

ウルトラピュア大気圧 He プラズマ中の準安定 He 原子に対する極微量不純物の影響

日大生産工(院) ○池田 隼輝 羽田 拓実
阪大工 吉田 実加 北野 勝久 島津製作所 品田 恵 日大生産工 荒巻 光利

1 はじめに

近年、大気圧プラズマの研究が盛んに行われている。低気圧プラズマに比べて真空器材が不要なため、その分のコストを抑えることができる。また低圧環境下では不可能であった生体等への直接照射が可能な面も大気圧プラズマの利点である。さらに本研究で扱うプラズマは誘電体バリア放電によって低温プラズマが実現されており、熱による損傷がないため、医療器具の殺菌や人体に直接照射することで止血、食品に直接照射して腐食の進行を防げることから医療や農業の分野での応用が期待されている。

生成されたプラズマは肉眼で見ると、Fig.1のようにジェット状に見える。しかしこのジェット状のプラズマを高速カメラで撮影すると、Fig.2のようにプラズマは弾状の形をしている。この弾状のプラズマは10km/s程度と高速で移動するため、肉眼ではプラズマはジェット状に見える。この弾状のプラズマはプラズマビュレットと呼ばれている。

ヘリウムダイマー (He_2^*) の発光による光イオン化が高感度化学分析装置等で利用されている。ヘリウムダイマーは (1) 式に示すように準安定ヘリウム原子 (He^*) と二つのヘリウム原子の三体衝突によって生成されるため、準安定ヘリウム原子の情報は非常に重要である。



ヘリウムガス中の不純物濃度を減少させ準安定ヘリウム原子を増加させたところ、Fig.3のように放電形状の変化や、Fig.4のように真空紫外発光の増大が確認されている。このような背景から、プラズマ生成用のヘリウムガス中の不純物濃度を低下させたガス純度の非常に高いプラズマに注目し始めた。ヘリウムガス中の不純物濃度をppbオーダーまで低下させて生成したプラズマを我々はウルトラピュアプラズマと称しており、基礎物理的な研究観点においてもとても重要なものになると考えた。

本講演では、ウルトラピュアプラズマ中の準安定ヘリウム原子の寿命測定の結果について発表する。



Fig.1 Atmospheric pressure Helium plasma jet

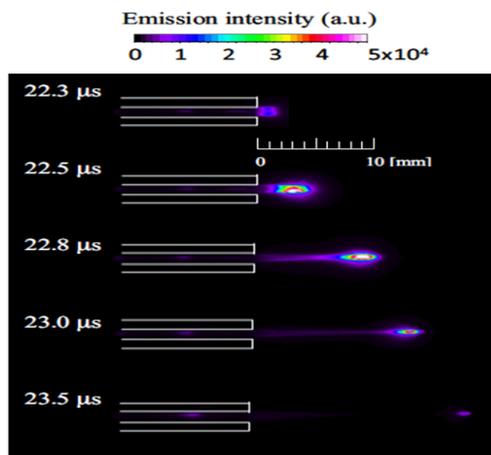


Fig.2 Propagation of plasma bullet taken by ICCD camera¹⁾

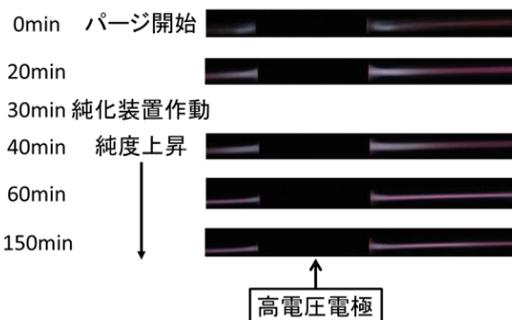


Fig.3 Changes in discharge shape by decrease in impurity concentration

Influence of Very Small Amount of Impurities on Metastable Helium Atoms in Ultrapure Atmospheric Pressure Helium Plasma

Toshiki IKEDA, Takumi HADA,

Mika YOSHIDA, Katsuhisa KITANO, Kei SHINADA, and Mitsutoshi ARAMAKI

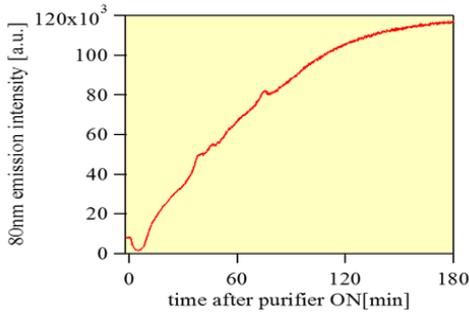


Fig.4 Variation of vacuum ultraviolet emission by decrease in impurity concentration²⁾

