レーザーデトネーション法による 低軌道宇宙環境地上シミュレーションとEUV

田川 雅人, 横田 久美子

神戸大学大学院 工学研究科 (〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1)

Ground-Based Low Earth Orbit Space Environmental Simulation Using Laser-Detonation Method and EUV Emission

Masahito TAGAWA and Kumiko YOKOTA

Kobe University, 1-1 Rokko-dai, Nada, Kobe, Hyogo 657-8501

(Received September 30, 2013)

The materials used in the exterior surfaces of spacecraft encounter severe erosion due to hyperthermal (8 km/s) collisions with chemically reactive O-atoms, which are the major composition of the Earth's upper atmosphere. Laser-induced plasma has been used to simulate these atom/surface reactions in the ground-based facilities. A 5-7 J/pulse CO₂ laser is used to form intense hyperthermal O-atom pulses. The configuration of the apparatus resembles LPP EUV sources, and strong EUV emission is observed as side products. We explain the material degradation phenomena in space by hyperthermal collisions with O-atoms and the current status of ground-based studies using laser-induced plasma.

Key Words: Space environment, Low earth orbit, Atomic oxygen, Laser detonation, EUV

1. はじめに

宇宙機はその目的により様々な軌道をとるが、そのほとんどは高度400 kmから1000 km程度の低地球軌道(LEO)である。この領域は地磁気により乗組員の宇宙放射線被曝が少ないこと、低高度であるためロケットの打ち上げ余力が大きい等の理由により、有人大型構造物を利用する宇宙利用に関しては、最も利用頻度の大きい軌道である。

LEOを周回する宇宙機に使用される材料は様々な宇宙環境に曝される。熱サイクル、微小重力、放射線など、比較的知られた宇宙環境要因は材料内部にも影響を与えるが、材料表面のみに大きな影響を及ぼす環境因子も存在する。それが紫外線環境や中性粒子環境、コンタミネーション等である。宇宙環境における光子はX線から赤外線までの幅広いエネルギー領域を含んでいる。このうち高エネルギー光子は材料に吸収され材料特性を変化させるため、その材料への影響を地上試験で事前に評価することは重要である。このような目的には、実際の宇宙環境とはスペクトルが異なるが、一般的な重水素ランプやXeランプが用いられている。また放射線試験に関しても、地上試験では実宇宙環境とは粒子種やエネルギーが異なる数十keV程度の電子線で代用するこ

とが行われている。このように、複雑な極限環境とも言える宇宙環境の地上試験は実際の宇宙環境を簡略化した条件で行われているのが現状である。

しかしながら、多くの宇宙用材料に紫外線や放射線以上の効果を与えるのが原子状酸素である。原子状酸素は太陽紫外線により酸素分子が解離した結果生じるもので、LEOにおける地球高層大気的主要組成である。原子状酸素の密度は高度や太陽活動により異なるが 10^7 – 10^9 atoms/cm³程度で、組成の90–99%を占める。LEOを周回する宇宙機はこの薄い原子状酸素の中を8 km/sで飛行しているため、宇宙機前面での原子状酸素フラックスは固体表面の原子密度にも匹敵する 10^{13} – 10^{15} atoms/cm²/sに達する。化学的に活性な原子状酸素は多くの宇宙用材料表面を酸化し、その特性を大幅に変化させるだけでなく、材料自体を完全に消失させる例も多数報告されている¹⁻³⁾。

宇宙システムや材料の耐原子状酸素性を評価するための地上試験には、①酸素分子を解離して原子状酸素(基底状態)を発生させ、②さらに宇宙機との相対衝突速度8 km/sまで加速した後、供試体と衝突させる必要がある。電氣的に中性な分子を加速することは困難であり、そのために、1990年代にレーザー推進の原理を利用したレーザーデトネーション法が開発された⁴⁾。本装置は

レーザー推進器から発展したものであるが、レーザーパルスプラズマ極端紫外線(LPP-EUV)光源と極めてよく似た装置構成を有する。本稿ではLEOにおける宇宙環境と宇宙用材料研究の現状について概観した後、宇宙環境模擬実験に用いられるレーザーデトネーション装置とEUVについて解説する。

