

ダイヤモンドと東工大

ダイヤモンドに新しい輝きを添えた研究者たち

ダイヤモンドの魅力は語りつくせませんが、ここではダイヤモンドに新しい輝きを添えた研究者たちを紹介します。日々の生活の中で、次のようなことを実感されるのではないのでしょうか。そして、それらはすべてダイヤモンドに関係があるとなれば驚かれるに違いありません：自動車の燃費が格段に良くなったこと、PCのハードディスクが減多にクラッシュしなくなったこと、電気カミソリの刃が驚くほど長寿命になったこと、さらにはワインやビールの容器がガラスからPETボトルに代わりつつあることなど。これらの技術革新を可能にしたのがダイヤモンド関連の物質（DLC, diamond-like carbon）で、その誕生と普及のきっかけを作ったのが本学の関係者でした。本学には、無機材料工学科、機械工学科、及び工業材料研究所を中心とする人工ダイヤモンドの一大研究拠点がありました。ここが中心となって、全国的にはNew Diamond Forumを組織し、多くの成果を上げ、現在に受け継がれているのです。

1. ダイヤモンドの歴史

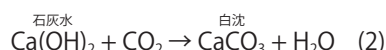
人類とのかかわり

人とダイヤモンドのかかわりは紀元前4世紀頃のインドに始まり、キャラバンによってイタリア経由で中世の西ヨーロッパに広まったと考えられています。ダイヤモンドは古くから硬く美しい石として切削や装飾に利用されてきましたが、宝石の頂点に君臨し、権力の象徴となったのは、17世紀にイタリアのベネチア Venezia でブリリアント・カット^①が考案され、美しい輝きを放つようになってからだそうです。（図①B）

何から出来ているか？

木炭 charcoal や鉛筆の芯の黒鉛 graphite は炭素Cからできています。これらの物質と同じようにダイヤモンドも炭素原子のみからできていることを最初に示

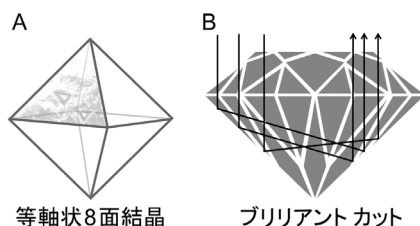
唆したのは、フランスの科学者ラボアジエ（1743～1794）でした。彼は、29歳の時（1772年）に、巨大集光レンズを用いて高温にするとダイヤモンドは燃えて（図②）、石灰水を白濁させる物質が生成することを示しました。現代風に反応式で書けば次のようになります：



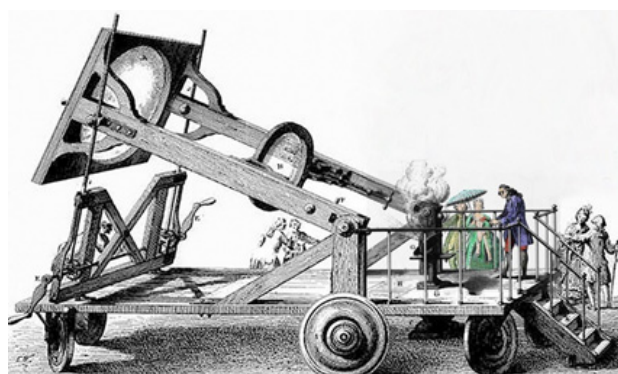
木炭でも全く同じ現象が観察されていたことから、ダイヤモンドも炭素から構成されると推論したわけですが、硬く透明で美しいダイヤモンドの正体は永遠に解き明かせないだろうと思っていたふしもあります。ラボアジエはダイヤモンドの研究以外でも多くの実績を上げた天才化学者で「近代化学の父」と呼ばれていますが、残念なことにフ

ランス革命の犠牲^②になりました（1794）。その3年後の1797年に、英国の化学者テナント（1761～1815）がダイヤモンドを燃焼させたときに二酸化炭素CO₂しか生成しないことを確かめ、ダイヤモンドは炭素のみからできていることを確信するとともに、「木炭とダイヤモンドの違いは、炭素の結びつき方（結晶形態）が異なるにすぎない」と提唱しました^③。木炭（250～300℃）とダイヤモンド（800～1000℃）の発火点の違いも結晶形態の違いで説明できます。

透明なダイヤモンドが、成分的には、真っ黒な木炭と同じだというのは、当時の人たちには驚きで、にわかには信じ難かったかもしれません。しかし、ラボアジエとテナントが示した事実は、ありふれた元素である炭素Cから、人工的にダイヤモンドを作ることがで



① 天然ダイヤモンドの主要な結晶形（A）とブリリアントカット（B）。



② ラボアジエによるダイヤモンドの燃焼実験（1772年）。

きる可能性が高いことを意味しますので、人々の心を惹きつけたに違いありません。こうして、木炭 charcoal や黒鉛 graphite などの安価な物質から人工的に高価なダイヤモンドを作るという野心的な試みが始まりました。

2. 人工ダイヤモンド

2-1. 高温高压法による合成

2-1-1. 静的な高温高压合成 (高温高压状態を長時間保持)

ブリッジマンの挑戦

しかし、19世紀前半までの個人的なダイヤモンド合成の試みは全て失敗に終わりました^(注4)。1941年1月ノートン社(砥石の製造メーカー)、カーボランダム社(砥粒や耐熱材料であるSiC製品メーカー)とジェネラルエレクトリック社(GE、エジソンの流れをくむ総合電機メーカー;子会社に超硬合金メーカーのCarboloyがある)の3社はハーバード大学のブリッジマン教授(P.W. Bridgman, “超高压装置の発明とそれによる高压物理学に関する発見”に関する業績で1946年度ノーベル物理学賞受賞)と本格的なダイヤモンド合成研究に関する委託研究契約を結びました。ハーバード大学の実験工場には、巨大な1000トンプレスが設置され、内径2インチ、外径36インチ、厚さ10インチのピストン・シリンダー型装置が組み込まれました。この装置は、ブリッジマンが考案したもので、3 GPa(約3万気圧)、2000～2500℃の条件が定常的に発生できるように設計されました。間もなく、第2次大戦がはじまり、実験室の要員確保が大変でしたが、ノートン社からの助力などによって実験を継続して、1946年に結果を報告しています^(注5)。ブリッジマンはダイヤモンド合成に成功できませんでしたが、この論文は重要な結果を示しています。装置の最高圧力(3 GPa)でかつ2000℃以上の条件では、ダイヤモンドは不安定で急速に黒鉛に変化しました。現在の知識では、2000℃でダイヤモンドを安定に合成するためには約7 GPa以上

の圧力が必要なが分かっています。

GEのダイヤモンド合成研究

3社がブリッジマン教授と結んだ契約が終了したのち、ノートン社は高温高压実験を継続しました。コース(L. Coes)は独自の温度保持性が優れたピストン・シリンダー型装置を開発して、炭素を含む造岩鉱物が分解してダイヤモンドが生成する反応を追跡しました。残念ながら、圧力発生条件が3 GPa以下であったので、ダイヤモンド合成には至りませんでした。彼の名を残したシリカの高压相coesiteの合成は、その後のマントル鉱物の合成研究の先駆的業績となりました。一方、1950年頃GE研究所では、バンディとストロング(F.P. Bundy & H.M. Strong, オハイオ大学の同級生)が中心となり、後にベントルフとホール(R.H. Wentorf, Jr. & H.T. Hall; 若手の化学者)が参加して、ダイヤモンド合成チームがスタートしました。バンディはブリッジマンが発明した対向アンビル装置(ブリッジマンアンビル, 5 GPa以上発生可能)の先端に凹面を形成させて、高温ヒーターを内蔵した試料をセットしやすくした装置(断面形状からソーサーアンビルと呼ばれる)を開発しました。これは、1946年のブリッジマンの報告から、ダイヤモンド合成にはより高压条件が必要ということを学んだためと考えられます。ソーサーアンビルの圧力発生限界は、上下のアンビルに挟まれた薄いガスケット(南アフリカ産葉蠟石などから作る薄円板)がどれだけ正常に塑性変形できるかで決まります。そこでホールは金属箔をはさんだいわゆるsandwich gasketを傾斜面に置いた装置を考案し、最終的には、シリンダーの上下開口部に傾斜面を持ち、対抗するアンビルにも同じ傾斜面をつけ両方の傾斜面間にsandwich gasketを配置した装置(Beltベルト装置、後掲の図⑨参照)を発明しました。ソーサーアンビルよりも10倍以上の圧縮限界を持っているため、安定して最高約6.5 GPa、2000℃以上の条件が可能です。^(注6)

ホールは1954年3月Belt装置の結果を研究所のメンバーに報告しています。ホールは水漏れがひどいプレス装置にベルト装置をセットして、さらに実験

を重ね、1954年12月16日初めてダイヤモンド合成に成功しました。その後、依頼された別の研究者がホールの指示で追試を行い、全ての実験でダイヤモンドが再現性よく析出した事を確認しました。この方法は、静的触媒法と呼ばれるプロセスで、原料黒鉛とFe, Co, Niなどの遷移金属を共存させて、ダイヤモンド安定領域でかつ金属と炭素の共融点以上の温度で溶融した合金相中に炭素を溶解させ、ダイヤモンドとして結晶化させる方法です。^(注7)

