レーザーオリジナル

鉄(Ⅲ)オキサレート化学光量計による エキシマレーザーの光量測定 (エキシマレーザーの化学的光量測定)

泉 佳 伸*・江 間 喜美子*・山 本 忠 史*・河 西 俊 一**
清 水 雄 一**・杉 本 俊 一**・鈴 木 伸 武**

(1990年11月14日 受理)

Actinometry of an Excimer Laser with a Ferrioxalate Chemical Actinometer

Yoshinobu IZUMI*, Kimiko EMA*, Tadashi YAMAMOTO*, Shunichi KAWANISHI**,
Yuichi SHIMIZU**, Shunichi SUGIMOTO** and Nobutake SUZUKI**

(Received November 14, 1990)

Actinometry of intense UV lights from ArF, KrF and XeF excimer lasers has been studied with a ferrioxalate chemical actinometer. The relation between the number of photons per pulse (N) and the absorbance change per pulse (ΔA) at 510 nm is expressed by using a first-order function, $N = a \cdot \Delta A - b$. (a , b : numerical constants characterized by a laser-wavelength). The experimental errors in this method were 4.8, 5.2, and 1.6% for ArF, KrF and XeF excimer lasers, respectively. The results prove that the ferrioxalate chemical actinometer is satisfactorily usable as an actinometer for excimer lasers.

Key Words: Actinometry, Ferrioxalate chemical actinometer, Excimer laser, UV light.

1. はじめに

近年、レーザーの利用は分光分析、計測、通信、医学分野のみならず、微細加工、化学合成、同位体分離などの化学プロセスへと拡大、多様化しつつある。レーザー利用の多様化に伴い、レーザーの光量測定法の研究はますます重要性が高まっている。現在、レーザーの光量測定法

として、カロリメーターを用いる熱的測定法、光電変換素子を用いる光電的測定法、感光剤を用いる光化学的測定法などが提案されているが、カロリメーターを用いる熱的測定法が広い波長域で安定であり、しかも測定精度が高いので、レーザー光量測定法の主流となっている¹⁾。

しかし、カロリメーターの受光部はエキシマレーザー光のような高フルエンスかつ高エネルギー

* 大阪大学工学部原子力工学科 (〒565 吹田市山田丘2-1)

** 日本原子力研究所大阪支所 (〒572 寝屋川市三井南町25-1)

* Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University (2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565)

** Osaka Laboratory for Radiation Chemistry, Japan Atomic Energy Research Institute (25-1 Mii-minami, Neyagawa, Osaka 572)

ギーの光の入射によって比較的劣化しやすいので、カロリメーターを高い頻度で使用する場合には測定値の信頼性が問題になる。また、レーザー光化学反応の研究においては種々の形状の反応容器が用いられるため、カロリメーターを用いる方法では反応系内に吸収された光量を直接評価することができず、レーザー光照射によって誘起される化学反応を定量的に解析することが困難である。例えば、エキシマレーザー光の光量は窓材の表面反射や吸収によって10%以上も減衰することがある。このため、レーザー光の吸収光量を直接測定できる化学的測定法の確立が望まれている。

一方、紫外ランプ光の光量測定には、鉄(Ⅲ)から鉄(Ⅱ)への還元反応(反応(1))を利用した鉄(Ⅲ)オキサラト化学光量計²⁾が広く用いられている。

しかし、鉄(Ⅲ)オキサラト化学光量計を利用したレーザーの光量測定法についての研究は非常に少なく、N₂レーザー(337.1 nm)の光量測定法の研究がなされているのみで^{3,4)}、高フルエンスのエキシマレーザーの光量測定法についての研究例は見当たらない⁵⁾。

本論文では、エキシマレーザーの光量測定法としての鉄(Ⅲ)オキサラト化学光量計の適用性について検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 鉄(Ⅲ)オキサラト化学光量計溶液の調製

鉄(Ⅲ)オキサラト化学光量計溶液に使用するトリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸カリウム3水和物(K₃[Fe(C₂O₄)₃]・3H₂O)は、硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)12水和物を出発物質として合成した⁶⁾。トリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸カリウム3水和物は3回再結晶を行うことにより精製し、光による劣化を防ぐために遮光して保存した。

