

||||| 特集：材料あれこれ〔炭素系素材〕 |||||  
(解説)

## DAS 航空機実験および JAXA 観測ロケットを用いた 微小重力環境下でのダイヤモンド合成実験

高木 喜樹<sup>1</sup>・阿部 宜之<sup>2</sup>・薄葉 州<sup>3</sup>・稲富 裕光<sup>4</sup>  
鈴木 正昭<sup>5</sup>・森 伸介<sup>5</sup>・須田 吉久<sup>6</sup>・清水 修<sup>6</sup>

### Diamond Synthesis under Microgravity Environment with Parabolic Flights by DAS and S520-24 Rocket by JAXA

Yoshiki TAKAGI<sup>1</sup>, Yoshiyuki ABE<sup>2</sup>, Shu USUBA<sup>3</sup>, Yuko INATOMI<sup>4</sup>,  
Masaaki SUZUKI<sup>5</sup>, Shinsuke MORI<sup>5</sup>, Yoshihisa SUDA<sup>6</sup> and Osamu SHIMIZU<sup>6</sup>

#### Abstract

Diamond synthesis under microgravity environment with parabolic flights by DAS and rocket by JAXA was reported. Gaseous species on the reaction chamber were detected and analyzed with OES (optical emission spectroscopy), under terrestrial gravity environment and microgravity environment, and we expected that synthesized diamond particles might have some deferent morphology compare with terrestrial conditions. Unfortunately, This particular launch was not retrieved, so we don't have our diamond samples for confirm SEM and Raman spectra.

**Key words:** Diamond, Space Utilization, OES (optical emission spectroscopy)

#### 1. はじめに

著者、高木らは微小重力環境下での気相-固相反応により結晶成長を試みる例としてCVD反応からダイヤモンドを合成する可能性について論議<sup>1)</sup>して以来、炭素源としてグラファイトを用いて高重力環境下でダイヤモンドの合成を行った<sup>2)</sup>結果、完全閉鎖系とグラファイトの通電加熱法の組み合わせが可変重力(高重力および微小重力)環境下でのダイヤモンド合成に相応しい実験手法である事を指摘してきた<sup>3)</sup>。また、完全閉鎖系で反応が進行する際の気相種の変化の解析<sup>4)</sup>、高重力装置内部にOES(Optical Emission Spectroscopy)をダイヤモンド反応装置とともに搭載

し、外部と非接触でデータ転送を試み<sup>5)</sup>、高重力環境下でのダイヤモンド合成反応進行中の気相種の経時変化を解析<sup>6)</sup>してきた。

これらの実験手法の技術、経験の蓄積、またその解析手法、解析結果をふまえて微小重力環境下でのダイヤモンド合成を、1. DASの航空機を用いた微小重力環境、2. 旋回容器を用いた擬似手のな無対流環境<sup>7,8)</sup>、そして3. JAXAの観測ロケットを用いて実施したので、ここにその実験について解説し、実験結果を報告する。

#### 2. DAS 航空機実験

##### 2.1 概要

- 
- 1 帝京科学大学生命環境学部環境科学科 〒409-0193 山梨県上野原市八ツ沢2525  
Teikyo University of Science & Technology, Uenohara 2525, Yamanashi 409-0193, Japan
- 2 産業技術総合研究所エネルギー研究部門宇宙技術グループ 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Umezono 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan
- 3 産業技術総合研究所安全科学研究部門爆発安全研究コア高密度エネルギー物質研究グループ 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Central 5, 1-1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan
- 4 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部 〒229-8530 神奈川県相模原市由野台 3-1-1  
Institute of Space & Astronautical Science, JAXA, Yoshinodai, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510, Japan
- 5 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1  
Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan
- 6 三菱鉛筆株式会社技術企画室 〒140-8537 東京都品川区東大井 5-23-37  
MITSUBISHI PENCIL Co., Ltd., Higashi-oh-I 5-23-37, Shinagawa-ku, Tokyo 140-8537, Japan  
(e-mail: takagi@ntu.ac.jp)