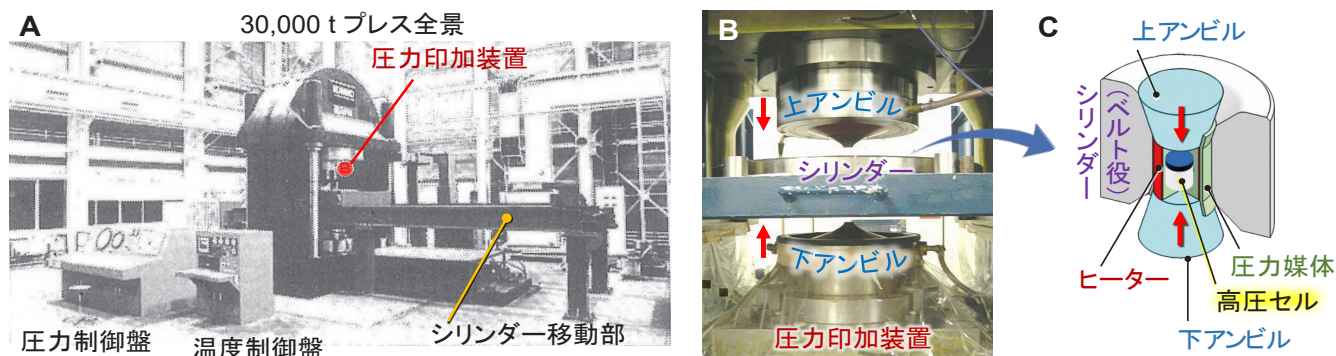
約5～6 GPa & 1400～1500℃の比較的緩やかな条件下、数分間でダイヤモンドが合成できるため、大型化したベルト装置でダイヤモンドの工業生産が可能となりました。今でも、合成ダイヤモンドの最大の消費先は、石材やシリコンなどを切断する切断ソーや研削砥石です。そこで使われるダイヤモンドは大きさが0.5 mm以下の小さいけれどもきれいな6-8面体結晶で、図①Aのピラミッドの各頂点が平に削られて8面体と6面体が共存した形をしています。

東工大関係者の貢献 1^(注8)

<高压ダイヤモンド合成>

[1] 高压実験装置の開発

ここで本学における高温高压下での材料研究の歴史を見ておきましょう。工業材料研究所 超高温耐熱材料部門の齋藤進六(東北帝大, 1943 航空; 後の学長)研究室では、プラズマジェットを熱源とした耐熱材料の研究に加え、1964年からは、超高压高温下で無機材料を合成する仕事に着手していました。この立ち上げを任されたのが、当時学生だった福長 脩^{おさむ}(1960 化工, 1966 Dr)で、東京大学物性研究所の超高压部門(1961に新設)に通いつつ、超高压下での酸化物の固体反応に関する研究を行い、博士号を取得。その後、約20年間、科学技術庁 無機材質研究所(現 NIMS: 国立研究開発法人 物質・材料研究機構)で働き、1987年に本学に戻り(無機材料工学科教授)、1997年に定年を迎えています。この間に、超高压合成装置の開発とダイヤモンド及び類似物質である立方晶



③ 福長さんらが中心になって開発した大容量 超高压発生装置（無機材研ニュース 第 91 号，昭和 60 年〔1985〕4 月）。

BN (cBN) (注9) の研究を手掛けました。ダイヤモンド合成は無機材研がつくば学園都市に移転した 1972 年から開始しました。その後，大型改良ベルト装置の開発や 8 GPa 以上で定常運転可能なベルト装置の開発に成功して，さらに大型装置に適用するために世界最大の実験用 30,000 トンプレスを用いて 1985 年建設しました (図③)。(注10)

[2] 天然ダイヤモンドの成因説明

その後，赤石 實 (1972 総理工修士，1975 年 Dr) と山岡 信夫 (1964 化工，1969 年 Dr) が中心となって，全く新しいダイヤモンド合成方法を開発しました。これまで，GE 社を中心とするダイヤモンド合成触媒は遷移金属を中心とする元素に限られていると考えてきました。しかし，それでは天然のダイヤモンドがマントル深部で生成した原因が説明できません。1990 年 1 月赤石さんは黒鉛と CaCO_3 、 MgCO_3 、 SrCO_3 、 Na_2CO_3 などそれぞれの炭酸塩の混合物を 7.7 GPa，2150℃で約 20 分間処理したところ，すべての試料の黒鉛は完全にダイヤモンドに変換したことを確認しました。その後，次々と新しい非金属無機化合物が 8 GPa，2000℃付近の条件で黒鉛→ダイヤモンド変換を促進させる作用があることが発見され，2000 年に至り，C-O-H 流体からダイヤモンドが生成することが確認されました。(注11)

これは，海底の含水炭酸塩鉱物がマントル深部に沈み込んで，ダイヤモンドとして結晶化するという天然ダイヤモンドの成因を説明する重要な事実で，その後の地球深部鉱物研究の発展に寄与しました。

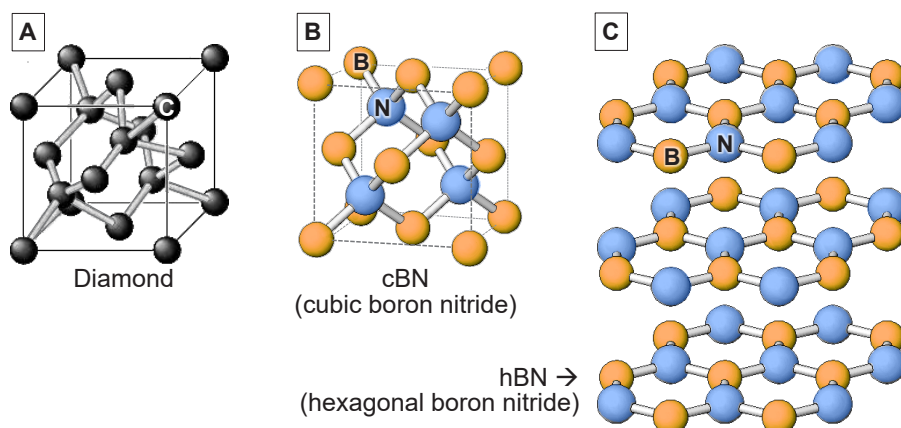
福長さんは，1987 年から 1997 年まで東工大で，その後は一人でダイヤモンドと cBN の高温高压合成研究を続けています。また，2008 年から約 10 年間で，すずかけ台キャンパス元素戦略研究センターの細野秀雄グループの技術顧問として，材料合成用ベルト装置を 3 台立ち上げて，新しい超伝導酸化物の合成研究などに利用しています。また，同じすずかけ台キャンパスのフロンティア材料研究所の東正樹研究室では 10 GPa 以上の超高压を駆使して，新しい負の熱膨張係数を示す酸化物などの合成研究を行っています。現在本学では，超高压合成法がダイヤモンドだけではなく，様々な視点から新しい物質材料の創製研究に活用されています。

[3] 鉛筆の芯 (graphite/graphene) を宝の山に変えつつある “結晶づくりの巨匠”

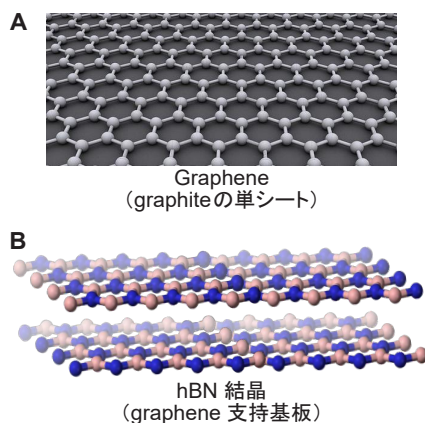
cBN 結晶の高温高压合成と副産物 hBN の予想外の用途

図③の 30,000 トンプレス機は，建設後 30 年以上経過した現在も NIMS で使

われています。3 万トンプレスを利用して，数年前から時の人となっているのが，本学出身の谷口 尚 (1984 総理工 材料科学 MS，1987 Dr，87 無機材料学科助手，現 NIMS フェロー) で，ダイヤモンドに代わる新規の超硬質材料として注目されている立方晶窒化ホウ素 (cBN，cubic boron nitride，図④A) の合成に挑んでいます。谷口さんが作る cBN 結晶は純度的にはまだ満足すべきレベルではないそうですが，所内での分野横断的研究を推進する観点から，分光光学が専門の同僚に声をかけて性質を調べてもらうことにしました。共同研究の本来の目的は cBN 結晶の光学特性を明らかにすることでしたが，本命の cBN 結晶には不純物が付きまとうのに対し，副産物として生じる六方晶窒化ホウ素 (hBN，hexagonal boron nitride，図④C) (注9) は不純物を含まず透明に輝いていたことから共同研究者の興味を引き，試しに解析してみることにになりました。そして紫外線 UV を当てると強く発光するという興味深い現象を見つけ論文 (注12) にしました；hBN が UV レーザーに使える可能性が出てきたのです。



④ ダイヤモンド (A)，立方晶窒化ホウ素 (cBN，B)，及び六方晶窒化ホウ素 (hBN，C) の構造。



⑤ グラフェン (graphene, A) と hBN 結晶 (B, グラフェンの平面性を保つ支持基盤として活用)。

同じころ、別の分野でも画期的な発見がなされていました。黒鉛 graphite (後掲の図⑫D) はハチの巣状の層構造をしています。各層間の結合は弱く、セロテープを張り付けて剥がしただけで、一層をセロテープ上に単離することができます。引き剥がされた単層はグラフェン graphene シート (図⑤A) と呼ばれ、2次元物質として電気抵抗が極端に小さいなど興味深い性質を有するのですが^(注13)、グラフェン・シートを完全な平面として支持する方法が見つからず、華々しくデビューした割には、その後の研究は壁にぶつかっていました。シリコン SiO₂ 基板表面の平坦さでは不十分で、グラフェン・シートの真の特性を引き出せていなかったのです。シリコン基板の代わりに、当時化粧品用に製造されていた hBN を基板とする試みもなされたのですが、品質が悪く使い物になりませんでした。