精製したトリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸カリウ

ム3水和物を一定量正確に秤量し、0.1Nの硫酸で希釈して6.0 mM溶液に調製し、これを標準の光量計溶液として使用した^{2,7,8)}。また、鉄(Ⅲ)から鉄(Ⅱ)への還元反応に及ぼす鉄(Ⅲ)の初期濃度の影響を調べる実験はトリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸カリウム濃度を1.0 mMから24.0 mMの範囲で変化させて行った。本操作は、自然光による鉄(Ⅲ)の還元反応を防ぐためにすべて暗室内赤色安全灯下で行った。

2.2 エキシマレーザー光照射

合成石英製レーザー光入射窓(厚さ3 mm, 直径: 36 mm)を取り付けたパイレックスガラス製光化学反応容器(容積: 91.5 ml, 光路長: 70.0 mm, Fig. 1 参照)に2.1で調製した光量計溶液70.0 mlを充填した。エキシマレーザー光照射に先立って、光量計溶液を暗所で攪拌(500 rpm)しながら、窒素ガスを50 ml/minの流量で15分間通気して、溶存酸素を除去した。ついで、光量計溶液にLumonics社製エキシマレーザー(Hyper Ex-460)からのArF(193 nm), KrF(248 nm)およびXeF(350 nm)エキシマレーザー光(周波数: 1 Hz, パルス幅: 10~20 ns)を室温で照射した。エキシマレーザーの発振状態のゆらぎによるパルスエネルギーのばらつきは、ArFおよびKrFエキシマレーザーで3%, XeF

Fig. 1 Reaction vessel.

エキシマレーザーで1%であった。なお、本実験条件下においては、エキシマレーザー光照射による光量計溶液の温度上昇はほとんど認められなかった。ビームの形状はArFおよびKrFエキシマレーザー光では 8×33 mm, XeFレーザー光では 9×33 mmであった。なお、照射中に反応容器内への空気の流入を防ぐため、試料採取口および窒素ガス通気口に密栓をした。また、酸素の影響を調べる実験では、照射中に酸素を50ml/minの流量で通気しながらエキシマレーザー光を照射した。照射実験はすべて赤色安全灯下で行った。

2.3 カロリメーターによる光量測定

エキシマレーザーのパルスエネルギーの測定にはScientech社製カロリメーター(Model 38-4UV5)を用いた。光量計溶液の照射前後にレーザーパルスエネルギーを測定し、照射光量を求めた。また、測定に用いたカロリメーターが正常に作動していることを確認するために、内蔵ヒーターを用いて校正されたOphir社製カロリメーター(Model FL100A-EX)と比較した。両者のカロリメーターによる測定値は $\pm 1\%$ 以内でよく一致しており、正常に作動していることを確認した。

レーザーパルス当りの光子数 N は、カロリメーターで測定したパルスエネルギー E (mJ)とレーザー光の波長 λ (nm)を用いて、式(2)より算出した。

$$N = (\lambda E / 198.6) \times 10^{15} \quad (2)$$

反応容器内に入射した光子数を求めるにあたっては、レーザー光入射窓の吸収や表面反射などによるレーザー光の各波長での減衰を補正した。なお、本照射条件下では、反応容器内に入射した光は光量計溶液に完全に吸収されていることを確認した。

2.4 鉄(II)の定量分析

エキシマレーザー光照射した光量計溶液の一定量を採取し、これに発色剤(0.1% 1,10-フェ

ナントロリン水溶液1.0 ml), ついで緩衝溶液(0.6M酢酸ナトリウム-0.18M硫酸混合液0.5ml)を添加して発色させ²⁾, 遮光して30分間放置した後に、鉄(II)-フェナントロリン錯体の極大吸収波長(510 nm)での吸光度を島津製作所製紫外可視分光光度計(UV-2100)を用いて測定した。パルス当りの鉄(II)の生成量 Y (Fe^{2+})は、鉄(II)-フェナントロリン錯体の510 nmでの吸光度のレーザーパルス当りの変化 ΔA から式(3)を用いて求めた。

$$Y(\text{Fe}^{2+}) = (\Delta A \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot N_A / \epsilon \cdot V_1) \times 10^{-3} \quad (3)$$

ここで、

- $Y(\text{Fe}^{2+})$: 生成した鉄(II)の数,
- V_1 : 採取した光量計溶液の容積(1.0 ml),
- V_2 : 照射した光量計溶液全体の容積(70.0 ml),
- V_3 : 希釈後の光量計溶液(発色剤添加後)の容積(20.0 ml),
- N_A : アボガドロ数(6.022×10^{23}),
- ϵ : 鉄(II)-フェナントロリン錯体の510 nmでのモル吸光係数(1.11×10^4 l/mol $\cdot$ cm).