2 実験方法

2-1 実験系

実験装置をFig.5に示す。誘電体である石英管(内径2mm, 外径4mm, 長さ1m)の外側に銅箔(厚さ0.01mm, 幅25mm)を巻き、交流高電圧(10kV, 17kHz)を印加することで作動ガスであるHeガスを電離させ、大気圧ジェットプラズマを生成させた。純化装置を作動させると徐々にヘリウムガス中の不純物濃度が低下し、ウルトラピュアプラズマへと遷移していく。この遷移過程で発光分光法およびレーザー吸収分光法による測定を行った。レーザー吸収分光法では分布帰還型(DFB)レーザーをプラズマに照射し、フォトダイオードによりレーザー光の減衰を検出している。発光分光法ではプラズマの発光が石英管上部に設置されたレンズによって集光されて光ファイバーに導入され、CCD array spectrometerにより発光スペクトルを記録した。高電圧電源はLogy製LHV-10AC-24, Mass Flow Controller (MFC)はKOFLOC製MODEL 8500MC-0-1-2, 純化装置はVICI製HP2, CCD array spectrometerはB&WTEK製MODEL BTC112Eを用いた。

2-2 レーザー吸収分光法

特定の吸収波長をもったレーザーを照射すると、プラズマ中の原子や分子がレーザー光を吸収し、透過したレーザー光は減衰する。減衰率は(2)式に示す式で表され、これを吸収率と呼び、レーザー吸収分光法は吸収率をもとにプラズマ中の原子や分子の温度・密度を求めることができる。

$$\text{吸収率 } \alpha(\nu) = \frac{I_i(\nu) - I_t(\nu)}{I_i(\nu)} \quad (2)$$

$$\text{吸光度 } A(\nu) = -\log_{10} \frac{I_t(\nu)}{I_i(\nu)} \quad (3)$$

ここで、 $I_i(\nu)$ は入射光、 $I_t(\nu)$ は透過光、を表している。

本実験では準安定ヘリウム原子の吸収波長に当たる1083nmのDFBレーザーを使用した。Fig.6に実際に観測され吸収波形を示す。高速で移動するプラズマビュレットがレーザーを横切った瞬間、プラズマビュレット内で生成される準安定ヘリウム原子がレーザー光を吸収し、透過したレーザー光の強度が減衰する。プラズマビュレット通過後はレーザー照射部分に取り残された準安定ヘリウム原子が消滅し、レーザー光の強度が徐々に減衰前の強度に戻っていく。レーザー光の強度が減衰前の強度に戻っていく時間は準安定ヘリウム原子の寿命を表しており、フィッティングによって寿命を算出した。

2-3 発光分光法

Fig.7に発光分光の原理図を示す。エネルギーを持った自由電子が中性原子中の電子に衝突すると、中性原子の電子が励起する。しかしこの励起状態はすぐに下準位に落ちる。この時、(4)式に示すように準位間のエネルギー差に相当する波長の光を放出する。

