

ⅢⅢⅢ 特集：「宇宙環境利用中長期ビジョン」ⅢⅢⅢ
(解説)

「きぼう」を利用した結晶成長研究

稲富 裕光

Crystal Growth Research Using Kibo

Yuko INATOMI

Abstract

The current situation of the crystal growth experiments conducted in Kibo and the future direction of crystal growth researches are mentioned from a perspective of scientific utilization. The following subjects are proposed as the future researches using Kibo: (1) understanding of crystal growth mechanism, (2) validation of influence of unmeasurable effect under a terrestrial condition upon crystal growth, (3) growth of high-quality crystal, and (4) reproduction of crystallization in space.

1. はじめに

宇宙環境を利用した結晶成長研究の目的は、主に以下の点に集約されるだろう。

- 1) 結晶化のメカニズムを明らかにする。
- 2) 地上では測定が困難な効果を顕在化し、それが結晶成長に及ぼす影響を明らかにする。
- 3) 地上では得られない特性を有する材料、地上よりも高品質の材料を得る。
- 4) 宇宙空間での結晶化プロセスを再現する。

「きぼう」での実験は、船内実験として(1)科学利用分野、(2)応用利用分野、(3)有償利用分野、(4)その他の分野、また船外実験プラットフォーム利用に分けられる。その詳細や今後の展開については他稿に譲る。

科学利用分野の観点では、結晶成長は物質科学分野における一項目として位置づけられている。応用利用分野は宇宙実験で得られた成果を地上の製品開発等に応用し、地上生活等の改善などに貢献することを目指す。有償利用分野については、今のところ結晶成長に関連したテーマを著者は知らない。

本稿では、「きぼう」での結晶成長実験の現状と今後の方向性について、科学利用の観点から私見を述べる。

2. 「きぼう」に搭載された結晶成長用実験装置

「きぼう」に搭載済みの日本の結晶成長実験装置は、

流体実験ラックに組み込まれた溶液結晶化観察装置と蛋白質結晶生成装置、勾配炉ラックに組み込まれた温度勾配炉、の計3台である。以降に記す“供試体”とは、ISSで使用する実験装置としての特殊な呼称である。供試体は試料そのものを指すものではなく、多くの場合、試料などを収納する容器とそれに付随したセンサー類等で構成されており、実験装置に取り付けて使用される。

2.1 溶液結晶化観察装置

溶液結晶化観察装置 (Solution Crystallization Observation Facility: SCOF) は振幅変調顕微鏡、2波長マツハツェンダー型干渉顕微鏡、偏光顕微鏡を内蔵しており、結晶と環境相の界面形態、温度、濃度を同時に計測することを可能にする。供試体カートリッジは実験テーマ毎に様々な機能を内蔵させる自由度があり、実験固有の試料温度制御や観察の測定を可能にする。得られる画像は同じく流体実験ラックに組み込まれた画像取得処理装置 (Image Processing Unit: IPU) で画像処理および保存され、地上からのコマンドで地上へ転送される。

2.2 蛋白質結晶生成装置

蛋白質結晶生成装置 (Protein Crystallization Research Facility: PCRf) は6つのセルカートリッジを持ち、各セルカートリッジがモーターと温度制御素子を内蔵しているため、結晶化の開始・終了のタイミングおよび温度プロファイルをカートリッジ毎に設定可能である。また CCD カメラによる結晶成長の観察画像を、IPU

を介して地上に転送する。各セルカートリッジは 10~16 穴を有し、結晶化の方法は蒸気拡散法、バッチ法、液々拡散法などが考えられる。

2.3 温度勾配炉

温度勾配炉 (Gradient Heating Furnace: GHF) は、(1)炉体部、(2)試料自動交換機構、(3)制御装置、で構成される。炉体部は真空チャンバーで、3 つの筒状ヒーターからの熱輻射により供試体カートリッジの加熱・冷却を行う。局所的な最高到達温度は 1600°C とされている。宇宙飛行士が加熱前にあらかじめ最大 15 本の供試体カートリッジを試料自動交換機構のマガジン部に装填し、以降は制御装置のボタン操作により自動的にカートリッジが選択され炉体部に挿入される。そして実験後にはカートリッジが抜去されて別のカートリッジを選択、を繰り返すことが可能である。温度勾配炉の全体のコントロールおよび「きぼう」本体との通信は制御装置が行う。

