

||||| 特集：「きぼう」を利用した微小重力実験—SCOF での実験と生命科学実験— |||||
(解説)

FACET 実験結果速報

稲富 裕光

Rapid Communication: Crystal Growth Experiments in KIBO —Investigation on Mechanism of Faceted Cellular Array Growth—

Yuko INATOMI

Abstract

FACET, which has been conducted onboard “Kibo” since April 9, 2009, was completed on June 12, 2009. FACET aimed to clarify the mechanism of a faceted cellular array growth by precisely observing the phenomena at the solid/liquid interface. Phenyl salicylate/t-butanol alloy was used as a sample material instead of semiconductors or oxides. The crystal growth processes were visualized in situ using a microscope and an interferometer, especially focusing on changes in temperature and concentration in the sample. Some experimental results were briefly reported in the present paper.

1. はじめに

「きぼう」開発と並行して、船内実験室実験のために開発された共通実験装置群の検証を目的に、1992年に「きぼう」船内実験室を利用する第1回利用テーマが公募された。そして208件の応募テーマの内、科学評価および技術評価を経て50テーマが一次選定テーマとなった。その一部のテーマについてはISS計画の遅れを鑑みてMSL-1やSTS-95のスペースシャトルミッションなどで代替実験が実施され、残ったテーマに携わった研究グループはその後長きにわたって実験機会を待ち続けた。そして宇宙3機関係統合後には一次選定テーマは一期利用テーマの位置付けで以降の国際公募テーマ、二期利用テーマと共に衆目を集めるに至っている。しかし、ISS計画が遅れ続けた間に、搭載装置の一部は開発が中断し、多くの関係者が「きぼう」実験の現場を離れて行った。筆者は当初、一次選定テーマ「半導体結晶の溶液成長過程の直接観察」のPIであったが、搭載予定であった帯域炉の開発が中断し、実験実施を断念した。そして、上記「ファセット的セル状結晶成長機構の研究」テーマ（以降、FACETと略す）はISASの栗林一彦教授がテーマを提案したものの、その後研究メンバーの多くが退職したためにそれまでCIだった著者がPIを引き継いだ。そしてついに2009年4月上旬から6月中旬の間、ISSの「きぼう」に搭載されている溶液結晶化観察装置（SCOF）を利用する2番目の宇宙実験として

FACET実験を実施した。一次選定テーマ採択から16年以上経った今、筆者も40歳台半ばになってようやくISSでの実験実施に辿り着いたので感慨もひとしおである。

FACET実験では、半導体や酸化物の結晶成長で見られるファセット成長時の固液界面形態と環境相の温度・濃度場を光学的その場観察法により計測することで、その結晶成長メカニズムを解明することを目的とした。試料として、半導体結晶や酸化物の代わりにモデル物質であるザロール（サリチル酸フェニル： $C_6H_4OHCOOC_6H_5$ ）とt-ブタノール（ C_4H_9OH ）の混合物質を用いた。微小重力環境では浮力対流の影響を極力抑制することが出来るため、熱物質輸送過程を単純なモデルで扱うことが出来るようになり、またそれらの計測が容易になることが期待される。この無対流環境において固液界面のごく近傍での温度・濃度分布、結晶成長速度の関係をj得ることで、ファセット成長界面のミクロな形態不安定化とセル境界の離合集散過程に及ぼす影響を明らかにする。ファセット結晶成長機構に関するこれらの知見は、社会的貢献の視点では、例えば太陽電池パネルで用いられる多結晶シリコンなど最先端材料の量産化や特性向上につながる。本実験の研究背景、手法、手順などの詳細は拙稿^{1,2)}、本誌他稿を参照されたい。

「きぼう」が提供する微小重力環境を利用する理由は以下の通りである。(1)実用上重要なファセット成長は合金系であるため、試料として混合物質を用いる。微小重力環境実験の場合、結晶成長を始める前に液相中の濃度を拡散の

宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部宇宙環境利用科学研究系 〒229-8510 神奈川県相模原市由野台3-1-1
Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Institute of Space and Astronautical Science, Department of Space Biology and Microgravity Sciences, 3-1-1 Yoshinodai, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510, Japan
(E-mail: inatomi@isas.jaxa.jp)

