

# 極端紫外領域における 多価イオン発光スペクトルの観測

中村信行研究室 加藤 弘行

## 1. 背景と目的

### 1.1 核融合実験プラズマ

フランスで建築中である国際熱核融合実験炉においてもプラズマから余剰なエネルギーや不純物を排出するダイバータと呼ばれる部分の材料として Mo が一つの候補となっている[1]。高温プラズマ中の粒子の衝突により、Mo 原子がスパッタされプラズマ中に混入すると多価イオン化され、X線などエネルギーの高い放射により光を放出することでプラズマ冷却する。したがってプラズマを高温に保つためにプラズマ中でどのような多価イオンが不純物として生成されているかを診断し、それらの流入を管理、制限する必要がある。そのためには、不純物である Mo のプラズマへの流入量や流入経路を正確に診断することが必要であるが、この際プラズマからの発光を調べる分光診断が有用となる。したがってその診断のために Mo 多価イオンの発光データが必要となる。核融合実験プラズマは高温、高密度なプラズマであるため、内殻電子の励起や二電子励起状態による衛星線などが観測され、取りうる遷移の組合せが豊富である。さらに価数の分布が広いいため、いくつかの価数の遷移が重なり合うことで、疑似連続スペクトルを形成する。よって核融合実験プラズマ解析のために詳細な価数分離された分光データが望まれている。

### 1.2 太陽における極端紫外光

太陽の大気中での磁気活動の影響を理解し、さらには地球や太陽圏への影響を予測する宇宙天気予報を正確なものにするためには、太陽からの放射を解明することが重要である。可視光の強度はほぼ一定である一方極端紫外光の強度は太陽フレア、コロナホールなどの磁気駆動現象の影響を受け 1000 倍も変化することがあり、最近の研究では極端紫外光の変動を理解し、これが宇宙天気と与える影響を

モデル化することに焦点が当てられている[2]。太陽大気に含まれる元素の中でも Fe については盛んに研究が行われ、発光スペクトルの同定も進んでいるが、C,O,N,F,Ne,S,Ar,Ni など太陽大気に含まれる重要な元素でありそれらの発光データも重要である。

### 1.3 極端紫外光源

極端紫外光を利用した研究は様々な分野で行われており、以下にいくつかの例を示す。

#### i) フォトリソグラフィ

半導体素子の製造工程に光を用いて回路パターンを形成するフォトリソグラフィという工程がある。現在は 193nm の ArF レーザーを用いた液浸リソグラフィとマルチパターンングを組み合わせることにより 7nm の解像寸法を実現している[3]。しかし、この方法ではプロセスが複雑で制御が難しく、工程数が長い、マスクが多い等の課題がある。そこで次世代リソグラフィの光源として期待されているのが 13.5nm の極端紫外光(EUV)である。EUV 光源の波長が 13.5nm に決まった背景として、光学系による制限が存在する。EUV 領域の光は物質に対する吸収率などの問題からレンズを用いた集光などができず、ミラーのみを使用して光学系を構築しなくてはならない。そのため、EUV 領域で高い反射率を持つミラーが要求され、中心波長 13.5nm で 70 %を超える高い反射率を持つ Mo/Si 多層膜ミラーの使用が決定された。波長が 13.5nm の光源として、Sn や Xe をターゲットとしたレーザー生成プラズマ(LPP)が有力視されている。このプラズマは高強度レーザーを固体表面に照射することでレーザーの電場により固体の電子が加熱され、この加熱された電子が原子に衝突することで生成される。さらに、13.5nm よりも短い 6.8nm において高い反射率を持つ La/B 多層膜ミラーの研

究も進められている。これらの研究から多層膜ミラーを用いた EUV リソグラフィの光源となるプラズマのターゲットとなる元素の発光データが必要とされている。

## ii)水の窓

他にも 2-4nm の EUV は顕微鏡の光源として開発が進められている。酸素と炭素の K 線の吸収端の間の 2-4nm の波長域は「水の窓」と呼ばれ、水の線吸収係数がタンパク質、核酸といった生体を構成する物質に比べ低い。そのためこの波長域の光源を利用した軟 X 線顕微鏡が実用化すれば、染色、脱水などの処理を必要とせず、水分を含んだままの生体の高分解な観察を可能とするため、広い応用が期待され、そのための光源開発が望まれている。顕微鏡の光源として、大型研究施設にあるような自由電子レーザーが一つの有力な手段となっているが、より小型で研究室規模であることが望ましいため、LPP を用いるものが開発されている。LPP 光源の効率を向上させるためには、多価イオンの発光波長および発光強度の価数依存性が水の窓領域での発光強度を最大化するプラズマの諸条件に直結するため、水の窓領域で強く発光する Bi,Zr,Mo の多価イオンの遷移波長や遷移確率などの価数依存性といった分光データが求められる。