3. 結果および考察

3.1 吸光度と光子数との関係

エキシマレーザー光照射による鉄(III)オキサラト化学光量計溶液(発色後)の吸光度と光子数との関係を明らかにするために、光量計溶液を窒素飽和下でArF, KrFおよびXeFエキシマレーザー光照射し、発色後の吸光度を測定した。

吸光度と吸収光子数との関係をFig. 2に示した。図から明らかなように、吸光度はいずれのエキシマレーザー光照射の場合にも吸収光子数が増加するとともに直線的に増加し、直線の傾き、すなわち吸収光子数当りの吸光度変化の大きさはXeF > KrF > ArFの順であった。ArF, KrFおよびXeFエキシマレーザー光照射の場合、吸光度と吸収光子数との関係は、吸収光子

Fig. 2 Relation between the absorbance and the number of absorbed photons. $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ conc., 6.0 mM; N_2 -saturated. $\bigcirc$, ArF-laser (1.96×10^{17} photons/pulse); $\square$, KrF-laser (2.23×10^{17} photons/pulse); $\triangle$, XeF-laser (3.70×10^{17} photon/pulse).

数がそれぞれ少なくとも実験範囲内である 2.05×10^{19} , 2.51×10^{19} および 1.74×10^{19} 個までで直線性が良かった。このことは、鉄(Ⅲ)オキサラト化学光量計が高フルエンス紫外光であるエキシマレーザー光の光量計として利用可能であることを示唆している。

3.2 吸光度変化とパルス当りの光子数との関係

吸光度変化に及ぼすパルス当りの光子数(パルスエネルギー)の影響を明らかにするために、光量計溶液を窒素飽和下でArF, KrFおよびXeFエキシマレーザー光照射し、パルス当りの吸光度変化(ΔA)を測定した。

吸光度変化とパルス当りの吸収光子数(N)との関係をそれぞれFigs. 3~5に○印で示した。これらの図から明らかのように、いずれのエキシマレーザー光照射の場合も ΔA はパルス当りの吸収光子数が増加するとともに直線的に増加した。パルス当りの吸収光子数が小さい場合、鉄(Ⅲ)の光還元反応による鉄(Ⅱ)生成の量子収率(Φ)はKrFエキシマレーザー光照射($5.71 \times$

10^{16} 光子/パルス, 45.7 mJ/パルス)では1.33およびXeFエキシマレーザー光照射(8.35×10^{16} 光子/パルス, 44.6 mJ/パルス)では1.24であり、ほぼ同じ波長の紫外ランプ光照射によって得られた鉄(Ⅱ)生成の量子収率²⁾(253.7 nm: $\Phi = 1.25$, 365 nm: $\Phi = 1.18$)とよく一致している。このことは、パルスエネルギーが低い領域(<

Fig. 3 Relation between the absorbance change and the number of absorbed photons per pulse in ArF-laser irradiation. $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ conc., 6.0 mM. $\bigcirc$, N_2 -saturated; $\square$, O_2 -saturated.

Fig. 4 Relation between the absorbance change and the number of absorbed photons per pulse in KrF-laser irradiation. $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ conc., 6.0 mM. $\bigcirc$, N_2 -saturated; $\square$, O_2 -saturated.

Fig. 5 Relation between the absorbance change and the number of absorbed photons per pulse in XeF-laser irradiation. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ conc., 6.0 mM. ○, N_2 -saturated; □, O_2 -saturated.