2. 低地球軌道における中性ガス環境と材料劣化

2.1 低地球軌道における中性ガス環境

地球大気圏は高度により特性が大きく異なる。高度90 km以下の高度領域では乱流による混合の効果で大気組成比はほぼ一定であり、この領域を均一圏(Homosphere)と呼ぶ。それに対して90 km以上の高度領域では、スケールハイト(密度が1/eになる高度で分子質量に依存する)の違いにより大気平均分子量は高度と共に減少してゆき、高度が高くなると軽元素が大気組成の主成分を占めるようになる。この領域を不均一圏(Heterosphere)とよぶ。不均一圏における大気組成と密度は、太陽からの極端紫外線が熱源であるため太陽活動により大きな影響を受ける。Fig. 1に熱圏における各種中性分子(原子)の密度を高度の関数として表示している。太陽活動極大期には極少期に比べて大気密度は同一高度でも2桁も大きくなる。また、高度200–600 kmの領域では原子状酸素(O)が主要な成分である。原子状酸素は太陽からの200–250 nm(ヘルツブルグ帯)や130–175 nm(シューマンランゲ帯)による真空紫外線吸収により酸素分子が光解離し生じるものであり、Heに比べて分子質量が大きいためスケールハイトが小さく、比較的低高度の上部熱圏における主要な成分となる。

LEOでの原子状酸素圧力は 10^{-4} Pa程度と高真空環境であるが、宇宙機の飛行速度(28,000 km/h = 8 km/s)が高層大気分子運動の速度よりも大きいため、宇宙機後方には分子が回りこめず、真空容器なしでも極高真空の領域が形成される。米国ではこの極高真空環境を利用してのエピタキシャル結晶成長などの実験が試みられてい

る。一方、同じ理由により宇宙機前面は地球高層大気を形成する分子との衝突に曝されることになる。原子状酸素は極めて酸化能が高く、その上、宇宙機の軌道速度である8 km/sという高速衝突に起因する特殊な反応場を形成する(相対衝突エネルギーは電子温度に換算して50,000 K以上)。多くの有機材料は宇宙環境下で原子状酸素に曝露することにより気化性反応生成物を形成し、1 $\mu\text{m/day}$ にも達する急激な膜厚減少を生じることが報告されているが、高速衝突の効果を含めた反応の詳細については現在も研究途上である。一方、AgやOsを除く多くの金属は表面に酸化膜が形成されるものの、おおむね安定である。これは金属酸化物は蒸気圧が低いため、表面に形成された酸化膜が保護膜として機能するためである。さらに、軌道上における材料表面は上記の宇宙環境要因に個別に曝されるわけではなく、場合によっては紫外線等の複数の環境要因に同時に曝される。このような条件下では複合効果を考慮に入れた、複合環境地上試験が必要とされている⁵⁾。

2.2 軌道上宇宙環境試験

LEOの原子状酸素が有機材料を中心に深刻な損傷を与えると認識されるに至ったのは、1980年代に開始されたスペースシャトルの飛行以降であり、初期のスペースシャトルのフライトによって様々な材料の反応率の評価が行われた。その後、事故によるスペースシャトルの飛行中断を挟み、EOIM(Effects of Oxygen Interaction with Materials)-1, -2, 及び-3等の軌道上曝露実験がスペースシャトルを用いて実施された。また人工衛星に搭載された曝露試料を回収した例としては、LDEF(Long Duration Exposure Facility)およびEFFU(Exposed Facility Flyer Unit)等が挙げられる。さらに国際宇宙ステーションにおいても、米国NASAのMISSE(Material International Space Station Experiment)や宇宙航空研究開発機構(JAXA)のMPAC & SEED(Micro-Particles Capturer and Space Environment Exposure Device)をはじめとする曝露試験が実施されている。Fig. 2には一例として、MISSE-1 PEC-1パレットの写真を示す。直径1インチのサンプルが多数搭

Fig. 1 Atmospheric composition densities as a function of altitude calculated by MSIS-E90 atmospheric model.