## 1.4 研究目的

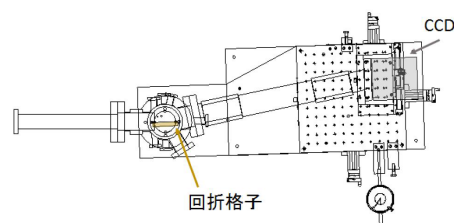
多価イオンは、核融合実験炉やレーザープラズマといった高温プラズマ中に多く存在するため、そのようなプラズマを診断および制御するためには多価イオンの分光データが必要である。また、レーザープラズマの次世代光源への利用のためには、光源の候補となる元素の発光の価数依存性といった分光データが必要とされている。そこで本研究では、極端紫外領域で求められている分光データ取得のため、小型電子ビームイオントラップを用いて Mo,Y 多価イオンについて価数分離した極端紫外域の発光の分光測定を行った。測定は電子ビームイオントラップ(EBIT)を用いて多価イオンを生成し、4-8nm,15-22nm,22-30nm の領域で行った。また、太陽の大気中で最も豊富な元素のひとつである S について発光データの収集を目的として 15-30nm の領域で EBIT を用いて分光測定を行った。測定したスペクトルについては Flexible

atomic code(FAC)を用いた衝突輻射モデル計算を行い価数と遷移の同定を試みた。

## 2. 実験

### 2.1 極端紫外分光器

本研究では、図 2.1 に示した極端紫外分光器を使用した。EUV は空気に吸収されてしまうため、光学系は真空容器内に入っている。光源である EBIT からの発光は線光源とみなせるためスリットを使用する必要がなく直接回折格子に入射される。回折格子で分散された光は CCD で検出される。使用する回折格子により入射角度を変化できるように回



折格子の中心を軸に回転できるようになっている。

図 2.1 EUV 分光器の概略図

### 2.2 分光実験

本研究では大型ヘリカル装置や LPP といったイオンの価数分布の広いプラズマ中で遷移の同定が困難とされている多価イオンの分光データを得ることを目的として、小型の EBIT である CoBIT と呼ばれる装置を用いて多価イオンの極端紫外域の発光スペクトルの観測を行った。今回は EUV 光源の候補となっている元素の中でも Mo に着目し、4-8nm,15-22nm,22-30nm の領域においてそれぞれ 305-680eV,150-975eV,150-975eV の間で電子ビームエネルギーを変化させて分光測定を行った。また、発光線の原子番号依存性、系統的理解を深めるために Y についても同じ波長域で等電子系列の分光測定を行い、発光線の価数、遷移の同定を行った。また、太陽大気の中で最も豊富に存在する元素の一つである S について 16-29nm の波長域において 365-680eV の間で電子ビームエネルギーを変化させて分光測定を行った。