46 mJ/パルス)においてはエキシマレーザー光照射による鉄(Ⅲ)の還元反応がランプ光照射の場合と同様な機構で起こっていることを示している。

また、パルス当りの吸収光子数が大きい場合には、紫外ランプ光照射の場合と比較して鉄(Ⅱ)生成の量子収率は小さくなり、例えばKrFエキシマレーザー光照射(5.24×10^{17} 光子/パルス)では0.898, XeFエキシマレーザー光照射(4.19×10^{17} 光子/パルス)では1.12に減少した。このようなパルス当りの吸収光子数の増加による鉄(Ⅱ)生成の量子収率の減少は、トリス(オキサト)鉄(Ⅲ)イオンへの多光子吸収、高密度に生成した励起トリス(オキサト)鉄(Ⅲ)イオンへの光子の再吸収およびこれらの励起種の相互作用による失活に基づく鉄(Ⅲ)の還元反応の減少に起因するものであると推測される。

また、Figs. 3～5から明らかなようにArF, KrFおよびXeFエキシマレーザー光照射の場合、 ΔA とパルス当りの吸収光子数との関係は吸収光子数がそれぞれ $5.39 \times 10^{16} \sim 2.30 \times 10^{17}$ 光子/パルス, $5.71 \times 10^{16} \sim 5.24 \times 10^{17}$ 光子/パルスおよび $8.35 \times 10^{16} \sim 4.19 \times 10^{17}$ 光子/パルス

の範囲内で直線になり、パルス当りの吸収光子数 N は最小自乗法によりパルス当りの吸光度変化 ΔA の関数としてそれぞれ式(4)～(6)のように表すことができる。

$$\text{ArF} : N = 1.30 \times 10^{20} \cdot \Delta A - 3.18 \times 10^{16} \quad (4)$$

$$\text{KrF} : N = 8.62 \times 10^{19} \cdot \Delta A - 3.51 \times 10^{16} \quad (5)$$

$$\text{XeF} : N = 7.10 \times 10^{19} \cdot \Delta A - 1.17 \times 10^{16} \quad (6)$$

この方法を用いた光量測定誤差は、本実験条件におけるパルスエネルギー範囲内においてArF, KrFおよびXeFエキシマレーザー光照射の場合、レーザーの発振のゆらぎを含めた標準偏差で表すとそれぞれ4.8%, 5.2%および1.6%であった。これらの結果は、鉄(Ⅲ)オキサト化学光量計を利用したエキシマレーザーの光量測定法が精度の高い優れた方法であることを示している。

3.3 酸素の影響

鉄(Ⅲ)オキサト化学光量計による光量測定は反応(1)に示したように鉄(Ⅲ)の光還元反応を利用している。このため、系内に酸素が存在すると光反応で生成した鉄(Ⅱ)が鉄(Ⅲ)に酸化され、還元反応の効率が低下することが予想される。そこで、エキシマレーザー光照射による鉄(Ⅲ)オキサト化学光量計の光還元反応に及ぼす酸素の影響を明らかにするために、光量計溶液に酸素を通気(50 ml/min)しながらArF, KrFおよびXeFエキシマレーザー光を照射し、発色後の ΔA とパルス当りの吸収光子数との関係をそれぞれFigs. 3～5に□印で示した。

これらの図から明らかなように、エキシマレーザー光照射による鉄(Ⅲ)オキサト化学光量計溶液(発色後)の吸光度変化は、いずれのエキシマレーザー光照射の場合も酸素が存在することにより減少した。その減少の割合はArF, KrFおよびXeFエキシマレーザー光照射の場合、それぞれ66～71%, 79～91%, 89～97%であり、鉄(Ⅱ)生成量の減少の大きさはArF > KrF > XeFエキシマレーザー光照射の順であっ

た。

酸素は反応(7)、(8)のように紫外光照射によってオゾンを生産することが知られている⁹⁾。

エキシマレーザー光のような高強度かつ高エネルギーの光を照射した場合には、さらにオゾンを効率的に生成することが考えられる。一方、水溶液中の鉄(Ⅱ)は反応(9)、(10)のようにオゾンによって容易に酸化される¹⁰⁾。

したがって、これらの事実から酸素による吸光度変化の減少、すなわち鉄(Ⅱ)の生成量の減少は、光還元反応で生成した鉄(Ⅱ)が主に反応(9)、(10)のようにオゾンにより鉄(Ⅲ)に酸化されるためであると考えられる。また、上述したように酸素による鉄(Ⅱ)の生成量の減少の大きさが $\text{ArF} > \text{KrF} > \text{XeF}$ エキシマレーザー光照射の順であるのは、酸素によるレーザー光の吸収の大きさの順序に対応しており¹¹⁾、反応(7)、(8)を通して生成するオゾンの濃度がこの順に大きくなるためであると考えられる。