$$\text{光の波長 } \nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (4)$$

ここで ΔE は準位間のエネルギー差、 h はプランク定数を表している。

発光分光法は放出された光を波長毎に分けて分析することで電子が持つエネルギーや上準位の密度、励起種の分布を知ることができる。

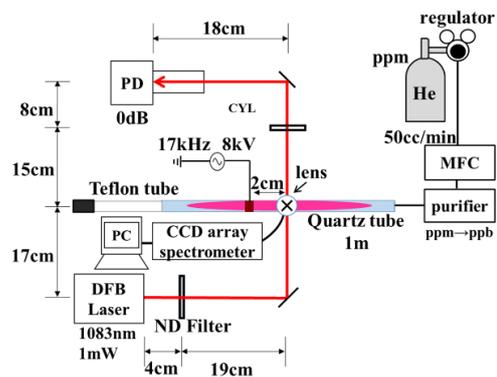


Fig.5 Experimental setup

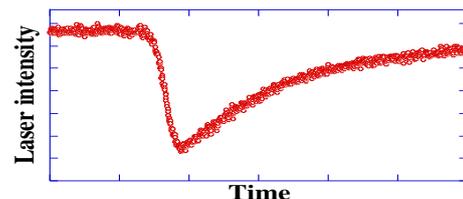


Fig.6 Temporal variation of absorption waveform by laser absorption spectroscopy

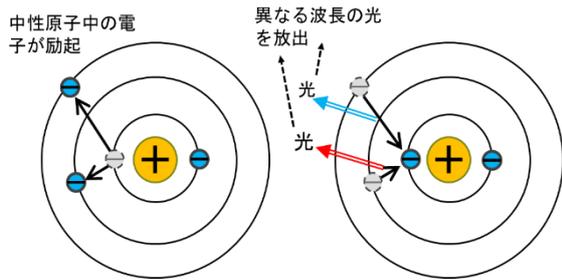


Fig.7 Emission spectroscopy

3 実験結果

3-1 発光分光法による発光強度の不純物依存性

Fig.8は純化装置の電源を入れてから0分と120分後の発光スペクトルを示している。純化装置を動作させることでヘリウムガス以外の不純物である酸素や窒素の発光ラインの減少が確認できた。Fig.9はヘリウムダイマー（波長640nm）の発光強度のピークの時間変化を示している。始めの30分間は、純化装置の電源を入れずにヘリウムガスを流した配管ガスパージの時間である。配管内がヘリウムのガス流によって徐々にきれいな状態になっているため、発光強度が増加している。30分後、純化装置の電源を入れ始めたところ、動作後30分間は純化装置内の不純物が放出され、発光強度は減少するが、その後徐々に発光強度は増加している。ヘリウムダイマーの発光強度の増加は不純物との衝突の減少による準安定ヘリウム原子の密度の増加を示唆している。

3-2 準安定ヘリウム原子の不純物依存性

Fig.10は一回の放電における吸収の時間変化を示しており、下部の波形はプラズマの放電電流を表し、上部の波形は純化装置の電源を入れてから、0分、30分後、120分後の吸収波形を表している。点線で示す放電のタイミングに対して吸収のタイミングに遅れが生じているのは、レーザーの照射位置が高電圧電極から2cm離れているため、プラズマビュレットがレーザーの位置に到達するまでにタイムラグがあるからである。吸収波形を(5)式でフィッティングをし、寿命を算出した。

$$\frac{dN_{\text{He}^*}}{dt} = Ae^{-b(z-v_b t)^2} - \frac{N_{\text{He}^*}}{\tau_{\text{He}^*}} \quad (5)$$

ここで、 N_{He^*} と τ_{He^*} は準安定ヘリウム原子の密度と寿命、 z は高電圧電極からの距離、 v_b はプラズマビュレットの伝播速度を表している。

Fig.11は準安定ヘリウム原子の寿命の変化とプラズマ中の不純物濃度の変化を示している。Fig.9と同様、初めの30分間は配管のガスパージであり、ヘリウムのガス流によって不純物濃度が減少すると同時に準安定ヘリウム原子の寿命は増加している。30分後純化装置の電源を入れ始めたところ、動作後30分間は純化装置内の不純物が放出されて不純物濃度が増加すると同時に準安定ヘリウム原子の寿命は減少するが、その後は徐々に不純物濃度が減少し、準安定ヘリウム原子の寿命は増加している。純化装置の電源を入れてから120分後の不純物濃度は61 ppmまで減少し、準安定ヘリウム原子の寿命は3.5 μs まで増加した。

Table.1に準安定ヘリウム原子の消滅パターンを示す。消滅パターンは三つあり、一つ目はヘリウムダイマーの生成である。二つ目は石英管内壁との衝突である。三つ目は不純物との衝突である。実験結果から求められた準安定ヘリウム原子の3.5 μs という寿命はヘリウムダイマー生成の衝突時間8.7 μs 、石英管内壁との消滅の衝突時間2 msよりも明らかに短い時間で消滅しているため、準安定ヘリウム原子は不純物との衝突により消滅しており、不純物の影響を大きく受けていることが分かった。