みによる長時間の均質化処理が必要になる。(2)結晶形態観察及び液相中の温度・濃度分布の観察にあたっては、複数のパラメータについて同じ装置、出来れば同じ試料を使って系統的データを取得しなければならないため、実験を繰り返す必要がある。

2. 「きぼう」実験実施に向けた準備

「きぼう」実験に向けた短時間微小重力実験として、落下塔実験、観測ロケット S-520-24号機実験(2008年)を行った³⁾。また準備作業として、ザロール/*t*-ブチルアルコール融液の屈折率の温度および濃度依存性に関するデータ、物性値、2元系平衡状態図を得た(Fig. 1)。

結晶成長用試料セルは石英ガラス製で、その両端の温度を2つのペルチェ素子を介してPID制御することにより結晶の成長・部分溶解を繰り返し行うことが出来る。そのセル内に試料としてザロールに数 mol% *t*-ブチルアルコールを添加した融液を注入した。そして試料セルの底部にて3つの種結晶の面方位を揃えた後に融液をクエンチし、出発試料とした(Fig. 2)。試料セルの中に面方位を揃えた種結晶を配置することは容易な作業ではない。「きぼう」実験開始前には1週間あればそれなりに仕込めるようになっていたが、10年以上前に実験を提案した時は純ザロールでさえ概ね満足出来る結晶が得られるまで毎日繰り返し作業を行っても一ヶ月以上を要した。さらに合金系では濃度の調整も加わることから、試料仕込みに相当手間の掛かる

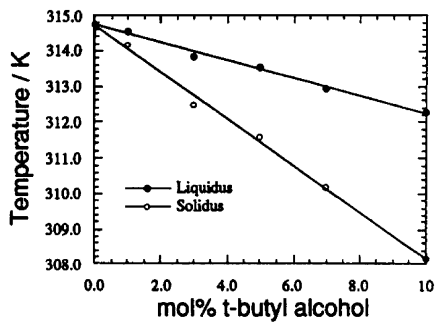


Fig. 1 Equilibrium phase diagram of salol/*t*-butyl alcohol⁴⁾.

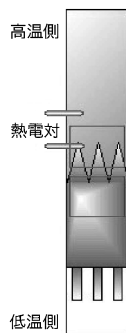


Fig. 2 Schematic drawing of quartz-glass cell.

ことは想像に難くないであろう。従って当初は1つの試料セル当たり1ヶ月以上の試料調製期間を希望していたが、「きぼう」実験実施がようやく現実味を帯びてきた時、その試料仕込みの作業期間の大幅な短縮が求められ、併せて試料セル構造の変更も余儀なくされた。地上実験により、試料セルの形状変化は試料面内方向の温度分布の違いを生み個々の種結晶群の成長速度に差を与えることも分かっていたが、種結晶用の穴の数を減らし、試料幅も狭くした。そして、試料仕込みを含む一連の作業を2008年春から夏にかけて行ったのだが、丁度同時期にISASの観測ロケット S-520-24号機を使った2つの微小重力実験の実験主任兼PI兼CIとして各種試験を行っていた。そのため、筆者自身がそれぞれのハードな作業を並行して行わざるを得ず FACET チームの方々には大変な苦勞を強いてしまった。この紙面を借りて FACET チームにお詫びとお礼を申し上げる。同年、濃度調整しながら底部に面方位が揃った種結晶を仕込んだ2個の試料セルをフライト用供試体カートリッジに組み込み、ロシアのプログレス補給船によりISSに輸送した。試料カートリッジの回収は、ダウンマスの制限とコストの観点から断念することとなった。

3. FACET 実験の経緯と結果

SCOFでのFACET結晶成長手順は以下の通り。1)試料セルを室温から昇温して、温度勾配を与えた状態でセル内の結晶を一部溶解する。この溶解後の界面位置は種結晶より前方とする。2)試料セル中の2本の熱電対先端の位置が固液界面を挟む配置となるように界面位置を設定、つまり試料セル両端の温度を設定する。その際、固液界面および熱電対が観察視野内に収まるようにする。3)その温度で6時間以上保持して、界面形状が平坦となりかつ液相内の濃度分布が均一となるようにする。4)セル両端の温度差を維持したまま所定の冷却速度で凝固を開始する。