ダイヤモンドエアサービス (DAS) では、航空機でパラボリックフライト (放物線飛行) を行うことにより、機内に20秒間の微小重力環境 ( $3 \times 10^{-2} \text{ G}$  以下) を作りだし、この環境下において各種の宇宙実験等を行っている。航空機は三菱 MU-300およびガルフストリーム II (G-II) を使用している。航空機実験は準備から撤収までを2008年3月3~13日の日程で行った。航空機に乗り込みパラボリックフライトを行ったのは3月7, 10, 11, 12日であった。

## 2.2 目的

航空機の放物飛行で実現する微小重力環境下でダイヤモンドを合成する事を試みた。ダイヤモンド合成の最適条件である水素雰囲気下での合成を目指したが、航空機の安全運航上の理由から水素の搭載は認められず不活性気体のアルゴンを用いる事となった。その結果、本実験は宇宙航空研究開発機構 (JAXA) の観測ロケット S-520-24号機に後日搭載予定の装置の動作確認を行うことを主な目的とする事になった。

## 2.3 実験装置

以下に記す装置を航空機に搭載し微小重力実験を行った。実験装置は全てダイヤモンドエアサービスより支給されたラックに固定した。航空機内のラックに装置を搭載した状況の写真を Fig. 1 に示す。また実験操作用 PC と周辺の写真を Fig. 2 に示す。

### 反応容器

ダイヤモンドを合成するための反応容器には振動によるリークを防ぐためメタル O-リングを使用した。元来観測ロケット搭載用に設計、製作されたため振動に強く設計されている。反応容器には観測窓を2カ所設けてあり、各観測窓から放射温度計を用いてグラファイト温度の測定を、また分光測定を行った。反応容器の内部の写真を Fig. 3 に示す。

## 2.4 設定時の不具合と対応

ダイヤモンドエアサービスでのフライト前事前準備で熱電対取り付け部の破損があり、基板裏面温度の測定はしなかった。また、分光器からコンピュータへデータを転送するためのソフトウェア (ドライバー) に不具合が発見され、分光測定を実施しなかったが、これらの不具合は次項で述べる観測ロケット実験に先立ち発見出来た事で対応出来たため、ロケット実験では問題なく作動しデータも取得できた。フライト前に地上インターフェース試験を行なった際、放射温度計の焦点がグラファイトロッドから大きすぎれていたため、グラファイトロッドへの過剰通電があった。そこで、航空機実験終了後、放射温度計の焦点がグラファイトロッドから外れたときは、フィードバック制御を行うことで自動的にグラファイトロッド温度を  $2000^{\circ}\text{C}$  まで上昇させ維持するように制御システムを改良した。

## 2.5 実験条件

実験条件を Table 1 に示す。通常ダイヤモンド合成を行う際には水素雰囲気下で実施するが、前述した様に航空機



Fig. 1 Apparatus on board



Fig. 2 PC for control experiment

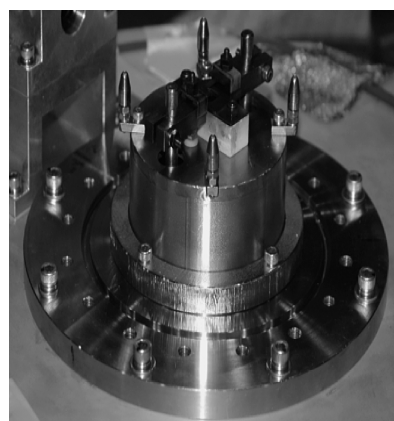


Fig. 3 Inside view of the chamber

内で水素を使用した合成実験の許可が下りなかった。そのため、本研究室で過去にダイヤモンド合成に成功した実績があるアルゴン雰囲気下でのダイヤモンド合成を試みた。

## 2.6 実験手順

以下の手順で実験を行った。

Table 1 Experimental conditions for each flight

	3月7日	3月10日	3月11日	3月12日
グラファイトロッド	三菱鉛筆製(※1)			
基板	Si(※2)			
グラファイトロッド温度/°C	1900	2000	2100	2150
基板-グラファイトロッド間距離/mm	6			
反応時間/sec	20×9	20×10	20×12	20×15
Ar 圧/Torr	80			
搭乗者	平井	芝	遠藤	高木