## 3. 結果および考察

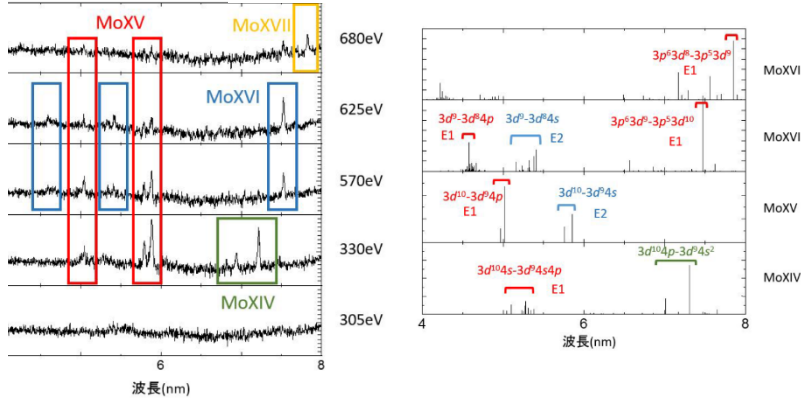
### 3.1 Mo 分光測定

#### 3.1.1 4-8nm

4-8nm 領域で観測されたスペクトルを図 3.1 に示

表 3.1 Mo のイオン化エネルギー

価数	イオン化エネルギー (eV)
13 → 14	305
14 → 15	545
15 → 16	598
16 → 17	652
17 → 18	708



す。また該当する Mo のイオン化エネルギーを表 3.1 にまとめた。このイオン化エネルギーの値と電子ビームエネルギーの値から観測された発光線の価数同定を行った。

図3.1 4-8nm における Mo 発光スペクトルと価数同定(左)

図3.2 実験スペクトルと理論計算によって得られたスペクトルの比較と遷移同定の結果(右)

これらの発光線の遷移を同定するために、Flexible Atomic Code(FAC) という計算コードを用いた衝突輻射モデル計算を行い、実験によって得られたスペクトルとの比較を行った(図 3.2)。 $E_e = 330\text{eV}$  では最大で 14 価までの多価イオンを生成できるが、7nm 付近の 2 本の発光線は  $E_e = 570\text{eV}$  の場合には観測されず、同様に  $E_e = 330\text{eV}$  で観測され始めた 5.8nm 付近の 2 本の発光線、5nm 付近の発光線とは異なるエネルギー依存性を表している。よって計算したスペクトルと位置が一致する 7nm 付近の 2 本の発光線を MoXIV の  $3d^{10}4p-3d^94s^2$  の二電子遷移、5.8nm 付近の 2 本の発光線は MoXV の  $3d-4s$  の E2 遷移、5nm 付近の発光線は  $3d-4p$  の E1 遷移と同定した。次に  $E_e = 570\text{eV}$  から現れ始めた 4.5nm, 5.5nm, 7.5nm 付近の発光線は計算結果との比較からそれぞれ、MoXVI の  $3d-4p$ ,  $3d-4s$ ,  $3p-3d$  と同定した。続いて、 $E_e = 680\text{eV}$  から現れた 8nm 付近の発光線は MoXVII の  $3p-3d$  と同定した。その結果と NIST のデータベースの波長値を表 3.2 にまとめた。

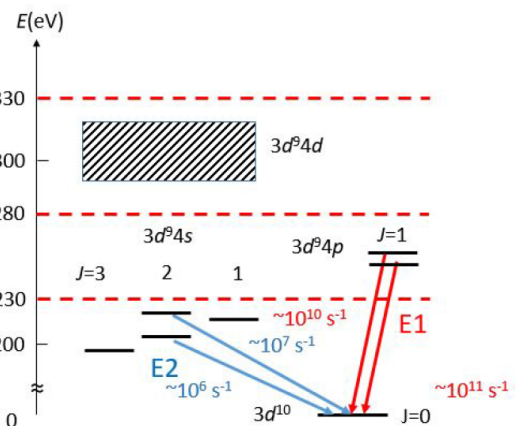
これらの発光線のうち、興味深いものとして、MoXV の E1 より強く発光している 5.8nm 付近の E2 遷移と MoXIV で観測された 7nm および 7.2nm 付近で観測された二電子遷移についての考察を行った。

表 3.2 4-8nm 領域における Mo イオンの発光線の実験結果とデータベースの比較

spectrum	transition type	NIST(nm)	measurement(nm)
XIV	$3d^{10}4p - 3d^94s^2$	6.95	6.939
XIV	$3d^{10}4p - 3d^94s^2$	7.13	7.216
XV	$3d^{10} - 3d^9$	5.0448	5.043
XV	$3d^{10} - 3d^94s$	5.7927	5.789
XV	$3d^{10} - 3d^94p$	5.8832	5.883
XVI	$3p^63d^9 - 3p^53d^{10}$	7.5869	7.526
XVII	$3p^63d^8 - 3p^53d^9$	7.9186	7.826