3. 「きぼう」で実施済みまたは実施予定の結晶成長実験

平成 19 年度に国際宇宙ステーション・きぼう利用推進委員会により纏められた「「きぼう」第 2 期利用の方向性について」の中で、科学利用の結晶成長に関わる記述は以下の通り。第 1 期利用で期待される成果として、“成長界面の形態や温度濃度をリアルタイム観察し、結晶成長面が荒れる限界の特定やその後の組織形成を解き明かす。”第 2 期利用の方向性として、“第 1 期での成果を踏まえ、界面での微視的な原子・分子の振る舞いをモデル化し、結晶成長機構全体の巨視的現象を解明することで、高品質な結晶成長機構の解明を目指す。結晶成長機構の数値シミュレーションモデルの構築により、従来の

トライアル・エラーで行われてきた半導体結晶成長製造過程を効率化し、飛躍的な産業競争力の向上が図れることが期待される。”

Table 1 は宇宙実験実施済み、実施待ち、または供試体打ち上げ待ちの第 1 期、第 2 期利用前半テーマの一覧であり、これらの実験目的は 2 つに大別される。(1)成長界面近傍で起こる現象の解明、(2)混晶半導体結晶の高品質化を狙った新しい成長方法の検討。これらのテーマの詳細は JAXA の ISS 科学プロジェクト室、宇宙ステーション・きぼう広報・情報センターの web サイトをご覧ください^{1,2)}。

2012 年度~2013 年度頃に実施予定の第 2 期利用後半テーマは公募 (追加分を含む) が終了し、今後は選定評価、実施テーマの確定が予定されている。今夏に発出された追加募集分は不明だが、現時点では結晶成長テーマは選定されていない。

なお、応用利用分野ではタンパク質結晶生成宇宙実験 (JAXA PCG) が挙げられる。これは、JAXA が微小重力を利用したタンパク質の高品質な結晶生成を目指し、広く大学・企業等の研究者を研究代表者とする実験である。PCRIF を使って目標合計 6 回の実験のうち現時点で 4 回を終了した。

4. 「きぼう」を利用した今後の結晶成長研究の方向性

利用する実験装置としては、既設の流体実験ラック、勾配炉ラックに内蔵された装置群に加え、2011 年 1 月に ISS に運ばれた多目的実験ラック (Multi-purpose Small Payload Rack: MSPR) の利用が考えられる。MSPR はワークボリューム、小規模実験エリア、ワークベンチからなる実験空間において、ユーザーに実験用の電力、通

Table 1 Research themes for Kibo First and Second Phase Utilization

| テーマ (略称) | PI (所属) | 使用装置 | 実験実施状況 | 1 期/2 期 |
|---|-------------|------|-------------------|---|
| 氷結晶成長におけるパターン形成 (Ice Crystal) | 古川義純 (北大) | SCOF | 2008 年度実施済み | 第 1 期利用 (2010 年前半までに実施終了) |
| ファセット的セル状結晶成長機構の研究 (Facet) | 稲富裕光 (JAXA) | SCOF | 2009, 2010 年度実施済み | |
| 微小重力下での均一組成 SiGe 結晶育成 (Hicari) | 木下恭一 (JAXA) | GHF | 2011 年度供試体打上済み | 第 1 期利用→第 2 期利用に移行 |
| 微小重力における溶液からのタンパク質結晶の成長機構と完全性に関するその場観察による研究 (Nano Step) | 塚本勝男 (東北大) | SCOF | 2011 年度供試体打上予定 | 第 2 期利用前半 (2009 年度までに選定し、2012 年度頃までを実施対象) |
| 生体高分子の関与する氷結晶成長—自励振動成長機構の解明 (Ice Crystal 2) | 古川義純 (北大) | SCOF | 2011 年度供試体打上予定 | |
| 微小重力環境下における混晶半導体結晶成長 (Alloy Semiconductor) | 稲富裕光 (JAXA) | GHF | 2011 年度供試体打上予定 | |

信、ガス供給・排気といったリソースを提供する設備である。テーマの内容によっては MSPR でないと実現出来ない可能性はある。一方で、現在想定されている 2020 年頃までの実験実施を踏まえると、MSPR に組み込む装置をこれから新規開発する場合、JAXA だけでなく研究者側にも相応の努力が求められる。共通実験装置を使って供試体のみを開発する方法では、地上試験や軌道上実験での運転実績や実験上のノウハウがあるので、研究グループにとっては新たな研究テーマ提案をしやすいだろう。