※1 10分間仮焼き済み

※2 ダイヤモンドパウダーで傷つけ処理済み

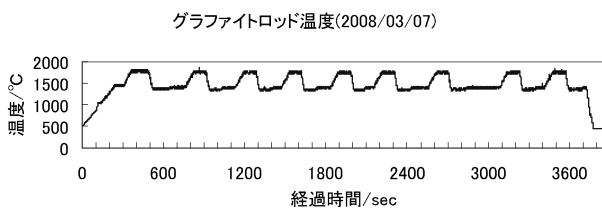


Fig. 4 Time dependence of graphite rod temperature for the flight on 03/07

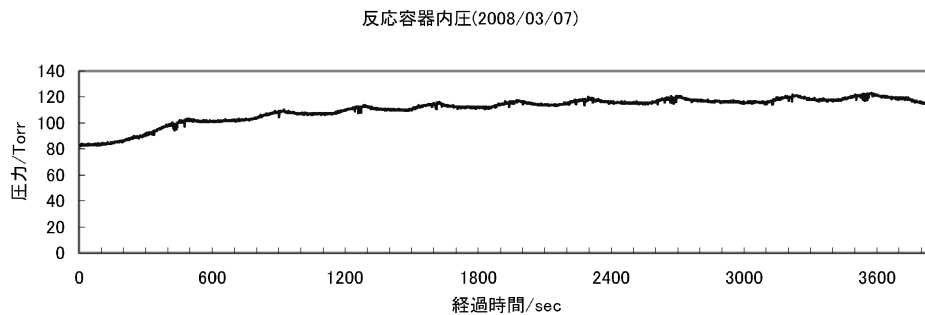
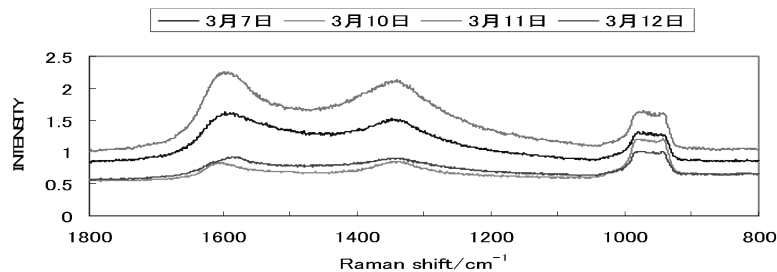


Fig. 5 Time dependence of pressure of reaction chamber for the flight on 03/07



	3月7日	3月10日	3月11日	3月12日
ピーク値/cm <sup>-1</sup>	1347	1346	1349	1347
INTENSITY	1.34	0.73	1.87	0.82
半値全幅/cm <sup>-1</sup>	50.51	47.57	47.36	44.37

Fig. 6 Raman spectra for each sample of each flight

航空機離陸後、実験空域到着までにグラファイトロッド温度を1500°Cまで昇温し待機する。

放物飛行 2 分前のコールでグラファイトロッド温度を2000°Cまで昇温する。

約20秒間の微小重力環境終了後、グラファイトロッド温度を1500°Cまで降温する。

以上のグラファイト温度の昇温、降温を放物飛行の実施回数行う。

## 2.7 取得データ

全ての実験飛行でグラファイトロッド温度、反応容器内圧、グラファイトロッドへ供給された電流、電圧データの取得に成功した。例として3月7日フライト時のグラファイト温度、反応容器内圧力の時間変化を Figs. 4, 5 に示す。