### i) MoXV の E2 遷移

図 3.3 は MoXV のエネルギー準位と E1, E2 それぞれの遷移の概略を示したものである。FAC によって計算された遷移確率は E1 が  $10^{11}\text{s}^{-1}$ 、E2 が  $10^6\text{s}^{-1}$  および  $10^7\text{s}^{-1}$  程度と E1 と E2 では 3,4 桁遷移確率が異なっているが、観測された発光線では強度が逆転している。この原因の一つとして考えられるのは、今回の実験で用いた CoBIT 内は電子密度が低いことである。CoBIT 内の電子密度は  $10^{10}\text{cm}^{-3}$  程度であり、LPP や核融合プラズマにおける  $10^{25}\text{cm}^{-3}$  に比べ圧倒的に低いため、励起状態が衝突を受ける前に放射により脱励起する。これにより遷移確率が低い(寿命が長い)遷移でも LPP や核融合プラズマ内よりも起こりやすい。また、励起レートが  $\sim 1\text{s}^{-1}$  と遷移確率に比べ小さいため遷移強度が遷移確率ではなく励起断面積に依存する。基底準位から E1, E2 遷移の上準位への励起断面積は FAC の計算結果によるといずれも  $10^{-20}\text{cm}^2$  程度であるため遷移確率が 3,4 桁程度異なっても



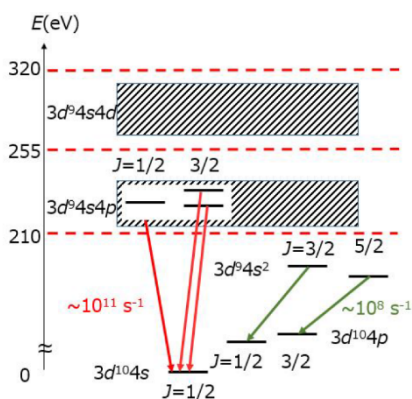
発光強度はほぼ同程度と考えられる。

図 3.3 MoXV のエネルギー準位の概略図と E1 遷

しかし、今回の実験で用いた回折格子は機械刻線回折格子(ruled grating) というタイプのもので今回の観測領域において短波長側にいくにつれて感度が著しく低下していくことが考えられる[4]。このため発光強度の詳細な比較には感度校正が必要である。

### ii)MoXIV の二電子遷移

次に MoXIV で観測された二電子遷移について考察する。通常二電子遷移は遷移寿命が長いので LPP や核融合プラズマなどの電子密度が高いプラズマでは強度が弱くなってしまいが、今回の実験では他の E1 遷移等の発光と同程度の密度で観測された。図 3.4 は MoXIV のエネルギー準位と 5nm 付近の E1 遷移と二電子遷移の概略を表したものである。FAC によって計算された遷移確率は E1 遷移がどちらも  $10^{11}\text{s}^{-1}$ 、二電子遷移が  $10^6\text{s}^{-1}$  および  $10^7\text{s}^{-1}$  程度と E1 と二電子遷移では 3,4 桁遷移確率が異なっているが、観測された発光線では強度が逆転している。FAC によって得られた上準位への励起断面積はいずれも  $10^{-20}\text{cm}^2$  であるため、MoXV での議論と同様に E1 と E2 遷移の発光強度