Fig. 2 Photograph of the MISSE-1 PEC-1 pallet before launch. (Photo by NASA)

載されている。軌道上宇宙環境試験は多くの宇宙環境要因が同時に作用した場合の総合的な影響をポストプロセスで評価するものであり、実験室のように十分にコントロールされた精密な実験を行うことは容易ではなく、実験実施には長期間の準備と莫大な費用が必要なことから、サイエンスとしての宇宙環境研究には地上実験装置による研究が不可欠である。

3. レーザーを用いた原子状酸素地上模擬実験

地上模擬試験は、新規材料を含む様々な材料の耐宇宙環境性を評価し、高い耐宇宙環境性を有する材料を選定することを目的とする一方で、実宇宙環境における劣化のメカニズムを解明することも目的の1つである。原子状酸素に関しては、相対衝突速度8 km/sという特殊な反応場を地上で再現する方法として、高出力赤外線レーザーによるレーザーデトネーション(爆轟)法が用いられている。この方法はレーザー推進技術として開発されていた技術を転用したものであり、国内では神戸大学と宇宙航空研究開発機構(JAXA)等で、海外では開発元の米国PSI社をはじめ、アメリカ航空宇宙局(NASA)、米国モンタナ州立大学、ヨーロッパ宇宙機関(ESTEC)、フランスONERA、カナダITLなど多くの研究機関で使用されてきた実績がある⁶⁾。

レーザーデトネーション型原子状酸素発生装置の基本構成と概観をFig. 3に示す⁷⁾。本装置は高真空チャンバー、酸素ガスをパルス状に導入するためのパルスバルブ、ブレイクダウンさせるための5-7 J/pulse、半値幅

Fig. 3 A schematic drawing (upper panel) and photograph (lower panel) of the laser-detonation atomic oxygen beam source.

120 nsのTEA CO₂レーザー、レーザー光を集光するための凹面鏡(あるいはZnSeレンズ)、生成した原子状酸素を噴射するためのノズルから構成されている。パルスバルブは0.3-3 MPaの酸素ガスを100-500 μ sの時間ノズル内に導入する。パルスバルブの動作に同期してパルスバルブ背面方向からZnSe窓を通してチャンバー内に入射されたCO₂レーザー光はAu凹面鏡によってノズル内の高圧酸素ガスに集光される。これにより、ノズル内で酸素分子が電離しプラズマが生成する。高出力レーザーパルスとガスプラズマとの相互作用に関しては他稿に譲るが、CO₂レーザー特有の比較的長いレーザーパルスのうち、テール部分に含まれるエネルギーをプラズマのショックフロントが吸収することにより高温プラズマがレーザー導入方向に爆発的に膨張成長する(デトネーション)。さらにプラズマがノズル内で断熱膨張し、プラズマの熱エネルギーが運動エネルギーへ変換され、その際に電離してイオン化した酸素イオンと電子が再結合し高速原子状酸素ビームが生成される。生成した原子状酸素ビームはスキマーやオリフィスによりコリメートされた後、約3 m後方の四重極質量分析管を通過しシンチレーション検出器により検出される。これにより質量/電荷比(m/z)ごとの速度分布を計測することができる。

本装置で観測される典型的な原子状酸素の飛行時間スペクトルをFig. 4に示す。横軸はパルスバルブのトリガーを基準とした経過時間を示している。レーザー照射時刻200 μ sが原子状酸素の飛行時間の原点となる。 $m/z = 16$ と32の場合で質量分析管の電子衝撃イオン源フィラメントをON、OFFした場合の4つのスペクトルを示している。質量分析管のフィラメントをOFFにすると $m/z = 16$ も32もほとんど信号強度がないことから、ビーム中にはイオンがほとんど含まれていないことがわかる。フィラメントをONにした測定結果のピーク強度比と相対イオン化確率からビーム中の原子状酸素の割合は85%程度と評価される。原子状酸素の平均エネルギーは飛行時間から4.4 eVと計測され、宇宙環境を良く再現できていることがわかる。