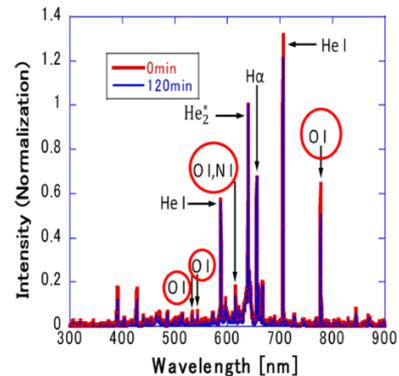


Fig.8 Emission spectrum of plasma after gas purifier ON

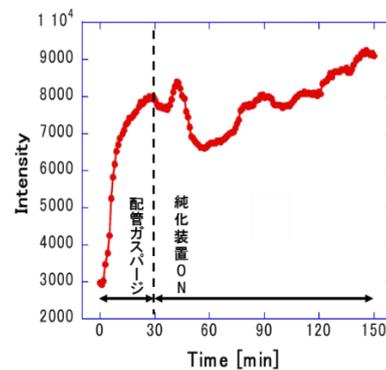


Fig.9 Temporal variation in peak of emission intensity of helium dimer

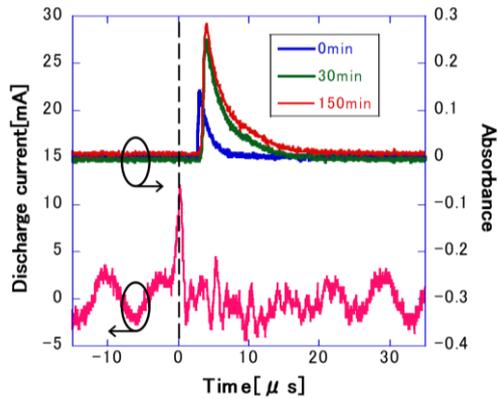


Fig.10 Time variation of absorption in one discharge after gas purifier ON

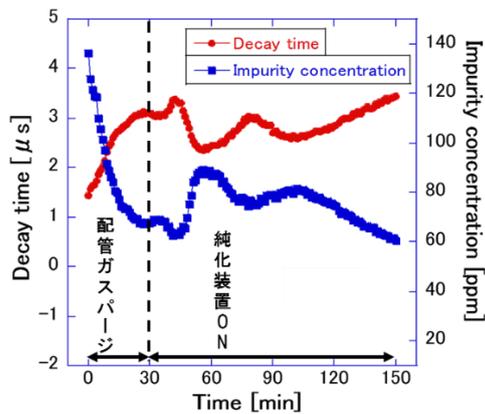


Fig.11 Variation of lifetime of Helium metastable atoms and impurity concentration in plasma

Table.1 Disappearance pattern of helium metastable atoms^{3), 4)}

消滅パターン	消滅過程	衝突時間
Heダイマー(He ₂ [*])の生成	He [*] + 2He → He ₂ [*] + He	τ _{He} = 8.7 μs
壁(石英管内壁)との衝突		τ _w = 2ms
不純物との衝突によるクエンチ	He [*] + N ₂ → He + N ₂ ⁺ + e He [*] + O ₂ → He + O ₂ ⁺ + e	τ _i = [(K _{He*} * N _{He*} ²) + (K _{N₂} * N _{N₂}) + (K _{O₂} * N _{O₂})] ⁻¹

$\tau_{He} = (K_{He^*} * N_{He}^2)^{-1}$
 K_{He^*} : Heの衝突速度定数
 N_{He} : Heの基底状態密度
 $\tau_w = \frac{a^2}{2D}$ D: 拡散定数
 a : ガラス管内半径
 K_{N_2}, K_{O_2} : N₂, O₂のペニングイオン化速度定数
 N_{N_2}, N_{O_2} : N₂, O₂の密度

4 まとめ

純化装置によって作動ガス（ヘリウムガス）中の不純物濃度を低下させながら吸収分光測定を行い、準安定ヘリウム原子の寿命や不純物濃度の変化を調べた。

発光分光測定を行った結果、純化装置の作動による不純物の減少が確認できた。また、ヘリ

ウムダイマーの発光強度の増加から不純物との衝突が減少して準安定ヘリウム原子の密度の増加していることが確認できた。

吸収分光測定を行った結果、プラズマ中の He 準安定原子の寿命は 3.5 μs まで増加し、不純物との衝突で決まっていることが分かった。不純物濃度は 61 ppm まで減少した。不純物濃度を更に減少させるのが今後の課題である。

「参考文献」

- 1) Jun-Seok Oh¹, Olumuyiwa T Olabanji et al. Imaging gas and plasma interactions in the surface-chemical modification of polymers using micro-plasma jets, *J. Phys. D*, 44 155206 (2011).
- 2) 北野, 吉田, 荒巻, 品田, 松岡 (2017) ウルトラピュア大気圧ヘリウムプラズマの真空紫外分光, 応用物理学会講演資料, 7p-A413-5.
- 3) K. Tachibana, Y. Kishimoto, and O. Sakai, Measurement of metastable He*(2³S₁) density in dielectric barrier discharges with two different configurations operating at around atmospheric pressure, *J. Appl. Phys.* 97, 123301 (2005).
- 4) B Niermann, A Kanitz, M B'oke and J Winter, Impurity intrusion in radio-frequency micro-plasma jets operated in ambient air, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 325201 (2011).
- 5) 北野勝久, 浜口智志, 低周波大気圧マイクロプラズマジェット, 応用物理, 第77巻, 第4号, (2008) p.383-388.
- 6) 大気圧プラズマ -基礎と応用-, 日本学術振興会 プラズマ材料科学第153委員会, (2009).
- 7) 大気圧LFジェットHeプラズマ源の開発と分光計測, 羽田拓実, 日本大学生産工学部卒業論文.
- 8) G. Park, H. Lee, J. K. Lee Global Model of He/O₂ and Ar/O₂ Atmospheric Pressure Glow Discharges Plasma Process. *Polym.* (2008), 5, 569-576.
- 9) Wenjun Ning, Lijun Wang, Shenli Jia, Chen Wu, and Mingzheng Fu Influence of Oxygen Impurity on the Atmospheric Pressure Helium Plasma Jet Behavior, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, VOL. 42, NO. 10 (2014).