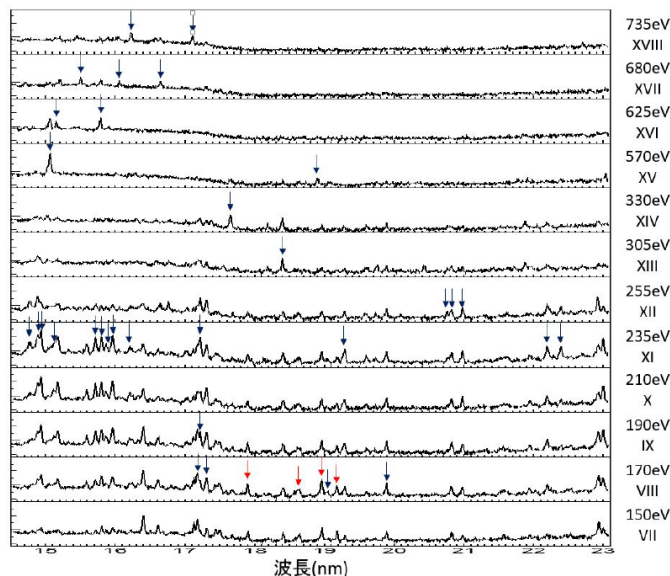
が同程度で観測されたと考えられる。

図 3.4 Mo<sup>13+</sup> のエネルギー準位の概略図と E1 遷移、二電子遷移それぞれの遷移確率

#### 3.1.2 15-22nm

次に、15-22nm 領域で観測されたスペクトルを図 3.5 に示す。グラフの右側の値は電子ビームエネルギー、ローマ数字はその電子ビームエネルギーにおいて支配的に存在すると考えられる Mo 多価イオンの価数を表している。発光線の同定はそれぞれの電子ビームエネルギーにおいて生成できる最大価数と発光強度の電子ビームエネルギー依存性から発光線の帰属

イオンの価数を同定した。さらに同定した発光線のうち、NIST[5] データベースで公開されているそれぞれの価数の共鳴線の波長と一致するものの遷移を同定した。図中の赤い矢印は遷移の同定ができた発光線、青い矢印は遷移の同定には至らなかった発光線を示



している。同定の結果を表 3.3 に観測された発光線と NIST データベースとの比較をまとめた。

図 3.5 各電子ビームにおける Mo 多価イオン発光スペクトルと価数同定(15-22nm)

表 3.3 15-22nm 領域における Mo 多価イオンの発光線の比較

spectrum	transition type	NIST(nm)[7]	measurement(nm)
XI	-	-	14.792
XI	-	-	14.887
XI	-	-	14.935
XV	-	-	15.069
XI	-	-	15.126
XVI	-	-	15.153
XXI	-	-	15.309
XVII	-	-	15.507
XI	-	-	15.718
XVI	-	-	15.792
XI	-	-	15.800
XI	-	-	15.870
XIX	-	-	15.910
XI	-	-	15.962
XVII	-	-	16.059
XI	-	-	16.208
XVIII	-	-	16.227
XIX	-	-	16.422
XVII	-	-	16.650
XVIII	-	-	17.110
VIII	-	-	17.176
IX	-	-	17.219
XI	-	-	17.219
VIII	-	-	17.309
XX	-	-	17.386
XIV	-	-	17.650
VIII	4p-5s	17.895	17.899
XIII	-	-	18.396
VIII	4p-5s	18.638	18.631
XV	-	-	18.896
VIII	4p-5s	18.961	18.960
VIII	-	-	19.032
VIII	4p-5s	19.177	19.177
XI	-	-	19.293
VIII	-	-	19.890
XII	-	-	20.760

#### 3.1.3 22-30nm

同様に 22-30nm で観測されたスペクトルを図 3.6 に示す。グラフの右側の値は電子ビームエネルギー、ローマ数字はその電子ビームエネルギーにおいて支配的に存在すると考えられる Mo 多価イオンの価数を表している。電子ビームエネルギーを 330eV より大きくした測定では発光線が得られなかった