4. 原子状酸素による材料劣化のメカニズム

本装置で形成される原子状酸素ビームを用いて、宇宙機材料の表面で励起される化学反応に関して得られた知見について簡単に紹介する。

熱制御材料として人工衛星最外面に広範囲に用いられているポリイミドやテフロンを中心とする高分子材料は、LEOにおいて原子状酸素への曝露により高いレートでエッチングされ、その表面にはカーペット状の微小突起が形成されることが知られている。このような微小突起は運動エネルギーを持たない酸素プラズマに試料を曝しても形成されないことから、原子状酸素の高い並進エネルギーがその形成に寄与していると考えられている。しかしながら、原子状酸素の衝突速度(8 km/s = 原子状酸素の並進エネルギーに換算して5 eV)は物理的なスパッタリングのしきい値(約40 eV)より小さいため、こ

Fig. 4 Typical time-of-flight spectra of hyperthermal beam component with 100% O_2 target gas. (a): $m/z = 16$, Filament on, (b): $m/z = 16$, Filament off, (c): $m/z = 32$, Filament on, and (d): $m/z = 32$, Filament off.

のような表面形状の変化は単なる物理的なスパッタリングではなく、基本的には突起斜面での前方散乱と底部での原子状酸素による高分子炭化水素鎖のガス化反応の組み合わせに起因するものと考えられている。

また、原子状酸素ビーム照射中のポリイミドフィルムでは反応の極初期には逆に質量の増加が観察されることから、原子状酸素ビームの照射によるポリイミドのガス化反応は原子状酸素による表面酸化とその後の脱離反応という二段階反応を経ていることが示されている⁸⁾。MintonらはRFプラズマ源を用いて原子状酸素をポリイミド表面に吸着させ、そこに10 eV以上のArビームを照射した際にも原子状酸素ビームを照射した場合と同様のCO、 CO_2 の生成を確認している⁹⁾。彼らの実験結果も原子状酸素による酸化と、それに続く衝突誘起脱離プロセスの存在を示唆している。また、LEO上における高分子のガス化反応における N_2 (衝突エネルギー：約9 eV)の寄与の可能性もあわせて指摘されている。

以上のような分析結果やエンジニアリングデータを総合すると、原子状酸素と高分子材料の表面反応は原子状酸素が高分子表面に化学吸着した酸化状態を経て気化反応が生じるLangmuir-Hinshelwood mechanismによるものと推定される。Mintonらは原子状酸素による水素引き抜き反応を律速過程としたモデルを提案している¹⁰⁾。彼らのモデルによると表面に存在する微小突起により、原子状酸素は高分子表面に対して浅い角度で入射することとなり、その際に水素引き抜き反応により形成された-OHや非弾性散乱した原子状酸素が前方散乱し、微小突起間の底部で熱的平衡状態を経て気化性酸化物を形成する。これは直接反応であるEley-Rideal reactionにより生成された熱的に非平衡な高い並進エネルギーを持つCOや CO_2 が、反応初期では多く観察されるのに対し、表面に微小突起が形成されると減少する実験事実に基づく。

5. レーザープラズマからのEUV放射

原子状酸素環境の地上シミュレーションに用いられるレーザーデトネーション法では酸素原子をレーザー加速しているが、その装置構成は極端紫外線(EUV)光源とほぼ同一であることから、レーザープラズマからのEUVを含む紫外線の発生が生じる。原子状酸素ビーム形成時にノズル内部で生成される酸素プラズマの分光分析を行った結果をFig. 5に示す。30–50 nmの波長領域で多数のEUVピークが観測されていることがわかる¹¹⁾。一方、EUV露光機で必要とされる10–20 nmの発光は観察されていない。これはレーザープラズマ内部で生成される多価イオンの価数が小さいためであり、レーザーパワー密度が露光機の場合よりも低いことに起因するものと思われる。

このレーザープラズマからのEUVを含む紫外線が宇宙環境シミュレーション試験結果に与える影響については未だに十分な定量的解釈は行われていないが、紫外線に敏感なフッ素系材料などについては、ある程度の影響

Fig. 5 EUV emission spectrum from a laser-induced plasma with 100% O₂ target gas. ▼: OII-related transitions and ▽: OIII-related transitions.