そんな時に、グラフェン研究者が谷口さんたちの 2004 年の hBN 結晶に関する論文^(注12)を思い出し、声をかけてきたのです。試してみると、谷口さんの作る hBN 結晶は完璧に近く、hBN を基板とした時のグラフェン・シートはシリコンを基板にしたものに比べて電子移動度が 100 倍にも向上しました。こうして 2次元材料として注目され、2010 年のノーベル物理学賞に選ばれた「グラフェン」に関する研究が、hBN という理想的なパートナー (凸凹のない超平坦な支持基板) を得て、驚異的スピードで発展することになったのです。この分野がいかにホットかは、最近 10 年間で谷口さんが共著者になっている論文が、Nature と Science 誌だけでも 50

編を超えることからよく分かります。詳細は谷口さんのインタビュー記事をご覧ください。^(注14)

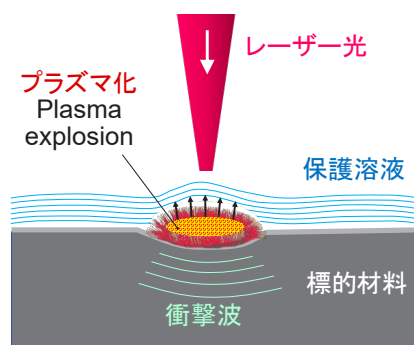
2-1-2. 衝撃圧縮方式

(銃を使って飛翔体を標的材料に当てる or レーザー銃の利用)

火薬銃を使ってアルミ塊などの飛翔体を加速し、黒鉛 graphite に衝突させることによってダイヤモンドを作ることができます。最初の報告は 1961 年に米国のグループによってなされました^(注15)。火薬銃による衝撃圧縮はごく短時間 (約 1 μsec) しか続かないので、大きな結晶に成長させるのは難しく粉末状のダイヤモンドしか得られませんでした。瞬間的に 30 ~ 60 万気圧の衝撃圧力と 1000 ~ 1400℃ の衝撃温度に達したと推定されています。その後、二段式及び三段式軽ガス銃 (後掲の図⑧) が開発され、得られる衝撃圧と温度はいずれも 10 倍近くまで向上しています。微粉末状のダイヤモンド (衝撃法マイクロダイヤモンド) は、半導体やセラミックスなどの研磨剤として重宝されています。

レーザー銃によるダイヤモンドの合成も可能になっています。レーザーが発明されたのは 60 年前 (1960) ですが、その後の進歩は目覚ましく、レーザー発振装置の波長域の拡張・高出力化・超短パルス化などが進み、最近ではレーザー核融合という言葉まで耳にするようになっていきます。

固体表面に強力なレーザー光を照射すると、表面が砕け散り (laser ablation) 衝撃波が生じ高温高压となります (図⑥)。インドのグループ^(注16)がベンゼン溶液に入れたグラファイトに強力なレーザーを照射してダイヤモンドの結



⑥ 強力パルス レーザー光と物質の相互作用。

晶を得ることに成功したのを皮切りに、最近では応用面で注目されているナノダイヤモンド (nanodiamond, ≦ 約 5 nm)^(注17) などが作られています。

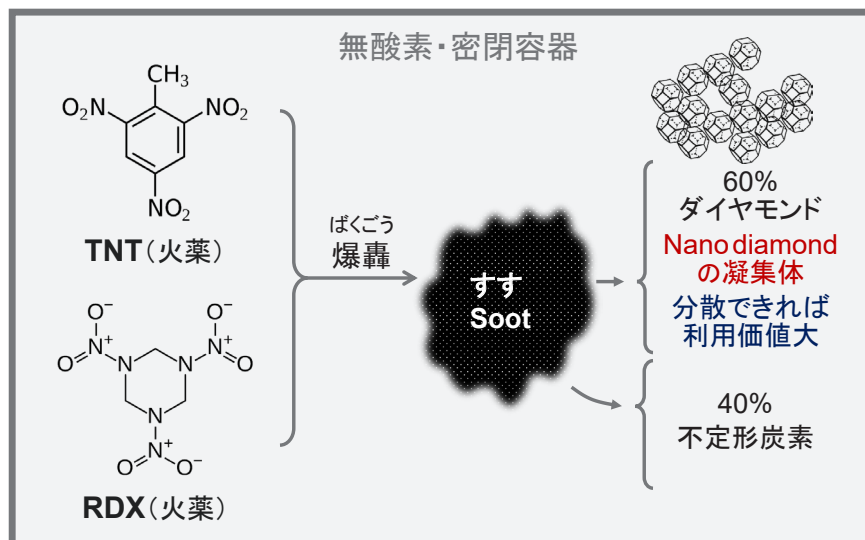
2-1-3. 爆轟方式^{ばくどう}

人類が夢見てきた「量子センサー」実現への道

最近、実用的に再注目されているのが、火薬を使う爆轟方式です。火薬といえば夜空を彩る花火を連想しますが、爆轟方式の場合は火薬を密閉容器の中で爆発させます (図⑦)^(注18)。すると爆発に伴う衝撃波によって、粉末状の微小ダイヤモンド (ナノダイヤモンド, nanodiamond) ができます。ナノダイヤモンドは、数千個の炭素原子からなる結晶ですので、大きさはタンパク質とほぼ同じです。このように爆轟法では数 nm のナノダイヤモンドを量産できるのですが、ナノダイヤモンド同士が強く結合し凝集体となってしまうために、性質の解明や用途の開発が進みませんでした。爆轟法が登場したのは 1963 年^(注18)で比較的古いのですが、それから 40 年以上もしてようやく光明が見えてきました。オーストラリアの若手女性化学者の理論的な解析^(注19)を契機に、ナノダイヤモンド粒子内の電荷の偏り等から、ナノダイヤモンドは強い静電ポテンシャルを持つ多極子で、表面は強い親水性であることが明らかになり、ナノダイヤモンドの分散と挙動を制御・活用できるようになったのです。

このナノダイヤモンドが不純物として窒素 N を含んだ時にできる格子欠陥 (NV センター、後掲図⑪) が周囲の電磁場に鋭敏なセンサーになるのです。ナノダイヤモンドを利用して、細胞内の温度や電場などのマイクロ物理量を計測する試みが盛んになりつつあります。

NV センターはダイヤモンドに共通な現象ですので、2-2 節で述べる CVD ダイヤモンド薄膜を使って、岩石標本中の磁気分布を調べたり、神経標本中の電気信号の伝達を可視化したりする「量子ダイヤモンド顕微鏡」が実現されつつあります。本学でも後述 (2-2 節の [3]) のように CVD ダイヤモンド薄膜をセンサーとする大きなプロジェクトが動いています。



⑦ 爆轟法によるダイヤモンドと不定形炭素の合成。

東工大関係者の貢献 2 ＜衝撃ダイヤモンド合成＞

〔1〕 衝撃圧縮装置の開発： 二段式 & 三段式軽ガス銃

澤岡 昭 (1963 北大・物理, 65 MS) は、阪大を経て 1969 年に本学に着任し、齋藤進六グループに加わりしました。31 歳の時です。工業材料研究所 (超高压高温材料分野) と応用セラミックス研究所の助手・助教授・教授・所長 (1994 ~ 1999) を務めました。その間に、(i) 動的超高压実験を可能にする二段式軽ガス銃の開発 (注 20) や (ii) 宇宙空間の無重力下での材料合成プロジェクトの立案を行い、宇宙開発事業団 (現宇宙航空研究開発機構 JAXA) とも深くかかわりました (注 21)。二段式軽ガス銃の開発は、次節のように、近藤建一に引き継がれ世界トップレベルの装置が完成し成果を上げました。

近藤 建一 (1971 無機材, 76 化工 Dr) は、ダイヤモンドを作りたいという一心で齋藤研究室に所属し卒業研究を始めました。一年前には澤岡助手も着任しており高压研究の雰囲気は盛り上がっていたそうですが、まだ世界レベルの高压装置は設置されておらず、上述のように自分たちで二段式軽ガス銃を製作し衝撃圧縮実験を行うとともに、1990 年前後には、2 段式軽ガス銃のさらなる改良を行い、欧米の大型装置並みの性能を達成しました。代表的な成果としては、平井 壽子 (1980 筑

波大 Dr, 89 ~ 97 本学無機材・応セラ研助手, 97 筑波大講師, 2009 愛媛大教授, 16 立正大特任教授) と連名で、Science 誌に発表した *n*-ダイヤモンドの合成等 (注 22) があります。装置は、すずかけ台キャンパス R3-B 棟の地下実験室に設置され、全国共同利用に供されていました。

その後、二段式軽ガス銃の充填ガスを予備加熱するという新しいアイディアで三段式軽ガス銃 (図 8) を開発し、より強力な衝撃圧縮を可能にしましたが、この頃からパルスレーザーによる衝撃圧縮の優位性にいち早く気づき、若手を盛り立ててその領域に研究の主軸を移しました。若手を育てるという意味では、定年が 65 歳に延びていたにもかかわらず、近藤さんが 60 歳 (2009) で勇退したのは特筆に値するでしょう。

〔2〕 パルスレーザーによる 衝撃圧縮 (図 6)