ためスペクトルは割愛した。先ほどと同様に行った同定の結果を表 3.4 にまとめた。

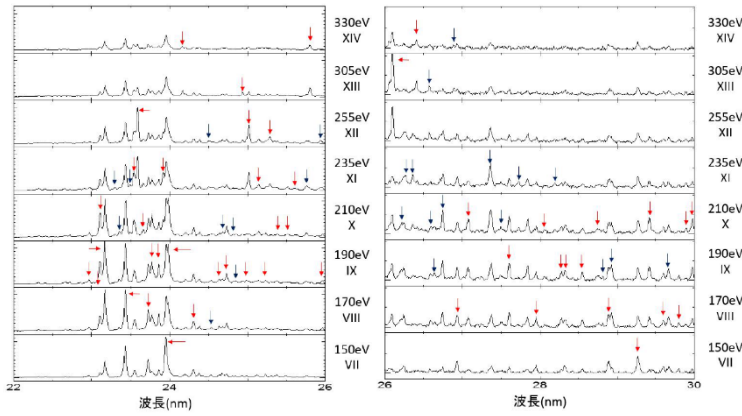


図 3.6 各電子ビームにおける Mo 多価イオン発光スペクトルと価数同定

表 3.4 22-30nm 領域の Mo 多価イオン発光線の比較

spectrum	transition type	NIST(nm)[7]	measurement(nm)	spectrum	transition type	NIST(nm)[7]	measurement(nm)
IX	4p-4d	22.961	22.969	XII	-	-	25.935
X	4p-4d	23.111	23.110	IX	4p-4d	25.957	25.960
IX	4p-4d	23.175	23.172	XIII	4p-4d	26.092	26.098
XI	-	-	23.301	X	-	-	26.218
X	-	-	23.358	XI	-	-	26.258
VIII	4p-4d	23.431	23.430	XI	-	-	26.350
XI	-	-	23.476	XIV	4d-4f	26.413	26.408
XI	4p-4d	23.563	23.539	XIII	-	-	26.576
XII	4p-4d	23.585	23.586	X	-	-	26.593
X	4p-4d	23.649	23.657	IX	-	-	26.639
VIII	4p-4d	23.722	23.724	X	-	-	26.745
IX	4p-4d	23.756	23.768	XIV	-	-	26.887
IX	4p-4d	23.859	23.860	VIII	4p-4d	26.935	26.936
XI	4p-4d	23.912	23.915	X	4p-4d	27.071	27.079
VII	4p-4d	23.950	23.950	XI	-	-	27.365
IX	4p-4d	23.989	23.981	X	-	-	27.494
XIV	4p-4d	24.161	24.161	IX	4p-4d	27.603	27.602
VIII	4p-4d	24.301	24.306	XI	-	-	27.723
XII	-	-	24.504	VIII	4p-4d	27.948	27.954
VIII	-	-	24.532	X	4p-4d	28.047	28.055
IX	4p-4d	24.650	24.638	XI	-	-	28.193
X	-	-	24.681	IX	4p-4d	28.273	28.280
IX	4p-4d	24.730	24.731	IX	4p-4d	28.317	28.328
X	-	-	24.816	IX	4p-4d	28.535	28.549
IX	-	-	24.844	X	4p-4d	28.742	28.745
XIII	4p-4d	24.931	24.937	IX	-	-	28.814
IX	4p-4d	24.991	24.986	VIII	4p-4d	28.884	28.892
XII	4p-4d	25.011	25.017	IX	-	-	28.929
XI	4p-4d	25.135	25.143	VII	4p-4d	29.264	29.267
IX	4p-4d	25.242	25.234	X	4p-4d	29.427	29.418
XII	4p-4d	25.252	25.290	VIII	4p-4d	29.591	29.601
X	4p-4d	25.373	25.385	IX	-	-	29.666
X	4p-4d	25.516	25.523	VIII	4p-4d	29.792	29.799
XI	4p-4d	25.602	25.607	X	4p-4d	29.908	29.896
XI	-	-	25.758	X	4p-4d	29.951	29.975
XIV	4p-4d	25.799	25.800				

## 3.2 Y 分光測定

### 3.2.1 4-8nm

4-8nm 領域で観測されたスペクトルを図 3.9 に示す。また該当する Y のイオン化エネルギーを表 3.5 にまとめた。図 3.7 中の印をつけた発光線は 400eV, 495eV におけるスペクトルでは観測されなかったため、これらの発光線は 445eV で生成することができる最大価数である Y XIII の発光と同定ができた。Y XIII の発光線の遷移を同定するためにモデル計算(図 3.7)との比較を行った。その結果、波長値の一致から 6.5nm 付近の発光線は  $3d^4p$ 、7.5~8nm

表 3.5 Y のイオン化エネルギー

価数	イオン化エネルギー (eV)
6 → 7	305
7 → 8	545
8 → 9	598
9 → 10	652
10 → 11	708
11 → 12	305
12 → 13	545
13 → 14	598
14 → 15	652
15 → 16	708
16 → 17	708