以下に、新たな研究テーマの例を述べる。

4.1 結晶化メカニズムの解明

結晶化プロセスは環境相からの核生成、そしてその後続く結晶成長に分けることが出来る。Table 1 から分かるように実験開始時に既に結晶があるテーマが採択されているので、新たな展開として核生成を含んだテーマも期待される。その一例として、晶析が挙げられる。晶析は核生成と結晶成長の両現象が相まって起こる現象であるが、対流の影響を強く受け、不明な点も多い。特に工業晶析では、再現性の得られる晶析条件を確立する必要がある。「きぼう」での長時間微小重力環境では、核生成の待ち時間を航空機実験や落下施設に比べて十分長く設定することが出来る。この目的に適した装置は、既設の環境相計測用を可能にする干渉計に加え、オプション装置として動的光散乱装置を搭載するためのインタフェースを有する SCOF であろう。

他に、非平衡性の高い系での結晶成長が考えられる。今までの微小重力環境を利用した結晶成長研究では、それらの成長支配パラメータは濃度、温度であり、線形形のでかつ平衡近傍の条件を対象にしてきた。しかし自然界での物質生成プロセス、例えば鉱物生成においては温度、圧力だけでなく化学反応が関わった複雑なものが数多く見られ、生体内の結晶化などバイオミネラルロジーでは分子量の大きく異なる複数の成分が関与することは珍しいことではない。

そもそも自然界の多くの現象は外部環境から高エネルギーの物質、あるいはエネルギーが流れ込み続ける非平衡開放系としてモデル化することが出来、化学反応が物質の拡散と複合して様々なダイナミクスを示すことが知られている。このような系では温度勾配や濃度勾配が重要なパラメータとなり空間構造の時間発展を決定する。このため重力は μm ~ mm オーダーの巨視的サイズに発達したゆらぎに強く作用し物理現象の推移に大きく影響する。従って、非平衡系の安定性と重力との相関を考慮することで、自然界で見られる複雑な結晶成長過程を本質的に解明できることが期待される。

従って、平衡近傍での形のダイナミクスの解明を続ける一方で、今後は反応拡散系での結晶成長を扱ってその物理とダイナミクスを解明する必要があるだろう。その

際、微小重力環境のような揺らぎの発展が抑えられた条件において、電磁場や音波、温度勾配、重力変動などの刺激を与えることで、応答としての相の空間的・時間的構造の変化を明らかにする。具体的な研究対象としては、例えば化学反応を伴う鉱物生成の再現、キラル結晶化、バイオミネラルロジーが挙げられる。第 2 期利用テーマである Ice Crystal 2 テーマは「きぼう」を利用したバイオミネラルロジー研究の緒端とも位置づけられよう。利用が想定される搭載装置は SCOF であろう。

4.2 地上では測定が困難な効果が結晶成長に与える影響の検証

これに関連するテーマは熱物性分野との連携が必要であろう。結晶成長では、環境相の熱物性は相変化や熱物質輸送を考える上で重要な要素である。半導体バルク結晶育成法である FZ 法や Cz 法では、液相の表面張力の温度・濃度、そして雰囲気依存性が注目され、熱物性分野と流体科学分野との連携が活発となっている。そこで、ここでは他の現象として物質の拡散挙動に注目する。

一方向凝固では固液界面形状の安定化のために高い温度勾配を印加する場合がある。また、過冷凝固のように凝固速度が早い場合は成長界面での潜熱の放出が大きいために、成長界面前方での温度勾配が外部から与えられた温度勾配と大きく異なる可能性がある。一方、2 種類の混合気体や混合液体に温度勾配を加えると濃度勾配が生じる現象として古くからソーレ効果³⁾が知られており、気体の熱拡散は同位体の分離などに実際に利用されている。しかし、温度勾配下での凝固・結晶成長を議論する時に、通常はソーレ効果による影響は考慮されていない。それは、液体でのソーレ効果は対流の影響を強く受けるため未解明な点が多いからである。

従って、対流による擾乱を抑制した状態で、透明な混合物質系を試料として液相中の濃度勾配と温度勾配を同時に高精度測定することでソーレ係数を求め、同じ物質系の一方向凝固のその場観察結果と併せて議論することでソーレ効果の凝固過程への寄与を明らかにするというテーマが考えられる。この目的に適した装置は SCOF であろう。

一方、混晶半導体や多成分系金属でのソーレ効果は、GHF を用いた拡散実験により検出出来る可能性がある。この場合、試料に与える温度勾配がパラメータとなる。溶融した拡散試料を自在に接合・分断することが可能なシアセル法を用いれば、拡散係数を高精度で求められることが知られている⁴⁾。前述の透明混合物質系と同様に、拡散実験で用いたものと同じ物質系での一方向凝固の実験結果と併せて議論することが可能であろう。何故なら、熱パルス法⁵⁾を適用すれば、あたかも樹木の年輪のように成長界面位置を結晶中の成長縞として周期的に残すことで、成長中のある時点での界面濃度を成長後の試料の組成分析から求めることが出来るからである。