結晶成長のパラメータは、異なる*t*-ブチルアルコールの初期濃度2条件、初期セル両端温度2条件、冷却速度5条件、の計20条件であった。成長初期の結晶には底部の穴間隔とはほぼ同じセル間隔を有するファセット的セル状界面が現れる。このセル間隔は人為的に与えたものであるから、もし凝固条件が界面形態の安定化をもたらすのであればセル同士が合体してセル間隔が時間とともに広がり、また不安定化をもたらすのであればブレイクダウンが発生してセル境界の間隔が狭くなる。

本実験で用いた共通実験装置 SCOF は、マッハツェンダー型2波長干渉顕微鏡頭、振幅変調顕微鏡を内蔵し、試料中の屈折率分布は前者、固液界面形状の変化は後者により遠隔操作で観察され、それぞれの画像はMPEG2フォーマットで圧縮され画像取得装置(IPU)のハードディスクに記録された。試料中の温度・濃度分布を求めるためには本来は異なる光源波長での同時観察が最善だが、SCOFでは代替方法として2種の干渉縞画像、振幅変調画

像を周期的に切り替え、その切り替え前後の1フレームずつ、そしてそれらに最近接の振幅変調画像を切り出して1セットとし、各種の画像処理を行うこととした。画像、温度など各種データはISSからNASA、海底ケーブルを経てJAXA 筑波宇宙センターに送られた。

FACETのチェックアウト実験は2009年4月6日に行われた。制御卓近くの大型ディスプレイに観察画像が現れた時、筆者はSCOF地上モデルを使った予備実験では見たことが無い画像を目にした。2種類の干渉縞画像にて縞が±0.2本分程度振動していたのである。「何故こんなに干渉縞が揺れているのか」というのが私の第一声であった。温度・濃度がほとんど変化しないはずの条件でも干渉縞が小刻みに揺れることは、温度・濃度分布の解析誤差が大きくなることを意味していた。干渉縞±0.2本分の揺れは温度変動に換算すると±1.2 K程度に相当するが、2次元核形成から連続成長への成長様式の移行は表面過冷度が3 K以下で起こることが予想されていた。そのため、研究室では除振台や風除けの使用、空調管理などの工夫により干渉縞の揺れは最悪でも±0.05本分以下に抑えて実験をしており、±0.2本分といった大きな揺れは干渉縞解析上で不都合があることは明らかだった。その一方で、この揺れが周期的として処理すれば良いと楽観視したこと、そして何より10年以上待ってやっと手に届きそうなISS実験を本当にタイトな運用スケジュールで実施しなければならないという気負いがあった。しかし、本来は揺れの影響を正確に評価するために実験の中断、場合によってはFACET実験自体を延期するべきであった。また、地上モデルと軌道上装置を使った試験では動作が異なる可能性があることに思いが至らなかった点もPIとして猛省するべきことである。実験終了の約一ヶ月後に実験中に観察されたSCOF干渉縞の揺れを詳細に解析したところ、得られた全ての画像データにおいてフレーム毎に揺れが不規則に±0.1~0.3本分程度変動し、かつ面内で均一に揺れている保障がないことが分かった。この結果から、2枚の干渉縞像から温度・濃度分布を分離することが出来ないことが明らかになったのである。Fig. 3は、定常成長の仮定のもと、外部から与えた温度勾配と冷却速度が固液界面近傍の温度分布に与える影響を数値計算により求めた結果である。ここでは試料中の温度はセル両端の温度差で規格化した。この図から分かるように、冷却速度0.05 K/minの条件は潜熱が界面近傍での温度勾配に与える影響が小さいことが分かる。従って、今回のFACET実験では、潜熱効果を考えないと仮定して干渉縞解析が可能と思われるのは計4条件のみとなった。

また、FACET実験中に画像データに付随する時刻情報がAOSとLOSでずれていることも判明した。通常LOSデータはAOSデータと一部重複するように記録されるが、それらのMPEG2動画データ同士の時刻が一致しなかったのである。時刻ずれの詳細は本誌他稿に譲る。