⑧ 三段式軽ガス銃。全長 10 m の飛翔体自由飛行部を擁する。旧応用セラミックス研究所 R3-B 棟地下に設置されていた。〔出典：応用セラミックス研究所ニュースレター No. 10, p. 9, 2003 年 5 月〕

これまで見てきた衝撃圧縮法では、衝撃銃や爆薬を用いるために圧縮過程を詳細に分析することは困難でしたが、高出力・超短パルス (10 ns) レーザーによる衝撃圧縮の場合は、時間分解ラマン分光や時間分解 X 線回折などの分析法と組み合わせることにより (注 23)、動的な圧縮過程で標的分子がどのように変化するかを追跡できます。

このレーザーショック法の威力は、当初、日本の材料分野ではあまり理解されませんでした。近藤研究室では、当時大学院生だった弘中陽一郎 (1997 助手, 現 阪大レーザー科学研究所 特任准教授) や新しく助教授として加わった中村一隆 (1989 原子核工学 Dr, 科技厅金属材料技術研究所を経て, 1998 助教授) らを中心にこの分野を開拓し、衝撃圧縮の研究方法を一新するとともに、レーザー衝撃波による物質の相転移ダイナミクスの解析で成果を上げました。

2-2. 低温低压下での合成

気体からダイヤモンドを作る

天然ダイヤモンドが生まれる地球深部を模した「高温高压法」とほぼ時を同じくして、低压下での合成を目指す研究も始まりました。〔1〕 固体原料 graphite からイオンビーム等によって炭素原子を遊離させ、それを標的に積層することによってダイヤモンド結晶を成長させる物理蒸着法 (Physical vapor deposition, PVD) や〔2〕 炭化水素ガスをプラズマ分解して得られる炭素種から直接ダイヤモンドを合成する化学蒸着法 (Chemical vapor deposition, CVD) などによって、ほのかな希望の灯がともされましたが、風前の灯火状態が続き、一時は第 2 の錬金術を夢見る山師と見なされたほどでした。

ほのかな希望の灯としては、Aisenberg & Chabot (注 37) が 1971 年に、物理蒸着法 PVD によってダイヤモンドと性質がよく似た薄膜を作りダイヤモンド様炭素 (diamondlike carbon) として報告しています。理解が進んだ現在の知見で考えると、彼らの産物は主要な構造としてダイヤモンドの特徴である sp^3 結合を有するが、グラファイトの特徴である sp^2 結合もある程度あわせ持つアモルファス (非晶質) 炭素だったと考

えられます（後掲図12[A], ta-C; 12[C]）。狙い通りダイヤモンド結晶を作ることではできなかったのですが、論文の表題に“diamondlike carbon”という表現を用いたこともあって、後述するDLC（diamond-like carbon）の分野では非常によく引用される論文となっています。

東工大関係者の貢献 3

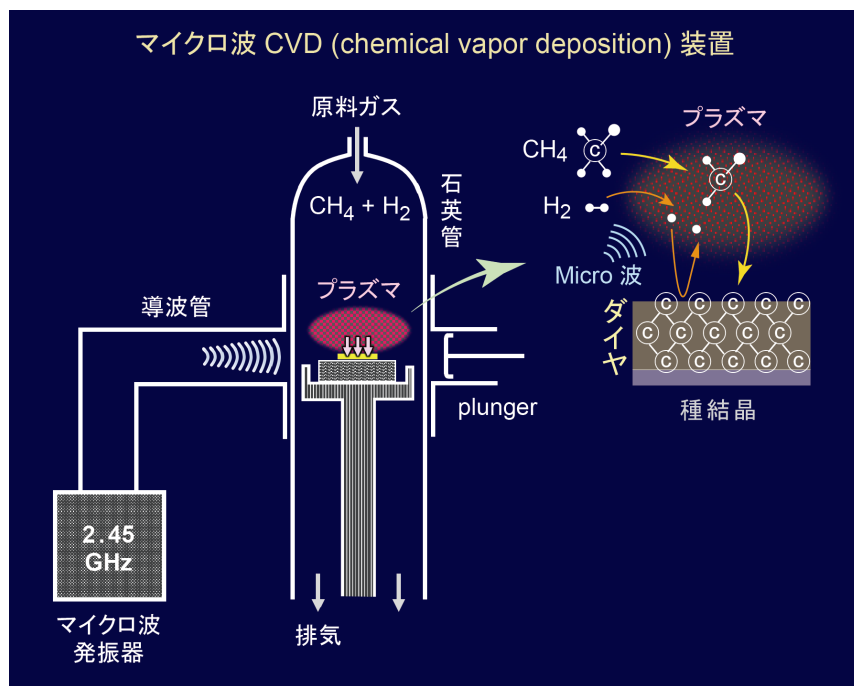
<ダイヤモンドの気相合成>

〔1〕信頼性の高い化学蒸着法（CVD）の開発によるダイヤモンド研究の革新

長い低迷から抜け出すブレークスルーをもたらしたのは、本学出身の瀬高信雄グループ（無機材質研究所）でした。メタン CH_4 と水素 H_2 の混合ガスから上記 CVD 法によって、ダイヤモンドの薄膜を合成することに成功したのです（注24）（図9）。直ちに追試が行われ、再現性が良かったことと、手法が比較的簡単で大掛かりな装置を必要としなかったことから瞬く間に世界に広まりました。この時の瀬高チームには、松本精一郎、佐藤洋一郎、加茂 睦和らがいました。

瀬高さんたちの成功の約1年前、旧ソ連のスピチンら（Spitsyn et al.）（注25）は、閉管の化学輸送法でシリコンなどの基板に膜状、粒状ダイヤモンドを得たと報告しています。その装置や詳細な合成条件は未発表でしたが、彼らは原子状水素がダイヤモンドの析出に重要な役割を果たしていることを強調しています。そこで、瀬高さんたちは熱的手段によって原子状水素を生成させる加熱フィラメント CVD、あるいはプラズマ中の高エネルギー電子を利用して原子状水素を生成させるマイクロ波（図9）、さらには高周波放電励起によるプラズマを利用した合成装置等を製作し大成功をおさめました。

瀬高さんは1947年（昭和22）に本学の附属工業専門部電気通信科を卒業し、引き続き本学の窯業研究所、工業材料研究所で河嶋千尋・斎藤進六研究室の助手として、強誘電体材料や炭化ケイ素の気相合成法などの研究に従事した後、1967年に科学技術庁の無機材質研究所（現 NIMS）に移り、ダイヤモンド



⑨ 瀬高グループが開発したマイクロ波CVD装置（左）とダイヤモンドが出来る仕組み（右）。瀬高さんたちは、最初、メタンガス CH_4 を熱によって分解する熱フィラメント方式を採用しましたが、その後、本装置のようにマイクロ波照射によって、メタンガスをプラズマ状態にして分解し、メチルラジカル $\text{CH}_3\cdot$ などの反応性炭素源を作り出し、それを基板上に薄いダイヤモンドの層として堆積させる方法を開発しました。

の気相合成に取り組みました。CVD法を確立・普及させるにあたり、最初は、熱フィラメントによる合成（注24）が先行しましたが、すぐにいわゆる無機材研方式によるマイクロ波プラズマ合成実験（注26）（図9）が主流となって、世界に先駆けてダイヤモンドの気相合成研究を推進しました。その後本学を含む日本の研究者によって、直流放電プラズマ方式（注27）、さらには次節でも触れるアーク放電プラズマジェット方式（注28）（図10）など多様な方法が開発され実用化されていきました。

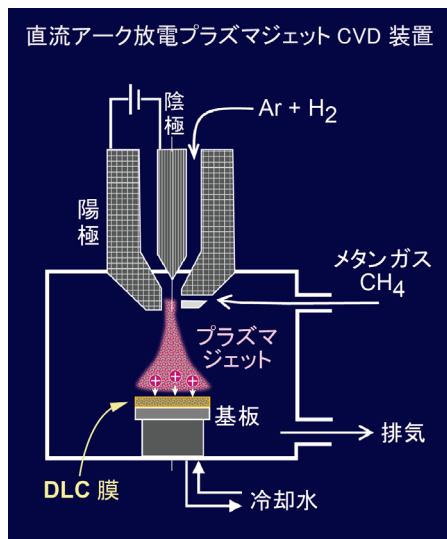
〔2〕CVD法の工業製品への応用に向けた技術開発

CVDダイヤモンドの産業応用に関しては、本学の吉川昌範（1963機械、63助手、70助教授、85教授）研究室が主導的役割を果たしました。吉川さんは、浅枝敏夫（1940機械；1969-71、72-74工学部長）研究室の出身で、「他人の論文を余り参考にするな！現場が抱えている問題解決型の研究に取り組み！」と鍛えられたそうです。そのような課題の一つが堅い結晶を切断する工具の開発でしたが、吉川さんは助教授になりたての頃、助手の