各航空機実験終了後回収した基板の Raman 測定の結果を Fig. 6 に示す。

Raman 測定の結果、全ての基板でダイヤモンド特有のピークは確認できずグラファイトのピークのみが見られた。

## 2.8 まとめ

ダイヤモンド合成の最適条件である水素雰囲気下での合成は出来ず、アルゴン雰囲気での温度分布、装置の動作確認を実施した。その結果、図らずも搭載した装置の不具

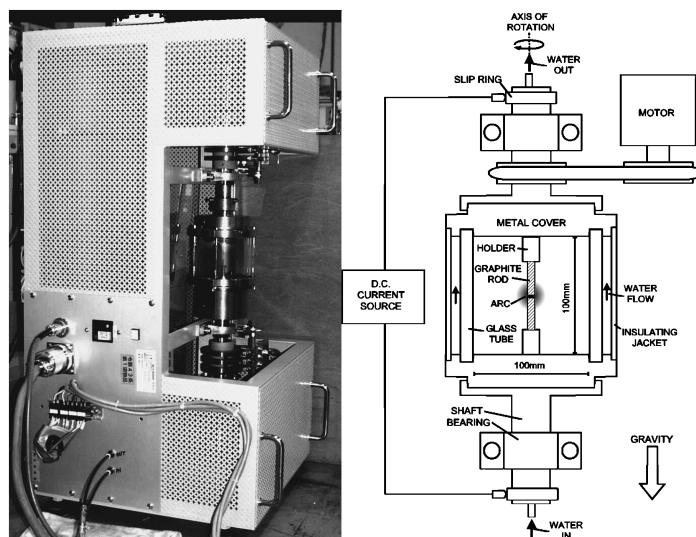


Fig. 7 Outside view of the rotating cylindrical vessel (left) and experimental setup (right)

合、解析装置—コンピュータ間のインターフェースの問題点などが明らかになり、その意味では観測ロケット実験準備としては有益であった。ダイヤモンドの合成は確認できなかった。

### 3. 擬似無対流環境下でのダイヤモンド合成

#### 3.1 研究目的

円柱状の反応容器を水平方向に回転させることで、気体の「流れ」について擬似的に無対流環境を実現し、実際の微小重力環境下で合成されるダイヤモンドのモルフォロジー変化を推定し、ダイヤモンド気相合成における対流の影響について考察することを目的として研究を行った。

#### 3.2 実験装置

本研究で使用する回転装置および反応容器は、産業技術総合研究所で直流アーク放電によるガス中蒸発法フラーレン合成の研究に用いていたものである。この装置を用いてダイヤモンド合成実験を行なった。本研究では、合成方法に熱フィラメント CVD 法を用いるため、アーク放電用電極を熱フィラメント法用に改良した。

反応容器内部略図 (Fig. 7(right)) を見るとわかるように、これまでは電極のグラファイトロッドに上下から高電圧を加える設計であったが、本実験では反応容器上部のみでフィラメントを通電加熱するため配線を増やす必要があった。また、反応容器下部についても本研究では熱電対による基板温度測定が不可欠であるため、上部同様に配線の増設を行った。元来の直流アーク放電によるガス中蒸発法用の擬似無対流装置の写真を Fig. 7(left) に概観図を Fig. 7(right) に示す。本実験装置のサイズは余り大きくなく、重量も約100 kgと比較的軽量であるため、必要に応じて研究室間での移動、設置、実験実施などが可能である。回転装置の電源には200 Vの交流電源を使用している。