を与えている可能性がある。原子状酸素密度の高い高度200 km以下の高度領域(超低軌道)を積極的に開発するという日本における宇宙開発の方向性から、原子状酸素耐性に優れたフッ素系材料は益々宇宙機への利用が進むものと思われ、地上試験におけるレーザープラズマからの定量的なEUV評価など宇宙実験と整合性のある地上実験を実現する努力が必要である。

6. まとめ

紫外線・荷電粒子放射線・原子状酸素等の宇宙環境要因によって材料中に引き起こされる劣化の素過程について未だ十分な知見が得られているとは言えない。原子状酸素に限れば、レーザーデトネーション法により5 eVという高エネルギー原子ビームを形成する技術が確立され、地上シミュレーション実験が本格的に可能になってきたが、本手法によっても原子状酸素環境を完全に再現することは不可能であり、実宇宙環境との質的差異を考慮に入れた研究が必要である。さらに、スペースシャトルの引退により宇宙実験の実施が困難になることを考えると、地上試験の重要性は益々大きくなる。地上試験時

のEUV放射や並進エネルギーの分布など、現状の地上試験結果と軌道上試験結果の不整合の原因を明確化し、より高精度の地上試験法を確立することが求められている。これらにはLPP-EUV光源の開発で得られた種々の知見が有用であると思われ、逆にLPP-EUV光源における粒子コンタミネーションの低減化に関しては原子ビームの知見が役立つものと期待される。

謝 辞

本稿で紹介した研究成果は大阪大学レーザーエネルギー学研究センター共同研究、科学研究費補助金(助成金)、ならびに宇宙環境利用科学委員会研究班ワーキンググループ「軌道上材料曝露実験高度化ワーキンググループ」、および日本熱物性学会「宇宙材料の熱物性とシステムデザイン」研究分科会等の支援・活動により得られたものである。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 鈴木 峰男, 田川 雅人: 宇宙環境利用のサイエンス(裳華房, 2000)222.
- 2) LDEF 69 Months in Space, First Post-retrieval Symposium, NASA-CP3134 (1991).
- 3) Y. Kimoto, J. Ishizawa, E. Miyazaki, and M. Suzuki: *Proc. Int. Symp. SM/MPAC & SEED Experiment, JAXA-SP-08-015E* (2008) 5.
- 4) G. E. Caledonia, R. H. Krech, and B. D. Green: *AIAA J.* **25** (1987) 59.
- 5) M. Tagawa and K. Yokota: *Trans. Jpn. Soc. Aeronautical Space Sci. Space Tech. Japan* **7** (2009) No. ists26, Tr. 2_21.
- 6) M. Tagawa and T. K. Minton: *MRS Bulletin* **35** (2010) 35.
- 7) K. Yokota, S. Yasuda, A. Mizutani, and M. Tagawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 038002.
- 8) H. Henoshita, M. Tagawa, K. Yokota, and N. Ohnae: *High Perform. Polym.* **13** (2001) 225.
- 9) T. K. Minton, D. J. Garton, J. Zhang, and J. Seale: *Proc. 6th Japan International SAMPE Symposium, Tokyo, (1999)* 1159.
- 10) T. K. Minton and D. J. Garton: *Chemical Dynamics in Extreme Environments: Advanced Series in Physical Chemistry* (World Scientific, Singapore, 2000) p.420.
- 11) M. Tagawa, K. Kishida, K. Yokota, Y. Kimoto, M. Koga, and H. Nishimura: *J. Spacecraft and Rockets* **50** (2013) 460.

レーザーワード

レーザーデトネーション法(laser-detonation method)

固体ターゲット表面に高出力パルスレーザー光を集光した場合にはレーザーアブレーションが生じ、広く薄膜の作製に利用されている。一方、気体をターゲットにする場合にはデトネーション(爆轟)現象により衝撃波が発生し、ガス分子の解離と加速が生じる。レーザーデトネーション法は、この現象を利用して中性ガス分子を電離させずに宇宙機の軌道速度である5-20 km/s(運動エネ

ルギーに換算して数eV程度)まで加速し、宇宙環境における原子衝突現象を地上装置内で模擬する手法である。本手法はレーザー推進技術をスピノフしたもので、本手法により、これまで実現が困難であったイオンビーム法と超音速分子線法の間エネルギー領域である数eVの高強度原子線パルスを形成できるようになった。

(田川 雅人)