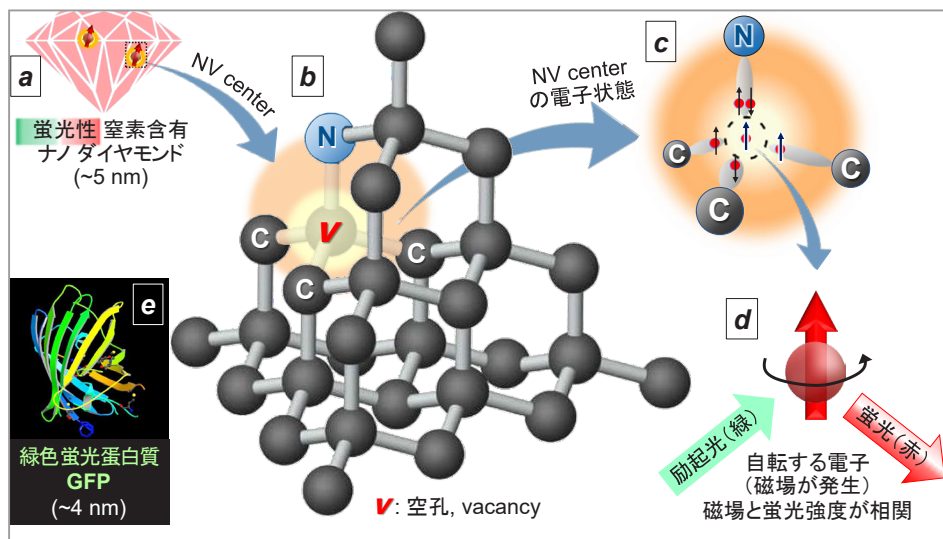
戸倉和（1972機械、72助手、現名誉教授）らと協力して、ダイヤモンド粒を固定した切削工具を作り上げ、見事解決したりしていたせいでしょ（注29）。前述の齋藤さんや福長さんとも親しく交流するようになっていました。

そんな時に、齋藤研出身の瀬高さんらによるダイヤモンドの気相合成（CVD）のニュースが飛び込み、早々に工業製品への応用に着手しました。最初に試みたのは、切削工具に固定したダイヤモンド粒（焼結ダイヤモンド）（注30）の剥離問題の解決、すなわち耐摩耗性の向上でした。このプロジェクトの中心になったのが当時学生だった大竹尚登（1986機械、88MS、89助手、現教授、未来産業技術研究所 所長）で、焼結ダイヤモンド表面にマイクロ波プラズマCVD（図9）により、ダイヤモンド膜を生成させ耐摩耗性を大きく改善することに成功しました。（注31）

こうしてCVDダイヤモンド（気相合成したダイヤモンド）の工業製品への応用の道が開けましたので、吉川グループはCVDダイヤモンドの合成スピードを飛躍的に高める研究にとりかかり、プラズマ状態の誘起法として、原料のメタ



⑩ 吉川グループが開発した直流アーク放電プラズマジェット CVD 装置の模式図。本法によってダイヤモンド薄膜や DLC（ダイヤモンド状炭素膜）の合成スピードが飛躍的に改善され、工業製品への応用が可能になった。大竹尚登，博士論文「アーク放電プラズマジェットによるダイヤモンド気相合成に関する研究」，1992。



⑪ ダイヤモンド中の窒素-空孔センター (NV center)。[a] & [e]：ナノダイヤモンドとタンパク質の大きさの比較，[b]：NV センターの構造，[c]：NV センターの電子状態，[d]：NV センターの電子スピンの状態は周囲の磁場・電場・温度などに敏感ゆえ、それらの超微小センサーとなる。電子スピンの状態はマイクロ波を照射したときの共鳴周波数で知ることができる；共鳴周波数の変化は蛍光強度に反映されるので、光検出磁気共鳴法といわれる。NV センターは室温で動作する「量子コンピュータ」実現の観点からも注目されている。

ンを放電の外側から導入することの特徴とするアーク放電プラズマジェット CVD 装置を開発するなどの工夫によって、実用化にめどをつけました (注32) (図10)。さらに、大竹さんの後輩にあたる平田 敦 (1990 機械, 92 MS, 92 助手, 現教授) が加わり、この装置の改良がおこなわれました。その結果、結晶性や機械的・光学的特性に優れた CVD ダイヤモンドを大面積かつ均一に高速合成する手法が確立され、CVD ダイヤモンド及び次節で述べるダイヤモンド状炭素膜 (DLC, diamond-like carbon) の産業応用に弾みをつけました。 (注33)

[3] 不純物 (窒素 N) による歪みをセンサーとして活用

ダイヤモンド結晶中に不純物として窒素 N が含まれると、その隣に空孔 (vacancy, V) ができ、電子を捕獲して負に帯電する傾向があります (図11)。電子のスピン ($\uparrow$ or $\downarrow$) は通常打ち消しあいますが、この格子欠陥「NV センター」 (注34) に含まれる電子 (6 個) のうちの 2 個は、同じ向きを向いたまま打ち消しあわないために NV センターには電子スピンの状態で安定に存在するというユニークな性質があります (図11b)。この電子スピンによる磁

場は周囲の温度・磁場・電場などに極めて敏感で、かつその変化は蛍光測定 (注35) により容易に検出できますので (図11d)，サイズが数 nm (タンパク質とほぼ同じ大きさ) という驚異のセンサーの実現に向けて研究が加速しています (図11a)。

本学でも (国立研究開発法人) 量子科学技術研究開発機構 (QST) と包括連携協定を結び、大岡山に「QST 量子科学技術 産学協創ラボ」を開設し、波多野 睦子 (1983 慶應大・電気、日立を経て、2010 本学・電子物理・教授) と岩崎 孝之 (早大助手を経て本学准教授) らのグループが中心になって、ナノからマクロまでの広範なスケールに対応できる超高感度・室温動作センサーを世界に先駆けて開発しつつあります。 (注36)

3. ダイヤモンド状炭素膜 (DLC, diamond-like carbon) (注37)

副産物として登場

人工ダイヤモンドの発展形として、ダイヤモンド状炭素膜 (DLC, diamond-like carbon) という新素材が生まれ、私

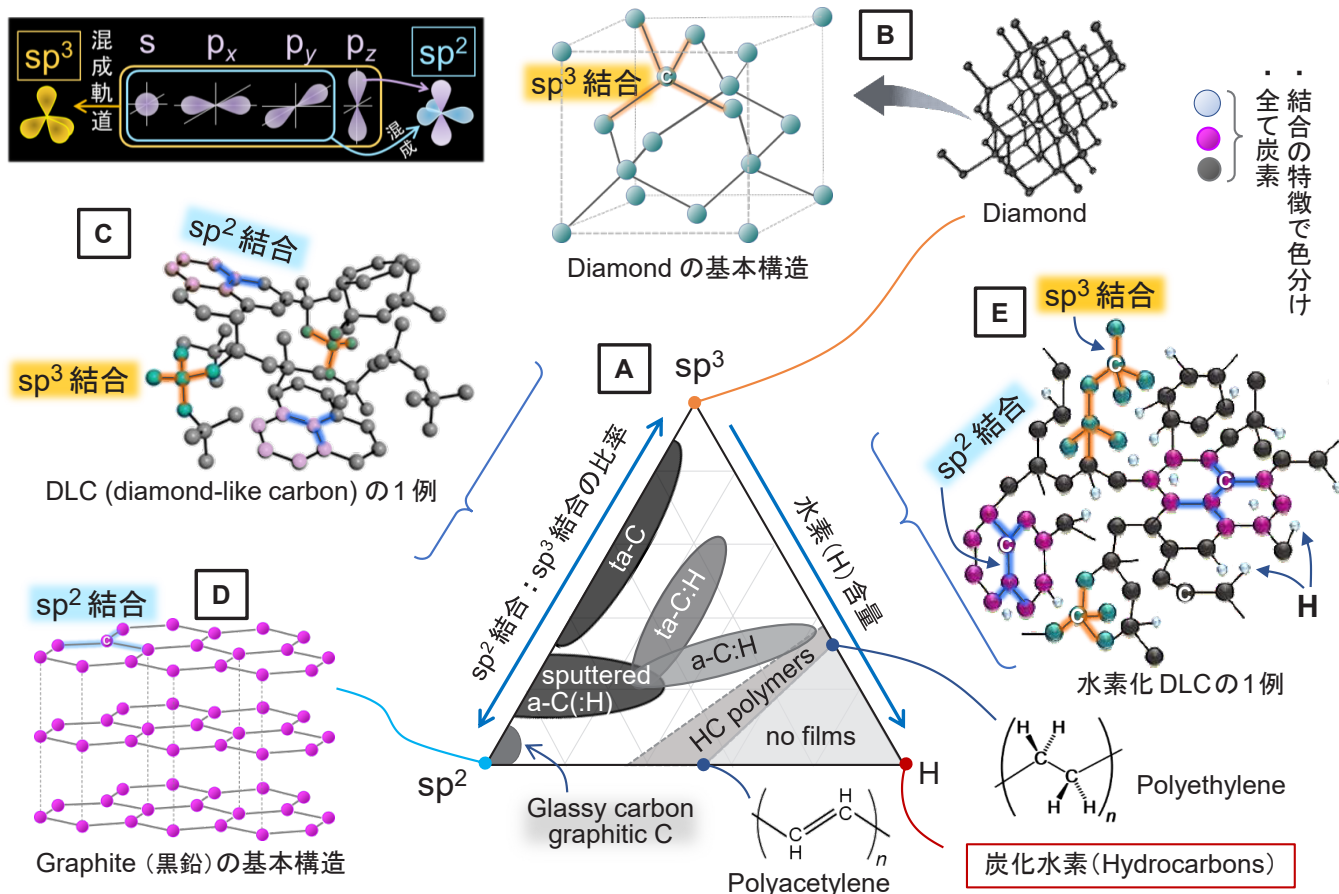
たちの生活を豊かにしてくれています。

気体からダイヤモンドを作る試み (CVD) の副産物として、意図せずに生み出されたのがダイヤモンドと黒鉛 graphite の中間の性質を持つユニークな材料 (ダイヤモンド状炭素膜, DLC: diamond-like carbon) で、産業界ではダイヤモンドと同様に重宝されるようになっています (図13)。