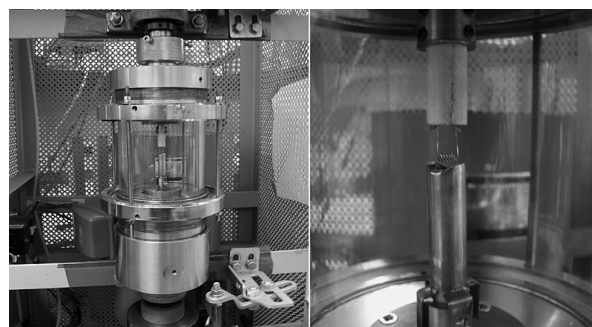


Fig. 8 re-constructed vessel for diamond synthesis (left) and closer look of hot filament (right)

#### 3.3 フィラメント固定ユニット

反応容器上部の設計ではフィラメントの固定にネジなどを用いると複雑な形状になる、あるいは実験ごとにフィラメントを固定するのが非常に困難になってしまうため、電極を筒状にし、銅線を入れフィラメントを圧着するようになっている。また、スペースが非常に限られているためフィラメントは左右から張る形ではなく、両端を上へ伸ばし吊るよう張る形となっている (Fig. 8(right))。

しかしこのままでは回転したときに不安定であり突起も増えてしまうため、この二本の電極を二つ穴の筒で覆っている。

#### 3.4 基板固定ユニット

フィラメント固定ユニット (上部) と同様に、基板固定ユニット (下部) においても、特に反応部分である基板設置付近は出来る限り気流の乱れを引き起こさない様に凹凸が少なくなる様な形状になっている。さらに基板の設置および回収を容易にするため、銅製筒の先端に爪があり、基板の上方から被せる形になっている。基板固定ユニットに

は基板裏面温度を測定するための熱電対が組み込まれている。

基板固定ユニット、フィラメント固定ユニットを反応容器に組み付けると Fig. 8 (left) の様になる。上部がフィラメント固定ユニット、下部が基板固定ユニットである。

### 3.5 擬似無対流実験

実験条件 Table 2 により、擬似無体流環境下でのダイヤモンド合成に成功した。800 rpm は擬似無対流環境が実現する回転数である。

#### SEM 観察

Fig. 9 の様に結晶面を確認することの出来る粒子が確認された。

Table 2 Experimental conditions for pseudo convection-free diamond synthesis

基板	Si <sup>*1</sup>
基板-フィラメント間距離/mm	2
基板温度/°C	750 <sup>**2</sup>
フィラメント温度/°C	2350 <sup>**2</sup>
水素分圧/Torr	595
アセトン分圧/Torr	5
全圧/Torr	600
反応時間/min	20
回転数/rpm	800

\*1 傷付け処理済み \*2 実測平均値

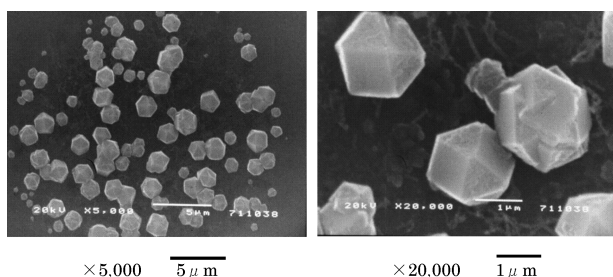


Fig. 9 SEM photographs of diamond particles synthesized with pseudo convection-free condition

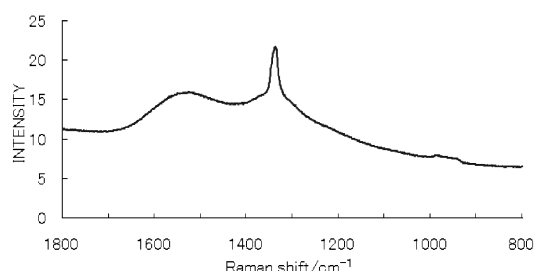


Fig. 10 Raman spectrum of diamond particles synthesized with pseudo convection-free condition

#### Raman 測定

合成された粒子について、Raman 測定を行った結果を以下の Fig. 10 に示す。ダイヤモンド特有のピークが確認されダイヤモンドが合成された事が明らかになった。また、同じ条件で無回転（通常重力環境下）で合成されたダイヤモンド粒子の粒径が0.5から1 μmであったのに比べ粒径が1~2 μm となりやや粒子径が増大した。