4.3 高品質結晶の育成

応用利用を強く意識した研究テーマとして、光学的・電光的特性など今後の物性値の基準となり得る結晶、地上で目指すべき理想的な特性を有する結晶の育成、が考えられよう。ただし、宇宙で得られた結晶が必ずしも大型でかつ均質である必要性はなく、求める特性を満たす領域が一部でもあれば良い。これは数 mm 程度であっても構造解析用の高品質なタンパク質結晶を宇宙で作る、といったことと同様の考えに基づくものである。成長後の結晶を持ち帰ることになるので、サンプルシェアを前提としてプロジェクトを進めることも有益であろう。

この目的に適した装置は GHF であろう。ここで著者は Alloy Semiconductor テーマでの経験から GHF 利用上のアイデアを述べる。供試体カートリッジ用素材として Hicari, Alloy Semiconductor テーマが選んだニオブ系合金 C-103 は、融点が 2350 °C と高く高温での強度低下が少ないという長所を有するが、素材単価や加工性の問題から必然的に製造コストが高くなってしまふ。また内部の試料アンプルの破損による試料の漏洩という事態を想定して、供試体カートリッジは試料アンプルを挿入後に電子ビーム溶接を行うために、現状では 1 本を 1 回で使い切りとしている。そこで、金属で密封された試料を同じ供試体カートリッジを使って繰り返し出し入れすることが出来れば、供試体カートリッジは 1 本のみの開発で済み、以降は試料の準備に注力すれば良くなる。その反面、宇宙飛行士による試料交換作業を確保することが課題となる。なお、比較的低温でかつ短時間の結晶成長テーマでは、C-103 合金に比べ製作費が安価なステンレス鋼を供試体カートリッジと試料封止用素材として用いる可能性もあるだろう。

他のテーマとして準安定相創製がある。浮遊法では試料保持のための容器を必要としないため、これまで困難とされた準安定相の形成が期待されている。この研究はドイツ、日本を中心に進められており⁸⁾、「きぼう」の静電浮遊炉⁷⁾を用いたテーマが考えられる。しかし、雰囲気や固相組成に大きく影響を与える試料の場合は、ガスジェット浮遊炉や超音波浮遊炉が向いているであろう。

4.4 宇宙空間での結晶化の再現

宇宙科学と関連したテーマとして、以下に「宇宙鉱物学 (スペース・ミネラロジー)」を例示する。

太陽系の起源と進化について、従来は観測結果または飛来した隕石の分析に基づいて議論されてきた。多くの隕石に見られる球状の粒子であるコンドリュールについては、太陽系形成時の情報を多く有していると考えられることから様々な研究が行われている。従来、コンドリュール形成は数千年、あるいは数万年かかると考えられていたが、近年提唱された衝撃波加熱モデルは、秒ないしそれ以下の時間スケールでダストからコンドリュールが形成された可能性を示唆している。

固体惑星科学分野をはじめとする多くの研究者が様々な検討を重ね、この分野を牽引して来たことは言うまでもない。「はやぶさ」に代表される小惑星探査によるサンプルリターンミッションは JAXA における太陽系始原天体研究グループのサイエンス部門の主軸を担うと位置付けられている。この宇宙物理学、宇宙工学分野の展開の一方で、(1)宇宙環境利用に密接な材料科学、(2)衝撃波を取り扱える高速流体力学および衝撃エネルギー工学、はそれぞれ個別に発展して来た。従って今、上記のこれらの多岐に渡る分野が協調することで、(1)ダスト生成⁸⁾ および衝撃波によるダスト加熱、(2)加熱後のコンドリュール形成の再現⁹⁾、(3)探査で得られたサンプルの分析結果と再現実験・理論計算の結果との比較、という一連の研究を実施することが可能となるはずである。これらの分野間連携は、言い換えれば、宇宙で生成した鉱物がどのような履歴を経て現在に至っているのかを、新たに“再現実験”というキーワードを加えて今まで以上に多角的なアプローチで解明することを意味する。