低温低圧下でダイヤモンドを作る方法として、物理蒸着法 (PVD) と化学蒸着法 (CVD) を紹介しました (2-2 節)。アルゴンを封入した反応容器内で PVD 法によってダイヤモンドを作ろうとすると、ダイヤモンドの sp^3 結合を主成分とする産物とグラファイトの sp^2 を主成分とする産物の他に、それらの中間に位置する構造を有する炭素薄膜が生成するであろうことは容易に推測できます。この場合は、構成成分は炭素のみで、水素は含まれません (図12aの三角形の左斜辺部)。

多様な構造と広範な用途

一方、CVD の場合は炭化水素ガスを出発物質にしますので、 sp^3 , sp^2 結合の炭素のみでなく、それらに水素が付加したより複雑な構造体が生成します (図



⑫ DLC (diamond-like carbon), すなわち不定形炭素の3成分系状態図 (A) *と主要成分の構造 (B~E)。Aの三角形の頂点は次の物質に対応する： sp^3 (ダイヤモンド)， sp^2 (グラファイト)，H (炭化水素)。a-C, amorphous carbon; ta-C, tetrahedral amorphous carbon; a-C:H, hydrogenated amorphous carbon; ta-C:H, hydrogenated tetrahedral amorphous carbon. 黒背景図 (左上)：炭素原子Cに含まれる6個の電子 (1s軌道に2個，2s軌道に2個，3つの2p軌道に2個) のうち，2sと2p軌道に存在する4個が共有結合に関与する。この時，sと3個のp軌道が合わさって出来る混成軌道を sp^3 ，sと2個のp軌道から成る混成軌道を sp^2 とよぶ。 sp^3 はテトラポッドのような形になり， sp^2 は3枚羽根のプロペラのように平面配置となる。*Aの状態図は，次の論文を参考に作成：Casiraghi, C., Robertson, J., and Ferrari, A.C.: Diamond-like carbon for data and beer storage. *Materials Today* 10, 44–53, 2007.

⑫ Aの三角形の内部)。従って，三角形 (3成分系状態図) の頂点である sp^3 ダイヤモンドを作る試みの副産物として多数の不定形炭素化合物 (amorphous carbon = DLC) が，意図せずに作られたことになります。目的物に固執すれば，副産物は邪魔者で厄介な除去操作が必要になりますが，目的物と同じ用途に使える可能性があるとなると話はまったく変わってきます。

実際 副産物 DLC は，図⑫ Aのようにバラエティーに富んだ構造体 (a-C, ta-C, a-C:H, ta-C:H) からなり，それに対応して性質も多様なことから，用途に応じて最適なものを選ぶことができるというメリットがあります。1980年代後半から1990年代にかけてDLCの特性評価や工業製品への応用研究が盛んになり，今日では主役だったはずのダイヤ

モンド以上に脚光を浴びる存在になっています。DLCコーティング (被膜) によって，工業製品が見違えるほど丈夫になったり，潤滑油なしでスムーズに動くようになったり，電気やガスを通さなくなったりするのです：DLCの耐摩耗性・潤滑性が自動車エンジンの燃費向上や電気力ミソリの長寿化に，高いガスバリア性がPETボトルの内容物の鮮度保持に役立っているのです (図⑬)。私たちの先輩や同僚の努力が種となって結晶化した成果といえるでしょう。

規格と分類の国際標準化

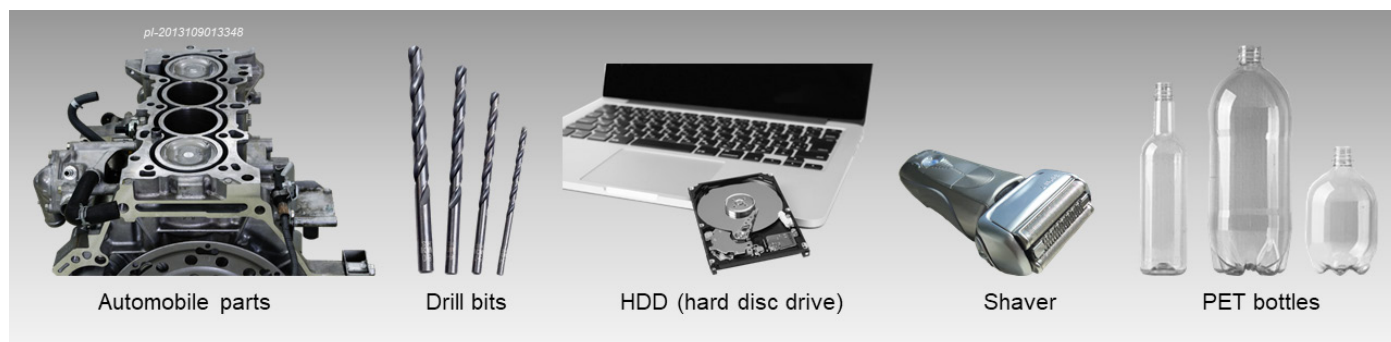
一方，図⑫に示されている通り，一口にDLCといっても， sp^3 ， sp^2 結合の割合と水素の含有率が膜によって大きく異なり，硬さは9 GPaから90 GPaと10倍もの差異があります。用途に応じて

最適なDLCを選ぶとする際に，この差異は大きな問題になりますので，DLCの規格と分類を国際的に統一する必要性が高まっていました。そこで，日本の研究グループは，国内研究機関・企業はもとより，ドイツなどの標準化グループとも検討を重ね，2017年にDLCを含む炭素膜の国際標準化を成し遂げました (ISO20523:2017)。10年越しの標準化作業に中心的な役割を果たしたのは，大竹さんを中心とする本学の研究グループでした。

東工大関係者の貢献 4

< DLC 実用化の技術基盤の確立と高度化 >

CVD (chemical vapor deposition) 装



- 13 DLC コーティングされた身近な製品例。DLC 膜は潤滑性・硬度・絶縁性・気密性・安定性などに優れた素材として、自動車部品・切削工具・ハードディスク・電気カミソリ・PET ボトルの内面コーティングなどに広く利用されている。特に近年では、その低摩擦係数が自動車業界の注目するところとなり、DLC コーティングによって摩擦損失を少なくすることにより、自動車エンジンの大幅な燃費向上が図られている。

置の開発において世界をリードした本学関係者の仕事は、ダイヤモンドの気相合成においてのみならず、DLC の実用的な合成をも可能にした点で歴史的偉業といえます。ダイヤモンド膜の気相合成を可能にし、その工業製品への応用展開を図っていた吉川グループが DLC も積極的に手掛けるようになったのは、次のような経緯からだそうです。

ジレット社からカミソリにダイヤモンド被膜を施してほしいと頼まれ、引き受けたそうですが、「ダイヤモンドコートではシャープさが足りない」といわれ、(もちろん CVD ダイヤモンド膜の表面を平滑にする独創的な方法 (注38) も開発済みだったのですが、それよりは)、複雑な形状の表面コーティングや大量生産の観点からは、DLC コーティングに利があると考えたのだそうです。(注39)

この流れは大竹さんに引き継がれ、(1) 不可能と言われていた大気圧下での DLC 膜の作製を可能にしたり (注40)、(2) DLC 膜表面にセグメント構造等のデザインを施す技術を開発し、その技術を基に東工大発ベンチャー “iMott” を設立したり、さらには (3) DLC にホウ素や窒素を入れて、過酷環境下でも使用可能な高機能化を成し遂げつつあります。(注41)

前節で紹介したように、本学が主導して DLC の規格と分類を国際標準化することに成功したのも特筆すべき貢献といえるでしょう。

(注1) Brilliant diamond cut: 上部から進入した光が全て内部で全反射して

戻ってくるように仕上げる研磨法。17 世紀にベネチアで原型ができ、20 世紀初頭にベルギーのダイヤモンド加工の名門トルコウスキー家の宝石職人によって完成された。ブリリアント・カット以前のダイヤモンドは、八面体の角をカットしただけの単純な形だった。

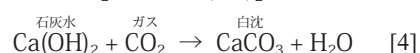
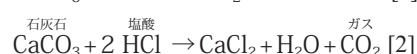
(注2) ラボアジェ Lavoisier は、徴税請負人の仕事をしており、妻は徴税請負人長官の娘だった。徴税請負人といえば、王の手先として情け容赦なく税金を取り立てた輩として市民から憎まれており、フランス革命では処刑の対象となった。ラボアジェは比較的善良な徴税請負人だったこと、偉大な科学的功績があったことをもってしても助命嘆願が退けられ、ギロチンの露と消えた (1794 年 5 月 8 日、50 歳)。ラヴォアジェの処刑は、彼と不仲だった化学者・革命家マラー Marat の私怨によるものだとする説もあるが、マラーはラボアジェの処刑の前年 cubic に暗殺されており、真相は不明。

◆参考：ラボアジェが「化学反応の前後で物質の総質量は変化しない」という質量保存則を発見したのは 1774 年 (31 歳)。

(注3) Smithson Tennant, IV. On the nature of diamond, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 87, 123–127, 1797. 酸素供給材として硝酸カリウム (加熱すると分解し酸素を発生する: $2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$) を用いた実験等の詳細については次の解説が参考になる: Jaime Wisniak, TO GET RID OF ITS DUST “Smithson Tennant”, Educación Química 26, 250–259, 2015.