### 3.6 まとめ

本装置をもちいて通常対流実験と擬似無対流実験において、ダイヤモンド合成に成功した。

実験条件を統一したが測定された基板温度は通常対流実験では平均570°C、擬似無対流実験では平均750°Cと大きな差が生じた。結果的に擬似無対流実験の方が粒径の大きなダイヤモンドが合成できたが、無対流の効果と基板温度上昇の効果とを峻別する事は出来なかった。今後、より精密な制御を行い明らかにしていく必要がある。

## 4. 観測ロケットを用いた微小重力環境下でのダイヤモンド合成

### 4.1 研究目的

本研究では JAXA 観測ロケット S-520-24号機を用いた微小重力実験で発光分光法（OES: Optical Emission Spectroscopy）を用い、気相種の同定を試みることにした。それにより通常重力環境下と微小重力環境下での、反応中の原子状水素や炭化水素ラジカル種などを解析しダイヤモンド合成のメカニズムの解明、重力がダイヤモンド合成におよぼす影響などを明らかにする事を目的とした。

### 4.2 評価に用いる装置

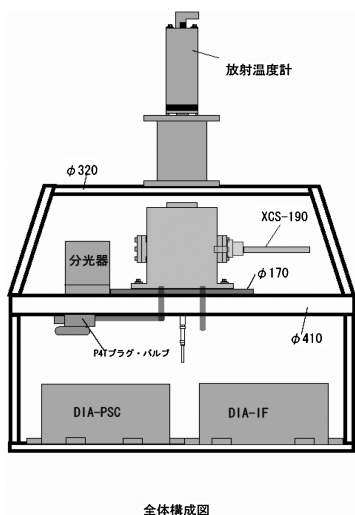
本研究での実験データの解析は、JAXA 観測ロケット S-520-24号機ではスペクトラ・コープ社製 超小型分光器 MMS UV-VIS、対照地上実験では Ocean Optics 社製 超高分解能ファイバマルチチャンネル分光器 HR4000の2種の発光分光装置（OES: Optical Emission Spectroscopy）を用いた。なお、石川らは微小重力環境下プラズマ CVD によるダイヤモンド生成を実施している<sup>9)</sup>。参考文献を参照されたい。

本研究において、反応時間中に発生する気相種を検出することで、どの気相種が合成プロセスに大きく関わっているのかを分析する。

なお、本実験ではダイヤモンド合成に最適な水素雰囲気下での合成を実施出来た。ただし、反応容器にリークが生じた場合でも水素の爆発限界に達する事を避けるために、通常300 Torr程度の圧力で合成するところを減圧雰囲気（80 Torr）での合成を試みた。

### 4.3 実験装置

ロケットに搭載した装置の全体構成図を Fig. 11 を示す。中央に反応容器、反応容器右横に受光部（図中では XCS-190）、反応容器左に分光器本体、上段にグラフアイト温度を測定するための放射温度計、下段左に制御ユニッ



**Fig. 11** Schematics of apparatus for rocket experiment, reaction chamber on the center, optical sensor; XCS-190 (center right), OES (center left), radiation pyrometer on top, controller; DIA-PSC (bottom-left), and interface; DIA-IF (bottom-right)

ト (DIA-PSC), インターフェースユニット (DIA-IF) を搭載した。

#### 4.4 測定結果

本研究は, JAXA 観測ロケット S-520-24号機を用いた微小重力実験で得られた OES データと, 研究室で行われたダイヤモンド合成時の OES データとの比較対照を行う事により, それぞれの気相種の変化を観察した。