これらの結果は、鉄(Ⅲ)オキサラト化学光量計をエキシマレーザー光の光量計として利用する場合には、酸素を除去した雰囲気下(例えば窒素飽和下など)で光量測定を行う必要があることを示している。

3.4 鉄(Ⅲ)濃度の影響

パルス当りの吸光度変化(ΔA)に及ぼす鉄(Ⅲ)の初期濃度の影響を明らかにするために、トリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸カリウム濃度を1.0 mMから24.0 mMの範囲で変化させ、窒素飽和下でKrFエキシマレーザー光(4.17×10^{17} 光子/パルス)を照射し、発色後の吸光度変化を

Fig. 6 Relation between the absorbance change per pulse and the $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ concentration in KrF-laser irradiation. N_2 -saturated. Number of absorbed photons per pulse, 4.17×10^{17} photons/pulse.

測定した。

吸光度変化とトリス(オキサラト)鉄(Ⅲ)酸カリウム濃度との関係をFig. 6に示した。図から明かなように、 ΔA は鉄(Ⅲ)濃度が1.0 mMから24.0 mMの範囲ではほとんど一定であり、鉄(Ⅲ)の初期濃度の影響はほとんどなかった。このことは、鉄(Ⅲ)オキサラト化学光量計をエキシマレーザー光の光量計として用いる場合、レーザー光化学反応容器の形状、大きさ(例えば光路長など)に合わせて1.0 mMから24.0 mMの範囲で任意の鉄(Ⅲ)濃度に光量計溶液を調製し、光量測定を行うことができることを示している。

4. おわりに

鉄(Ⅲ)オキサラト化学光量計のエキシマレーザーの光量計としての適用性を、ArF、KrFおよびXeFエキシマレーザー光照射の場合について検討した。ArF、KrFおよびXeFエキシマレーザーのパルス当りの光子数 N は、パルス当りの吸光度変化 ΔA から次の式を用いて求めることが出来た。

$$\text{ArF} : N = 1.30 \times 10^{20} \cdot \Delta A - 3.18 \times 10^{16} \quad (4)$$

$(5.39 \times 10^{16} \sim 2.30 \times 10^{17}$ 光子/パルス)

$$\text{KrF} : N = 8.62 \times 10^{19} \cdot \Delta A - 3.51 \times 10^{16} \quad (5)$$

$(5.71 \times 10^{16} \sim 5.24 \times 10^{17}$ 光子/パルス)

$$\text{XeF} : N = 7.10 \times 10^{19} \cdot \Delta A - 1.17 \times 10^{16} \quad (6)$$

$(8.35 \times 10^{16} \sim 4.19 \times 10^{17}$ 光子/パルス)

本方法の光量測定誤差を標準偏差を用いて表すとArF, KrFおよびXeFエキシマレーザー照射の場合にそれぞれ4.8%, 5.2%および1.6%であり, 鉄(III)オキサラト化学光量計を利用したエキシマレーザーの光量測定法が精度の高い優れた方法であることを明らかにした。

なお, この光量測定法は生成した鉄(II)の酸化を防ぐために, 光量計溶液中の酸素を除去した条件で行う必要がある。

参 考 文 献

- 1) 本田辰篤: 電子技術総合研究所研究報告, 第837号 (1983).
- 2) C. G. Hatchard and C. A. Parker: Proc. Roy. Soc. London A235 (1956) 518.
- 3) H. Gruter: J. Appl. Phys. 51 (1980) 5204.
- 4) F. Karel and J. Novak: Chem. Listy 73 (1979) 1276.
- 5) Ted R. Evans: *Applications of Lasers to Chemical Problems* (John Wiley & Sons, 1982) p.194.
- 6) 荻野和子: 化学教育 30 (1982) 79.
- 7) C. A. Parker: Proc. Roy. Soc. London A220 (1953) 104.
- 8) C. A. Parker: Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 1213.
- 9) P. H. Krupenie: J. Phys. Chem. Ref. Data 1 (1972) 423.
- 10) T. C. Yang and W. C. Neely: Anal Chem. 58 (1986) 1551.
- 11) K. Watanabe, E. C. Y. Inn and M. Zelikoff: J. Chem. Phys. 21 (1953) 1026.