◆ラボアジェやテナントが活躍した時代は、元素 (原子の種類)・原子・分子の概念が確立する途上にあっただけ [本発掘シリーズ No. 5 参照]、当時は燃焼の結果できる二酸化炭素 CO_2

の構造は不明で、“固定空気” (fixed air) と呼ばれていた。奇妙に思えるかもしれないので名称の由来をたどっておこう: CO_2 はスコットランドの科学者ブラック (Joseph Black, 1728–1799) によって発見された。彼が建物や医療分野で使用されていた石灰石などの化学的研究をまとめて医学博士号を取得したのは 1754 年 (26 歳; ラボアジェ 11 歳、テナントは未誕生) で、その博士論文に CO_2 の存在を明らかにした観察がある: (1) 石灰石を強く熱すると分解してガスが発生し、重量が約 56% に減少する、(2) 石灰石を酸に浸すと気泡が発生することが知られていたが、酸処理後の残渣を加熱してもガスは発生しない、(3) 石灰石を熱分解後、実験室に放置すると徐々に元の重さに戻る。したがって石灰石の中には特殊な空気が閉じ込められており、それらが熱や酸で放出されたのだとブラックは考え、“閉じ込められている空気”を「固定空気 fixed air」とよぶことにした。ブラックは固定空気を集め性質も調べている: (4) 石灰水 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の飽和溶液 — に固定空気を吹き込むと白い沈殿物ができ、(5) 固定空気の中ではろうそくの火が消え、マウスが死ぬことから、木炭 charcoal を燃やした時や発酵時に発生する気体 — 100 年程前にヘルモン ト van Helmont (1579–1644) によって同定されていた “gas sylvestre” (森のガス) — と似ていることを明らかにした。



(注4) Hannay (1879), Moissan (1893), Crookes (1909), Ruff (1917), Hershey

(1929) などの他、蒸気タービンの発明で有名な Parsons の試みがあるが、詳細は Wikipedia の「合成ダイヤモンド」を参照されたい。

(注 5) Bridgman, P.W. “An experimental contribution to the problem of diamond synthesis.” *J. Chem. Phys.* 15, 92–98, 1946.

(注 6) Hall, H.T. Ultra-high-pressure, high-temperature apparatus: the “Belt”. *Rev. Sci. Instr.* 31, 125–131, 1960.

ベルト装置の内容は、ホールが 1954 年 3 月に提出した社内報告とほぼ一致。

(注 7) Bovenkerk, H.P., Bundy, F.P., Hall, H.T., Strong, H.M., and Wentorf, Jr., R.H. Preparation of diamond. *Nature* 184, 1094–1098, 1959.

本論文は商務省の秘密保持命令のために約 5 年間発表が遅れた。同じグループが、1955 年に *Nature* 誌に最初の報告^(*)をしているが、1993 年に訂正している。^(*)

(*) Bundy, F.P., Hall, H.T., Strong, H.M. and Wentorf, Jr., R.H., Man-made diamonds, *Nature* 176, 51–55, 1955.

(*) Bovenkerk, H.P., Bundy, F.P., Chrenko, R.M., Codella, P.J., Strong, H.M., and Wentorf, Jr., R. H. “Errors in diamond synthesis”. *Nature* 365, 19, 1993.

(注 8) ダイヤモンド単結晶の構造解析：基礎分野の貢献としては、1964 年に発表された本学物理学科の高木ミエ (1949 助手, 61 助教授, 72 教授, 97 定年) の仕事がある。高木さんは、英国 Bristol 大学の A.R. Lang 研究室に客員研究員として滞在中に、ラング法とよばれる X 線トポグラフィ法をダイヤモンドの結晶に適用し、結晶中の転移などの分布状態を詳しく調べ、結晶成長過程で取り込まれた不純物による結晶構造の歪みなどを鋭敏にとらえられることを示した。

Takagi, M., and Lang, A. R. X-ray Bragg reflexion, ‘spike’ reflexion and ultra-violet absorption topography of diamonds. *Proc. Roy. Soc. A* 281, 310–322, 1964.

(注 9) 立方晶窒化ホウ素 (cBN, 図 4 B) : cBN を構成するホウ素原子 B と窒素原子 N は、ダイヤモンドの炭素原子 C とほぼ同じ位置に交互に配置されており、高密度結晶構造を形成している。◆六方晶窒化ホウ素 (hBN, 図 4 C) : 黒鉛 graphite と同様、蜂の巣格子状の層状構造を有する。hBN は、グラフェン graphene (graphite の 1 層) と並んで、ナノエレクトロニクスや

量子コンピューティング・量子暗号などの分野で注目されている。

(注 10) 山岡 信夫, 神田 久生, 赤石 實, 大沢 俊一, 長島 隆, 福長 脩: 「大容量ベルト型超高压発生装置 (FB75) の開発」, *圧力技術* 23, 169–177, 1985.

◆ 山岡 信夫, 赤石 實, 神田 久生, 大沢 俊一, 谷口 尚, 清晴彦, 福長 脩: 「8 GPa 常用ベルト型超高压合成装置の開発」, *圧力技術* 30, 249–258, 1992. ◆ 山岡 信夫, 福長 脩, 神田 久生, 赤石 實, 大沢 俊一, 吉川 昌範, 副島 宗矩: 「線捲式 3 万トンプレスフレームの製作」, *圧力技術* 24, 19–29, 1986.

(注 11) Akaishi, M., Kanda, H., and Yamaoka, S. “Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure.” *J. Cryst. Growth* 104, 578–581, 1990. ◆ Akaishi, M., and Yamaoka, S. “Crystallization of diamond from C-O-H fluid under high-pressure and high-temperature condition.” *J. Cryst. Growth* 209, 999–1003, 2000.

(注 12) Watanabe, K., Taniguchi, T., & Kanda, H., Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Mater.* 3, 404–409, 2004.

(注 13) Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., and Firsov, A.A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306, 666–669, 2004.

(注 14) Mark Zastrow (著), 藤野正美 (訳): 「結晶作りの 2 人の巨匠 — 物質・材料研究機構の谷口尚と渡邊賢司が作り出す極めて高品質の六方晶窒化ホウ素結晶が、近年目覚ましい発展を遂げているグラフェンのエレクトロニクス研究を支えている」, *Nature ダイジェスト* Vol. 16, No. 11, 2019 ; doi: 10.1038/ndigest.2019.191120.

原文: Meet the crystal growers who sparked a revolution in graphene electronics. *Nature* 572, 429–432, 2019, news feature ; doi: 10.1038/d41586-019-02472-0.

(注 15) Decarli, P.S., Jamieson, J.C. Formation of diamond by explosive shock. *Science* 133, 1821–1822, 1961.

(注 16) Ogale, S.B., Malshe, A.P., Kanetkar, S.M., Kshirsagar, S.T. Formation of diamond particulates by pulsed ruby laser irradiation of graphite immersed in benzene. *Solid State Communications* 84, 371–373, 1992.

(注 17) Ristić, G.S., ; Milan S. Trtica, M.S., and Miljanić, Š. S. Diamond synthesis by lasers: recent progress. *Quim. Nova* 35, 1417–1422, 2012.

◆ エチルアルコール溶液にレーザーを照射するだけでナノダイヤモンドを作ることができたという報告もあります:

Nee, C.-H. *et al.* Direct synthesis of nanodiamonds by femtosecond laser irradiation of ethanol. *Sci. Rep.* 6, 33966; doi: 10.1038/srep33966 (2016).

(注 18) 爆轟法ナノダイヤモンド: TNT 火薬 (trinitrotoluene) と RDX 火薬 (Research Department Explosive = trimethylenetrinitroamine = hexogen) を混合し無酸素状態で爆轟*させると、火薬は負の酸素バランス (C > O) を有するので固体炭素“すす”が生じる。すなわち爆轟時の衝撃によって火薬分子から遊離した炭素原子の一部が微小なダイヤモンド (nanodiamond) になる。粗製品は期限切れの軍用爆薬を原料として、主としてロシアや中国で生産されている。

◆ Danilenko, V. V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis.

Physics of the Solid State 46, 595–599, 2004 (Translated from *Fizika Tverdogo Tela* 46, 581–584, 2004). 最初の報告は 1963 年。

* 爆轟: 爆発性物質中を爆発反応が音速より早く伝わる燃焼で、その先端に衝撃波を形成する。

(注 19) Barnard, A.S. & Sternberg, M. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals. *J. Mater. Chem.* 17, 4811–4819, 2007.

◆ Barnard, A.S. Self-assembly in nanodiamond agglutinates. *J. Mater. Chem.* 18, 4038–4041, 2008.

(注 20) 澤岡 昭, 「20 世紀におけるわが国の電磁力を利用したペレット加速機開発研究例の紹介」, 日本機械学会第 22 回 “電磁力関連のダイナミクス” シンポジウム要旨集: 演題番号 21 A 2- 1, 2010.

(注 21) Sawaoka Web: http://www.daido-it.ac.jp/~sawaoka/hatuyume/hatuyume_1_2.html.

澤岡さんが JAXA の宇宙実験プロジェクトに関わりを持つようになったのは 1979 年からで、米国のスペースシャトルを使った新素材開発計画の立案・遂行を手伝った。1986 年からの実験開始に向けて、1983 年に宇宙飛行士が募集され、1985 年に毛利 衛 (1948 ~; 初飛行 1992), 向井千秋 (1952 ~; 初飛

行 1994), 土井隆雄 (1954 ~ ; 初飛行 1997) が選ばれた。この 3 名は 1986 年 4 月から米国で訓練を受けることになっていたが、その年の 1 月のスペースシャトル・チャレンジャー号の打ち上げ失敗によってシャトル計画が中断され、日本人宇宙飛行士の渡米訓練も延期された。そこで急遽、澤岡さんが講師となって、英語で、本学のすずかけ台キャンパスに於いて「理工学ゼミ」という形で 3 名の訓練を行うことになった。ゼミは週一回半日 (午後) のペースで行われたので、すずかけ台では大きな話題になった。

(注 22) Hirai, H. and Kondo, K. Modified phases of diamond formed under shock compression and rapid quenching. *Science* 253, 772–774, 1991.