付近の発光線は  $3d^4s$  の遷移と同定した

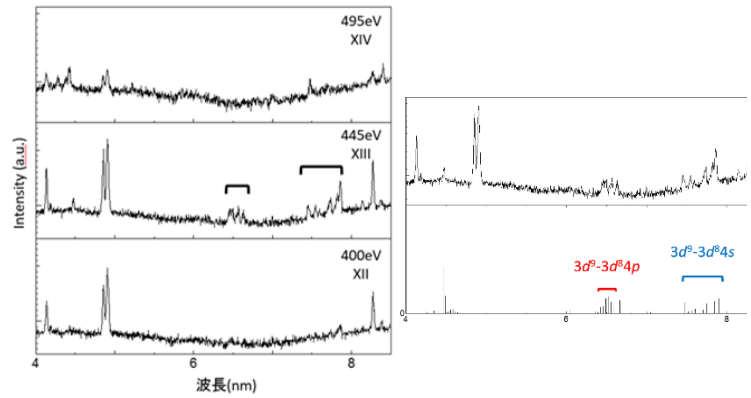


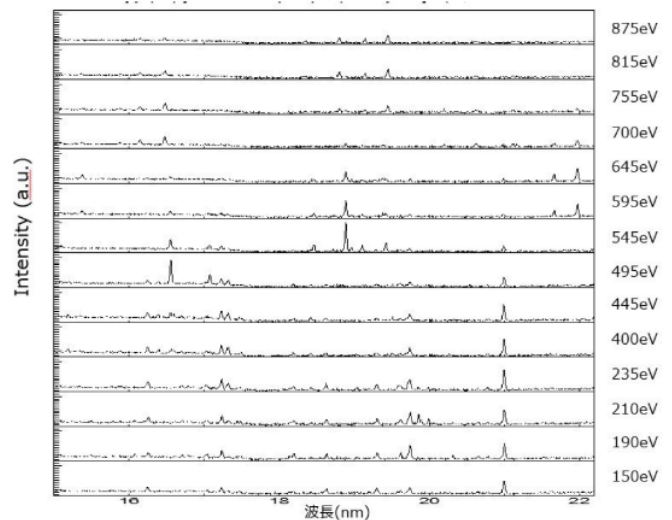
図 3.7 4-8nm の各電子ビームにおける Y 多価イオン発光スペクトルと価数同定 (左)

図 3.8 実験と理論スペクトルの比較と遷移同定(右)

しかし、Mo の観測において得られた MoXV の 5nm 付近の E1 遷移と同じ遷移の発光線は Lokasani ら[6] の研究においては 7.2nm 付近で観測されたが、今回の実験では観測することができなかった。

### 3.2.2 15-22nm

15-22nm 領域で観測されたスペクトルを図 3.9 に示す。いくつかの発光線が観測されたが、試料を導入せずに観測を行った際のスペクトルとの比較からこれらの発光は全て実験装置内の不純物である N,O の発光であり、この領域においては Y の発



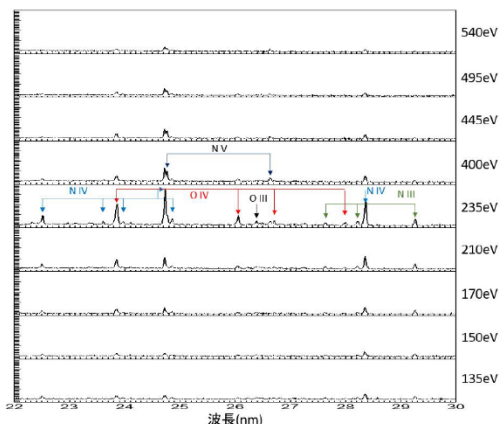
光は観測することができなかった。

図 3.9 15-22nm の各電子ビームにおける発光スペクトル

### 3.2.3 22-30nm

22-30nm 領域で観測されたスペクトルを図 3.10

に示す。先ほどと同様にいくつかの発光線が観測されたが、試料を導入せずに観測を行った際のスペク



トルとの比較からこれらの発光は全て実験装置内の不純物の発光であり、この領域においてはYの発光を観測することはできなかった。

図 3.10 15-22nm の各エネルギーにおける発光スペクトル

### 3.3 S 分光測定

16-29nm の領域で観測されたスペクトルを図 3.13 に、FAC を用いた衝突輻射モデル計算の結果を発光強度を縦軸として図

3.11 に示す。また S のイオン化エネルギーを表 3.6 に示す。図中の右の値は電子ビームエネルギーを示している。

表 3.6 S のイオン化エネルギー

価数	イオン化エネルギー (eV)
7 → 8	328
8 → 9	381
9 → 10	436
10 → 11	495
11 → 12	555
12 → 13	652

