分布を考慮する事で  $n_e$  の空間分布をよく説明できる事を示した。
- ③  $n_e$ 、 $T_e$  の観測結果に基づくシース電位の評価から、Sn-LPP 発光誘起水素プラズマが、反応性イオンエッチングによるデブリ除去を持ちうる事を示した。時間進展の中で到達する最大電子温度  $T_{e\_max}$  は、 $H_2$  圧力の低下とともに増加し、比較的低圧力の水素圧力 50 Pa の条件では  $T_{e\_max} \sim 2 \text{ eV}$  に達する事を観測した。この時のシース電位は 6.8 V であり、反応性イオンエッチングの発生が確認されている 6.6 V と同程度である為、水素原子による物理エッチングよりも効率の高い反応性イオンエッチングによる Sn デブリ除去が進行すると期待できる。このように、水素圧力の選択により、EUV 集光鏡に付着した光源プラズマデブリ (Sn) を効率よく除去しうる事を示した。
- ④ 観測結果を元にして Sn デブリ除去レートを計算し、外部制御可能な水素圧力がデブリ除去の制御における重要なパラメータである事を明らかにした。Sn-LPP 生成レーザーエネルギー 200 mJ、光源プラズマからの距離 50 mm を前提とし

た場合、反応性イオンエッチングによるデブリ除去が期待できる水素圧力 50 Pa では、Sn-LPP 発光 1 回あたりの Sn 除去レートとして  $1.7 \times 10^{11} \text{ atom m}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$  と算出できる。この除去レート算出において、反応性イオンエッチングを考慮する場合は、水素原子による物理エッチングのみを考慮する場合に対して 2 桁程度大きな除去レートとなり、反応性イオンエッチングの有無が重要である。すなわち、Sn デブリ除去レートを向上するには電子温度が反応性イオンエッチングの発生に十分高い必要があり、バッファガスである水素圧力設定が EUV 光源装置におけるデブリ制御に対して重要である事を示した。

今後の課題として、以下の項目が挙げられる

- Sn-LPP 発光誘起水素プラズマのデブリ除去レート評価

第 4 章の最後に示したように、Sn-LPP 発光誘起水素プラズマは EUV 集光鏡に付着した Sn デブリを除去するのに十分な  $T_e$  を持っていると考えられる。そのデブリ除去レートを実測する事は、EUV 光源装置の設計において重要である。しかしながら、第 3 章の  $H\alpha$  発光計測の実験系では、EUV 照射強度が不足して観測可能なデブリ除去速度を得られない。また、第 4 章の LTS 計測実験系では、デブリ源の Sn-LPP と流体的に連通した場所に Sn デブリ除去レートの評価用センサあるいは評価用サンプルを配置せざるを得ず、Sn デブリの除去と付着が同時に起こる為、純粋なデブリ除去レートを評価できない。そこで、第 3 章の実験系を改造して、EUV 光出力、 $H_2$  圧力等の外部パラメータとデブリ除去レートの関係を実測する事を検討している。



## 謝辞

まず初めに、3年間の博士後期課程でご指導ご鞭撻いただいた山本直嗣教授に深く感謝いたします。なかなか成果を出せずご心配をおかけしました。論文製作に稚拙な部分もありましたが、山本教授のご指導のおかげで最後まで完遂できました。九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻の内野喜一郎名誉教授には、学部4年時の卒業研究から修士課程の3年間のご指導、さらには就職後にもプラズマ計測についてさまざまにご相談に乗っていただき、深く感謝いたします。北海道大学大学院工学研究院の富田健太郎准教授には、九州大学に助教として在籍された2020年まで、そして北海道大学に異動されてからも、レーザートムソン散乱計測の実施や、投稿論文の作成など、多岐にわたりご指導をいただきました。また、本論文の副査も担当していただき、丁寧にコメントをいただきました。深く感謝いたします。事務的な手続き等で支えてくださった、大内田映子事務補佐員に深く感謝します。この度、本論文の副査を担当していただき、私の論文に対して非常に丁寧に、かつ示唆に富んだコメントをいただきました。九州大学大学院総合理工学府の稲垣滋教授に深く感謝いたします。ご指摘のおかげで、本論文の意義、目的が一目でわかるように論理を修正する事ができました。

共に実験に取り組んだ、伊藤文崇氏、今田玲氏、堀田隼矢氏、Pan Yimin氏に深く感謝いたします。企業に在籍しての研究遂行にあたり、さまざまに取り計らい頂き、また助言いただいた、上司・同僚(元同僚)の齋藤隆氏、半井弘明氏、柳田達也氏、永井伸治氏、森田昌幸氏、戸室啓明氏に深く感謝いたします。その他、学会や論文投稿等で関わりのあった研究室外、大学外、国外の先生方、学生の皆様に感謝いたします。

非常に多くの方のおかげで、この3年間の研究活動を続ける事ができました。ここで得た知見を、今後少しでも役立てられるよう頑張っていきます。