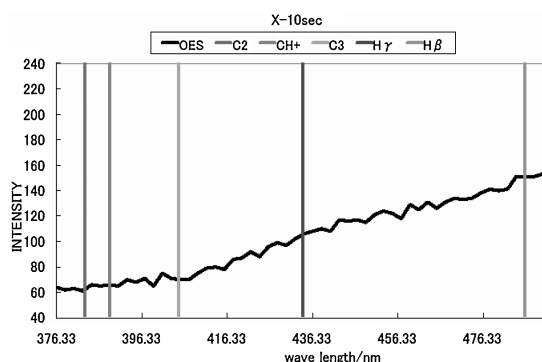
重力値 (基軸方向 X) のデータから打ち上げ時 X=0 から30 sec 後より506 sec 後まで微小重力環境下にあった事が確認されている。また, 磁場値 (基軸方向 Z) の Y, Z データが微小重力環境中に16 sec の周期で変動しているためスピニングがあった事が分かっている。分光器の測定強度もノーズコーン (NC) 開頭後に同じ周期で変動していたため, 太陽光が迷光として測定系に侵入していたことが明らかになった。

しかし, NC 開頭後の太陽光がもたらす個々の気相種のピーク値そのものへの影響は見いだされず, 根本的に分光データへの悪影響は無かったものと判断した。

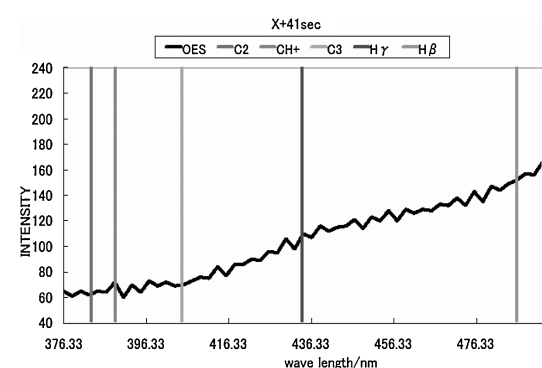
#### 4.5 微小重力時の測定結果

OES は波長範囲376~666 nm で測定された。Fig. 12 に X-10 sec (打ち上げ前, 1 G 環境下), Fig. 13 に X+41 sec (微小重力環境下, ノーズコーン開頭前), での波長範囲376~496 nm の分光データを示す。以下 X+91 sec (NC 開頭後), X+251 (最高高度到達直前), X+499 (再突入直前) の結果を含めて検出されたピークを Table 3 に示した。

地上対照実験で確認された気相種のピーク, H $\alpha$  (656.28 nm), H $\beta$  (486.13 nm), H $\gamma$  (434.05 nm), CH (431.5 nm, 388.9 nm, 387.2 nm), C<sub>2</sub> (516 nm, 554~563 nm, 606~619



**Fig. 12** OES spectra on X-10 second (before launch), each vertical lines for C<sub>2</sub>, CH, C<sub>3</sub>, H $\gamma$ , H $\beta$  (left to right)



**Fig. 13** OES spectra on X+41 second (microgravity), each vertical lines for C<sub>2</sub>, CH, C<sub>3</sub>, H $\gamma$ , H $\beta$  (left to right)

**Table 3** Detected species for each time (X-10 for before launch, X+41 for microgravity before nose corn open, X+91 for after NC open, X+251 for on the top altitude, X+499 for before reentry)

X/sec	H $\alpha$	H $\beta$	CH & H $\gamma$	C <sub>2</sub>	CH	C <sub>3</sub>
X-10	×	×	×	×	△	×
X+41	△	△	△	×	○	△
X+91	△	△	△	×	○	△
X+251	○	△	△	△	○	△
X+499	△	△	△	△	○	△

nm), C<sub>3</sub> (379.4 nm, 387.9 nm, 405.0 nm) に縦線を入れた。H $\alpha$  (656.28 nm) ピークのみを含む波長範囲496~666 nm の測定データはここには示していない。

水素の活性種は  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  とともに実験後半で確認出来, 時間の経過とともに観測強度が増加していることが分かった。水素ラジカルに攻撃されグラファイトロッドから C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 種が発生し, 水素ラジカルとの反応により炭化水素ラジカル種が発生していることも確認された。