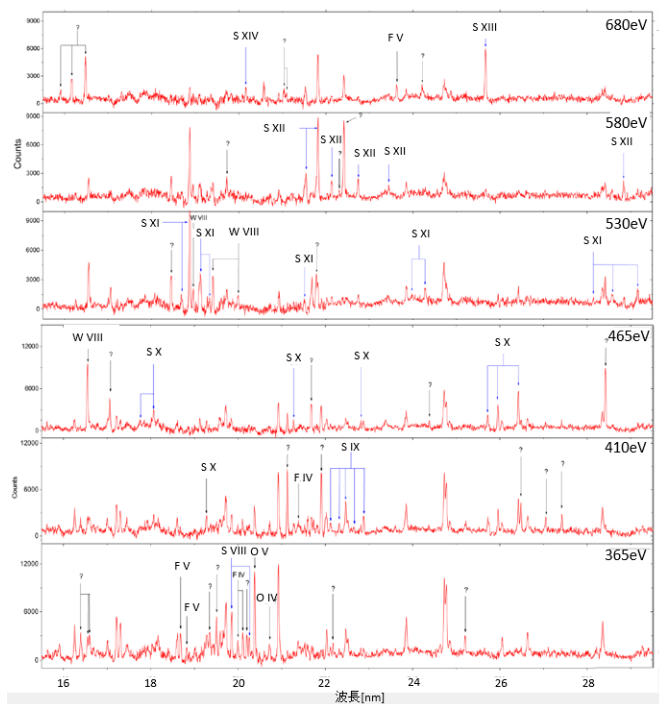
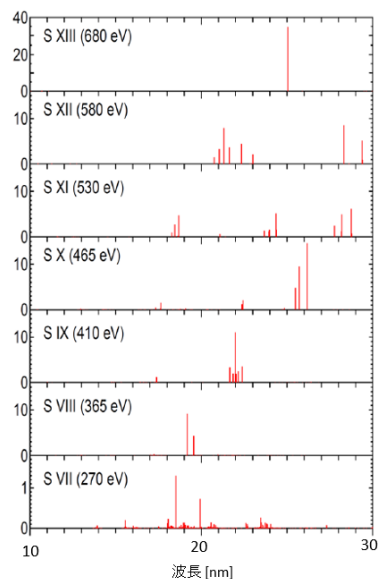


図 3.11 16-29nm の各電子ビームにおける発光スペクトル

発光線の同定は、それぞれの電子ビームエネルギーにおいて生成できる最大価数と、発光強度の電子ビームエネルギー依存性および衝突輻射モデルの計算結果(図 3.12)との比較から発光線の帰属イオン



の価数を同定した。F の発光線が観測されたのは SF<sub>6</sub> を CoBIT 内に導入して実験を行ったためである。

図 3.12 衝突輻射モデル計算による S VII-XIII の計算スペクトル

## 4. 結論

極端紫外領域における価数ごとに分離した Mo 多価イオンの発光を観測を行い、4-8nm 領域において MoXV の E2 遷移の強い発光、MoXIV の二電子遷移の発光を観測し、本来強度が弱いはずである E2, 二電子遷移が強く発光した原因を CoBIT 内の電子密度、励起断面積の影響であると推定した。15-22nm、22-30nm の領域の Mo の発光について NIST に掲載されていない発光について遷移の同定には至らなかったが、価数の同定を行った。Y については、先行研究によって観測されていた 7.2nm 付近の Y XIII の 3d4p の E1 遷移、まだ観測されていない Y XII の 3d4s の E2 遷移を観測することができず、回折格子の感度の影響が小さいと考えられる波長域での発光強度の比較を行うことができなかった。しかし、NIST には掲載されていない Y XIII の 3d4p, 3d4s の発光線を確認した。

## 参考文献

- [1] M. Chowdhuri, et al., PFR.2 S1060 (2007)
- [2] P. Beiersdorfer et al., Astrophys J 2014;788:25
- [3] <https://www.nikonprecision.com/products-and-technology/immersion-and-multiple-patterning/nsr-s631e/>
- [4] M.Bikas Chowdhuri, et al., REVIEW OF SCIENTIFIC

INSTRUMENTS78, 023501(2007)

[5] <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>

[6] R.Lokasani,et al.,J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 48 (2015)