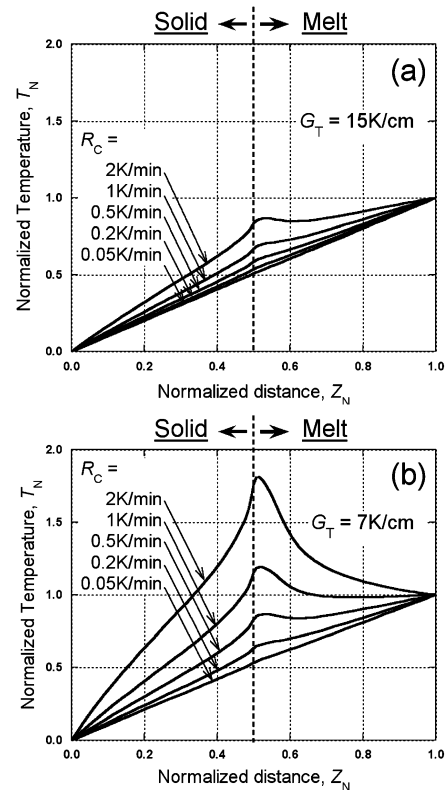


Fig. 3 Numerical result of temperature profile along growth direction⁵⁾.

FACETではフレーム単位で時刻合わせを行う必要があるため、AOS時刻は正しいとしてAOS/LOSの境目近傍で一致すると思われるAOS画像とLOS画像同士を探し、それが同時刻となるようLOSデータの時刻を変換することになった。この一連の作業を全て肉眼で行うのは極めて困難なので、筆者は画像比較ソフトを急遽自作した。以下、画像比較について簡単に説明する。まず、多少のデータ欠損と解析時の作業量の増加を承知の上で視野の移動回数を多めに行うことでタイムマーカーとして成長実験を行い、AOSとLOSで同一のタイムマーカーが映っている箇所での大まかな時刻ずれを見積もった。そして実験で得られたAOS、LOS時のMPEG2動画データを連続した静止画にして切り出した。例えば1つの実験で生成した500 MBのMPEG2ファイルでは、圧縮率にもよるが静止画切り出しにより約50倍の25 GB、つまり25,000フレーム程度の膨大なビットマップ画像群となった。1枚同士で比較すると誤検出が多くなり、ブロックノイズ画面やフリーズ画面だと比較すら出来ないため、AOSの終わり近くで健全かつ連続する10枚程度の画像群を比較元データとし、LOS時の連続する同じ枚数の比較先画像群に対して、RGBピクセル毎の輝度の平均二乗偏差を求めた。この操作をLOS画像データの先頭から順に1フレームずつずらして行い、偏差が小さい順にソートして一致しているように見える候補を求めた。LOSからAOSへの接続でも同様

の処理を行った。

現在、光学倍率2倍系のMPEG2ファイルのみを解析している最中で、その進捗状況は以下の通りである。4倍系の画像データ解析は必要に応じて行う予定である。

- 1) 全20条件分のデータの収集、静止画切り出し、AOS/LOSでの画像データの時刻合わせ処理は終了した。
- 2) 不良画像や重複アナログデータの排除、532 nm, 780 nm, 振幅変調それぞれの画像データの分類、振幅変調画像からの固液界面輪郭の抽出は終了した。1)の作業に加えて、これらの解析に必要な一連の画像処理ソフトの自作とデータ処理などに実験後計5ヶ月程度を要した。
- 3) 干渉縞の解析方法として当初は時間的位相シフト法による自動処理を考えていたが、縞揺れの問題のため今回は断念した。市販の干渉計解析ソフトウェアを使いながら干渉縞画像から縞の次数付け、位相接続など一連の処理を1枚ずつ手作業で行っている。
- 4) 抽出された固液界面輪郭からの形状変化の数値化は進行中である。手始めとして、試料の融解過程で試料温度を階段関数的に0.2 K上昇させ固液界面の移動速度と濃度勾配からザロール中の t -ブチルアルコールの拡散係数を算出した。
- 5) 冷却速度0.05 K/minの条件での干渉縞像から屈折率分布そして濃度分布への変換は進行中である。局所的な成長速度 V は成長界面での過冷却度 $\Delta T = (T_m + mC_i) - T_i$ の関数として $V = f(\Delta T)$ と表される。ここで、 T_m : 融点,

m : 液相線の傾き, C_i : 界面濃度, T_i : 界面温度。当然、関数 f は面方位および濃度依存性を有するが、その特性は物質に固有である。従来の研究では ΔT はバルク過冷却度に等しいとされていたので、この関数形を得ることでようやく結晶の成長様式を詳細に議論することが可能になる。界面形態の不安定性はセル組織のブレイクダウン現象のトリガーとなることが予測されている。形状の不安定性をもたらす主な因子として、界面での温度・濃度勾配が挙げられる。