微小重力環境との対比として前もって実験室で測定した分光データでは, 上表の-10 sec のデータと比較し 2 種の

OES の分解能の差を考慮に入れても  $C_2$ , CH,  $C_3$  がいずれも強く測定されていたことから, 今回の実験においても十分な時間が経過した後の地上重力環境下ではこれらの気相種が発生するものと推測できる. 今回の打ち上げ前のわずかな時間内ではこれらの気相種が確認できなかったと考えられる.

#### 4.6 まとめ

地上重力環境下と微小重力環境下で測定された気相種の大きな違いは水素のラジカルの発生状況である. 地上実験では確認が困難な活性種  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  とともに微小重力環境下では早い段階で確認出来たことから, 熱対流が抑制された微小重力環境下では水素のラジカルが炭素源のグラファイトロッドとその下方に設置された基板との間(分光測定点)に十分な濃度で安定して存在すると考えた. 当然, 水素ラジカルを元に発生する C, CH 系の多くの気相種が安定して発生し, それらから合成されるダイヤモンドも地上重力環境下と比較して, より安定して合成された可能性が高いと推測される. 近い将来に再び回収型の観測ロケットに再度合成装置を搭載し, 微小重力環境下で合成されたダイヤモンドを持ち帰り解析したいと考えている.

#### 謝辞

DAS での放物飛行実験実施にあたって, JAXA および DAS の担当者の皆様には様々な我々の要求も快く受け入れて頂き, 実験実施にあたり多大なご支援を頂き感謝いたします.

また, JAXA 観測ロケット実験にあたっては宇宙科学研究本部, 内之浦ロケットセンターの皆様, 株式会社エーデ

ィーのスタッフの皆様, S-520-24号機関係者各位に深く感謝します.

東京工業大学 大学院総合理工学研究科の石川正道教授からは, OES 分析にあたり有益なご助言を頂き深く感謝致します.

最後に本研究の準備段階から, 航空機実験実施, ロケット打ち上げまで関わってくれた元学生諸君, 現学生諸君, 平井隆之(現, 山梨大学博士後期課程), 加藤慶隆, 島田将平, 八木克典, 山崎考, 遠藤佳美, 古屋雄大, 佐藤光樹, 芝洋輔, 渡辺俊の諸君に感謝します.

#### 参考文献

- 1) Y. Takagi, S. Sato, K. Kaigawa, A. B. Sawaoka and L. L. Regel: *Microgravity Q.*, **1** (1992) 39.
- 2) 高木喜樹, L. L. Regel and W. R. Wilcox: *日本マイクロ重力応用学会誌*, **15** (1998) 140.
- 3) Y. Takagi, L. L. Regel and W. R. Wilcox: *Trans. Mater. Res. Soc., Jpn.*, **24**[4] (1999) 513.
- 4) M. Uede and Y. Takagi: *J. Mater. Res.*, **11** (2001) 3069.
- 5) F. Tappero, Y. Abe, Y. Takagi, Y. Tanaka and G. Maizza: *Diamond & Related Mater.*, **13** (2004) 2063.
- 6) Y. Abe, F. Tappero, Y. Tanaka, Y. Takagi and G. Maizza: *Microgravity Sci. Technol.*, XVIII (2004) 178.
- 7) S. Usuba, Y. Kakudate and S. Fujiwara: *Extending Abstracts of The 8th International Workshop on Short-Term Experiments under Strongly Reduced Gravity Conditions*, Toki and Tsukuba, Japan, Nov. 2006, p. 86.
- 8) S. Usuba, H. Yokoi and Y. Kakudate: *J. Appl. Phys.*, **91**(12) (2002) 10051.
- 9) 石川正道, *J. Plasma Fusion Res.*, **83** (2007) 144.

(2009年3月12日受理)