そこで、ダスト生成およびコンドリュール形成機構解明に関連して、浮遊と過冷凝固、可視化が関与する“再現実験”の部分の課題が ISS のテーマとして考えられるだろう。コンドリュール形成再現実験の場合は、前節の準安定相創製と同様に静電浮遊炉などの浮遊装置の利用、そしてダスト生成実験は多目的ラックの燃焼実験チャンバーへの供試体組み込みも視野に入れるべきだろう。

4.5 新規テーマ提案にあたって

僥越ながら、研究グループはテーマ提案時点で以下の点に留意することが大事であろう。

- 1) 研究の提案内容が学術的に優れている、または社会的要請に対して即時性・即効性がある。
- 2) 供試体を作る必要がある場合は、少なくともブレッドボード・モデル (BBM) レベルの実験装置を作れることが実証されており、テーマ提案を裏付ける予備検討は終了している。
- 3) テーマ提案～宇宙実験実施～成果の公開、を確実に行うことが出来る研究チームである。

1)は言わずものがなであり、個々の研究者やコミュニティから自ずと沸き起こるべきものである。日本の宇宙機関が旧 ISAS と旧 NASDA から JAXA へと変遷した間に、いわゆる宇宙実験へのいざないや芽出しのフェーズは終了し、今や研究コミュニティが主体となって宇宙実験を遂行するフェーズとなった。ただし、宇宙実験プロジェクトを研究者グループのみで推進することは多くの困難を伴うので、JAXA の宇宙環境利用科学委員会のもとで研究班ワーキンググループ (WG) ・研究チーム (RT) を形成することが、「きぼう」科学利用への近道と考えられる。そして JAXA は、それら WG・RT からの提案の中で意義高かつ実現性の高いものをプロジェクト化し、供試体開発、そして宇宙実験実施・解析の支

援、の流れを通して成果創出に貢献する。

2)は、概念設計に関することである。供試体開発は、概念設計、基本設計、詳細設計の各段階を経て進められる。概念設計では、装置の目的、求める機能・性能とその実現方法などについて、要素部品そして BBM の試作・試験を含めて検討し、製作可能な実験装置の仕様をまとめる。特にこの段階は研究者グループが主体になって進めることが前提となる。設計段階が進むにつれて仕様の変更は困難になり、それでも途中で無理に一部を変更すると、多額の費用、労力が浪費されるだけでなく、最終的に必要な実験条件を満たさない供試体となる恐れがある。そのためにも、次の段階に進む前に設計審査会が開かれる。従って、研究グループが BBM 程度の実験装置を組んだことがない、典型的な実験条件は未定、などという状態で宇宙実験の提案をしても採択されるものではないことは明らかであろう。

3)は、研究成果を出すための必要条件であり、また ISS 実験計画の変更に対してある程度の柔軟性を持たせる観点からも望ましい。

5. おわりに

まさに今、JAXA の国際宇宙ステーション・きぼう利用推進委員会にて、物質科学分野における ISS きぼう利

用シナリオ策定に取り掛かろうとしている。2020 年頃までの利用について、コミュニティの意志を反映出来る格好の機会である。本稿は私見に基づいた内容であるため、これを叩き台として学会誌紙面や関連学会にて宇宙での結晶成長研究について積極的に議論して頂けたら幸いである。

参考文献

- 1) <http://www.isas.jaxa.jp/home/iss/index.htm>
- 2) <http://kibo.jaxa.jp/experiment/field/scientific/>
- 3) C. Soret, Archives des Sciences physiques et naturelles **2** (1879) 46.
- 4) T. Masaki, T. Itami, M. Watanabe, A. Mizuno, S. Suzuki, H. Aoki: Space Utiliz. Res. **27** (2011) 74.
- 5) M. Arivanandhan, G. Rajesh, T. Koyama, Y. Momose, K. Sankaranarayanan, A. Tanaka, Y. Hayakawa, T. Ozawa, Y. Okano and Y. Inatomi: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. (accepted).
- 6) K. Kuribayashi: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. **27** (2010) 233.
- 7) T. Ishikawa, J.T. Okada, K. Murakami, S. Ogawa, N. Koshikawa, K. Shibasaki, Y. Yamaura, and T. Takada: J. Jpn. Soc. Microgravity Appl. **27** (2010) 199.
- 8) Y. Kimura, K. Tanaka, H. Miura, K. Tsukamoto, Y. Inatomi: Space Utiliz. Res. **27** (2011) 47.
- 9) K. Nagashima, Y. Moriuchi, K. Tsukamoto, K. K. Tanaka, H. Kobatake: J. Mineral. Petrol. Sci. **103** (2008) 204.

(2011 年 9 月 26 日受理)