6) 西北工業大学(中国)のJincheng Wang博士との共同研究により、界面エネルギーの面方位依存性を組み込んだフェーズフィールド法によるファセット結晶成長過程の数値シミュレーションを実施中である。

FACET実験で得られた画像の例としてFig. 4, Fig. 5を示す。両者とも試料セル中の温度勾配が7 K/cmで成長中の結晶の様子であり、冷却速度はそれぞれ0.05 K/min, 0.5 K/minであった。試料セル両端の温度が一定速度で冷却されると共に界面温度も低下するが、界面での t -ブチルアルコールの排出と潜熱放出が界面過冷却度の増大を抑制する。その結果、冷却初期では純物質の場合に比べて成長速度が低下する。Fig. 4は、成長中の結晶のセル境界近傍の様子を示す。結晶形状が台形を維持して成長が進んだが、これは成長速度が低い場合に見られる特徴的な界面形態である。結晶の中央部はガラス壁に接触しているため結晶中にも干渉縞が観察された。セル境界では、成長に伴い

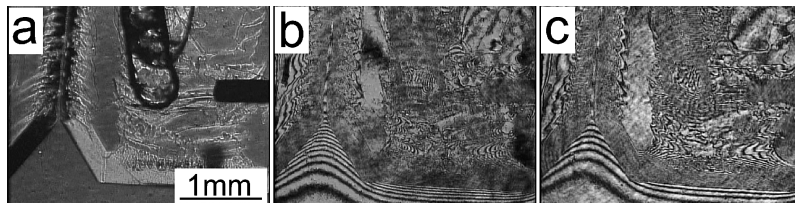


Fig. 4 Growing crystal at $t = 7608$ s under condition of temperature gradient of 7 K/cm and cooling rate of 0.05 K/min. The images are obtained by: (a) amplitude modulation microscope, (b) 532-nm interferometer, (c) 780-nm interferometer.

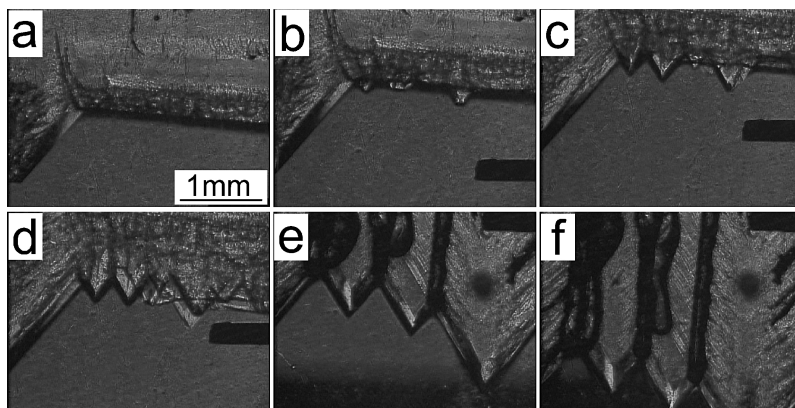


Fig. 5 Breakdown of solid/liquid interface observed by amplitude modulation microscope at: (a) $t = 918$ s, (b) 954 s, (c) 990 s, (d) 1026 s, (e) 1422 s, (f) 1512 s. Temperature gradient and cooling rate were 7 K/cm and 0.5 K/min, respectively.

界面から排出されたブチルアルコールが濃化して界面過冷度が結晶先端よりも小さくなり、セル同士の接触を遅らせた。また、振幅変調顕微鏡によりセル境界近傍の微細な起伏が明確に観察されたが、これは3次元的な形態不安定化が発生したものと考えられる。純ザロールを試料とした地上実験および観測ロケット実験ではこのような構造は観察されていないため、混合物質系特有の現象と思われる。また、ザロール/*n*-ブチルアルコール混合物での地上実験でもこれほど明瞭な起伏が観察されていないこと、また Fig. 4(b), (c)で明らかなように界面前方での干涉縞同士の間隔が密であることから、この微細な構造の出現は成長に伴い界面前方に吐き出されたブチルアルコールが無対流のために液相側により多く蓄積したことに起因するのであろう。そしてセル境界近傍での結晶の形が若干丸みを帯びていることから、ブチルアルコール濃度の増加に伴い界面形態の安定化因子である界面エネルギーが低下して形態不安定化が促進された可能性がある。Fig. 5は、1つのセルから複数のセルに分裂するブレイクダウン現象を振幅変調顕微鏡で観察した結果である。この条件でもやはりセル境界近傍での結晶の形が若干丸みを帯びていることが分かる(a)。成長初期は Fig. 4と同様に界面形状が台形であったが、その後短時間でセル先端部に細かい起伏が現れ(a)、それが合体しながら(b~e)、3つの大きなセルとなった(f)。現在進行中のフェーズフィールド法による数値シミュレーションの結果は、少なくとも純ザロールの場合は固液界面前方に負の温度勾配が発生しない限りブレイクダウン現象は起こらないことを示した。一方、Fig. 3(b)が示すように冷却速度が0.5 K/minの場合は界面前方の温度勾配が負になり得る。Jinらの報告⁶⁾によれば、純ザロールでの成長速度 $V=f(\Delta T)$ は ΔT の単調増加関数ではあるものの一次関数的ではなく、例えば(012)面では $\Delta T=1.7$ K 近傍で2次元核形成成長から連続成長へ遷移し、その際に成長速度が急増する。従って、成長初期には ΔT は緩やかに増加して2次元核形成が支配的だったが、次第に界面濃度の項 mC_i の増加よりも界面温度 T_i の低下の速度が大きくなって成長様式が連続成長に移行したと考えられる。そして今回の実験では不明だが、界面前方での温度勾配が負となった、または濃度勾配が大きくなったために界面形態の不安定化が起こり、(b)から(d)の間に界面の急速なブレイクダウンが観察されたと考えられる。結

晶化に伴い放出される潜熱はガラス容器壁からも逃げていくためガラスに接している融液は中央部よりも過冷度が大きくなり、薄い結晶が重なって成長する様子も観察された(d)。

4. おわりに

今回の FACET 実験では、学術的実験としては未完了であるものの、少なくとも共通実験装置の検証を目的とした旧一次選定テーマとしての役割は十分に果たせたと思う。前述のようなシリアスな問題にも対処できることは ISS 実験の利点の1つであり、ISSは搭載装置と運用・実験チームが一体となって共に進化し続ける大きなシステムと言えよう。SCOFの持つ本来の光学的特性を発揮させるために光路への風除け部品を製作して取り付け、来年度には成長条件を絞り込んで FACET-2 (仮称) として再度実験を行う予定である。その時の干涉縞の解析には、波面に傾斜を加える静的空間キャリア法を採用し、解析の効率化を図る予定である。FACETの供試体カートリッジは今、「きぼう」の片隅で静かに再起動の瞬間を待っている。

謝辞

若田光一さんをはじめとする本実験に関わった宇宙飛行士の方々、地上実験、装置開発、試料調製、ISS 実験調整など本プロジェクトに携わってこられた多くの皆様に心からの感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) 稲富裕光, 栗林一彦: 日本マイクロ重力応用学会誌, **21** (2004) 224.
- 2) 稲富裕光, 栗林一彦, 吉崎 泉, 足立 聡, 島岡太郎, 曾根武彦, 友部俊之, 依田真一: 日本マイクロ重力応用学会誌, **25** (2008) 683.
- 3) 稲富裕光, 高木喜樹, 石井信明, 稲谷芳文: 日本マイクロ重力応用学会誌, **25** (2008) 73.
- 4) T. Yoshida, Y. Inatomi and K. Kuribayashi: Proc. IUMRS-ICAM-93 3A, Tokyo, Japan, Aug. 1994, 637.
- 5) Y. Inatomi, K. Iwamoto, T. Maki, Y. Takagi and K. Kuribayashi: 日本マイクロ重力応用学会誌, **25** (2008) 579.
- 6) Wei-qing Jin, Jing Lin and Hiroshi Komatsu: J. Crystal Growth, **99** (1990) 128.

(2009年12月17日受理)