◆ Kondo, K., and Sawai, S. Fabricating nanocrystalline diamond ceramics by a shock compaction method. *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 1983–1991, 1990.

◆ Hirai, H., Kukino, S., Ohwada, T. and Kondo, K. Predominant parameters in the shock-induced transition from graphite to diamond. *J. Appl. Phys.* 78, 3052–3059, 1995.

(注 23) 中村一隆, 弘中陽一郎, 近藤建一: 「レーザー誘起 X 線パルスによるピコ秒時間分解 X 線回折」, レーザー研究 30, 513–517, 2002.

(注 24) Matsumoto, S., Sato, Y., Tsutsumi, M., & Setaka, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. *J. Mat. Sci.* 17, 3106–3112, 1982.

◆ Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M., & Setaka, N. Vapor deposition of diamond particles from methane. *Jpn. J. Appl. Phys.* 21, L183–L185, 1982.

◆ 明石和夫, 「二つの大発見に事寄せて」, *JRCM News* 第 43 号 (Vol. 5, No. 2), 1, 1990.

(注 25) Spitsyn, B.Y., Boullov, L.L., and Derjaguin, B.V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. *J. Cryst. Growth* 52, 219–226, 1981.

(注 26) Kamo, M., Sato, Y., Matsumoto, S., & Setaka, N. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *J. Cryst. Growth* 62, 642–644, 1983.

(注 27) Suzuki, K., Sawabe, A., Yasuda, H., & Inuzuka, T. Growth of diamond thin films by dc plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 50, 728–729, 1987.

(注 28) 大竹尚登, 栗山康彦, 吉川昌範, 尾花博, 鬼頭昌之, 斎藤弘: ダ

イヤモンド高速合成用アーク放電プラズマ装置の試作, *精密工学会誌* 55, 2163–2168, 1989.

◆ Ohtake, N., Tokura, H., Kuriyama, Y., Mashimo, Y., & Yoshikawa, M. Synthesis of diamond film by arc discharge plasma CVD. *Proceedings of the First International Symposium on Diamond and Diamond-like Films* (Los Angeles, May 1989), pp. 93–105, 1989.

◆ Hirata, A., & Yoshikawa, M. Enlargement of the diamond deposition area by one-cathode three-anode arc discharge plasma jet chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials* 2, 1402–1408, 1993.

平田 敦らは 1 個のプラズマトーチを陰極用とし, 3 個のプラズマトーチを陽極用として放電領域を変化させ, ダイヤモンド合成面積を拡大。

(注 29) 中山 卓, 吉川昌範, 戸倉 和, 佐藤純一: ダイヤモンド粒被覆ワイヤ工具の作製法, *精密工学会誌* 53, 1045–1050, 1987.

◆ 渡邊政嘉, 張 璧, 戸倉 和, 吉川昌範: ダイヤモンド砥石の結合材によるセラミックスの研削面性状, *精密工学会誌* 55, 1066–1072, 1989.

(注 30) ダイヤモンド焼結体 (PCD, poly-crystalline diamond): ダイヤモンドの小さな粒を金属やセラミックスの粉と一緒に高温・高圧で焼き固めたもの。

(注 31) 大竹尚登, 木本祐司, 吉川昌範: 焼結ダイヤモンド上へのダイヤモンド気相合成とその切削工具への応用, *精密工学会誌* 55, 1645–1650, 1989.

ダイヤモンド成膜した焼結ダイヤモンドは耐摩耗性に優れ, セラミック材料の切削用バイトに適用できることを示した。

(注 32) 大竹尚登, 栗山康彦, 吉川昌範, 尾花博, 鬼頭昌之, 斎藤弘: ダイヤモンド高速合成用アーク放電プラズマ装置の試作, *精密工学会誌* 55, 2163–2168, 1989.

(注 33) 平田 敦, 吉川昌範: 1 陰極–3 陽極アーク放電プラズマによる大面積ダイヤモンド膜合成装置の試作, *精密工学会誌* 59, 838–843, 1993.

(注 34) NV センター: 窒素–空孔センター (Nitrogen-Vacancy center)。もちろん, ナノダイヤモンドの結晶中に自然に NV センターが形成される確率は非常に低いので, [i] 電子線照射 (爆轟法 nanodiamond の場合) や [ii] 窒素 N₂ の添加 (次節で紹介する CVD 法—気体からダイヤモンドを作る方法—の場合)

などによって確率を高める必要がある。

(注 35) 光検出磁気共鳴法: 蛍光を使ってスピンが共鳴する周波数を計測する。電子スピン共鳴を起こすマイクロ波の周波数は周囲の磁場・電場・温度に敏感で共鳴周波数の変化は蛍光変化で感知できる。NV センターには, スピン状態と蛍光現象が共役した電子が安定して存在する。

(注 36) 顔 — 東工大の研究者たち「ダイヤモンドで環境を、そして社会を変える — 波多野睦子」: https://www.titech.ac.jp/research/stories/faces21_hatano.html

◆ QST 量子科学技術 産学協創ラボ: <https://www.titech.ac.jp/news/2018/041917.html>

◆ Kuwahata, A., Kitaizumi, T., Saichi, K. et al. Magnetometer with nitrogen-vacancy center in a bulk diamond for detecting magnetic nanoparticles in biomedical applications. *Sci. Rep.* 10, 2483, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59064-6>

◆ Mizuno, K., Ishiwata, H., Masuyama, Y. et al. Simultaneous wide-field imaging of phase and magnitude of AC magnetic signal using diamond quantum magnetometry. *Sci. Rep.* 10, 11611 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68404-5>

(注 37) DLC: Diamondlike carbon という用語を初めて用いたのは Aisenberg & Chabot^(*) (1971 年の論文では, diamond と like はつながって 1 語となっている) であること及び 1973 年にはペーパーナイフを彼らの物質でコートすると切れ味がよくなることを示したこと等に因んで, DLC (diamond-like carbon) 分野では彼等が DLC の元祖と記述されることが多い。DLC の普及につながる先駆的な研究をした Weissmantel らのグループ^(*) は i-carbon (i-C) という名称を提案していたが, 現状では DLC が優勢と思われる。DLC の研究開発の歴史に関しては総説^(*)を参照されたい。

(*) Aisenberg, S., & Chabot, R. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon. *J. Appl. Phys.* 42, 2953–2958, 1971.

◆ They succeeded in depositing hydrogen-free DLC films using C⁺ ions in argon environment and fabricating coplanar thin-film transistors using the insulating carbon gate.

◆ Aisenberg, S., & Chabot, R. Physics of ion plating and ion beam deposition. *J.*

Vac. Sci. Technol. 10, 104–107, 1973.

[*2] Weissmantel, C., Bewilogua, K., Dietrich, D., Erler, H.-J., Hinneberg, H.-J., Klose, S., Nowick, W., and Reisse, G. Structure and properties of quasi-amorphous films prepared by ion beam techniques. *Thin Solid Films* 72, 19–31, 1980.

♠ With reference to some of their macroscopic properties these deposits have been termed "diamond-like carbon"; however, for reasons which will become clear later, we prefer the generic term i-C where the prefix i alludes to the essential role of ions in all published preparation methods.

[*3] Bewilogua, K., & Hofmann, D. History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications. *Surface and Coatings Technology* 242, 214–225, 2014.

(注 38) 平楊 政峰, 戸倉 和, 吉川昌範: 「熱化学反応を利用した膜状ダイヤモンド研磨機の試作および性能」, 精密工学会誌 55, 77–80, 1989. ダイヤモンドの高温における金属との反応を利用して膜状ダイヤモンドの研磨を試みた世界初の研究。

(注 39) 吉川昌範: 「私の歩んできた道」第2回 — 教育・研究の道, 精密工学会誌 84, 919, 2018.

(注 40) 近藤好正, 齋藤隆雄, 齊藤雅典, 寺澤達矢, 大竹尚登: 「ナノパルスプラズマ CVD 法を利用した大気開放下でのダイヤモンド状炭素膜合成」, 精密工学会誌 72, 1237–1241, 2006.

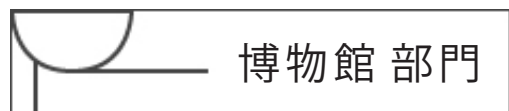
(注 41) 大竹尚登: 「あなたのキカイを守りたい」, 蔵前ジャーナル 1069 号, 18–19, Autumn 2018.

謝辞: 福長 脩 名誉教授及び大竹尚登 教授に目を通していただき, 専門的な立場から加筆・アドバイスをいただいた。

文: 広瀬茂久

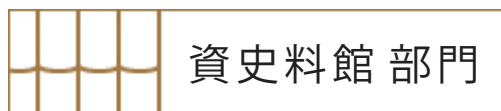
2020 年 10 月

東京工業大学 博物館 資史料館部門
centshiryou@jim.titech.ac.jp



博物館 部門

東京工業大学 博物館



資史料館 部門

152-8550 東京都 目黒区 大岡山 2-12-1-E3-12 03-5734-3347 centshiryou@jim.titech.ac.jp
http://www.cent.titech.ac.jp/

佐藤 勲 (館長, 総括理事・副学長)
山崎鯛介 (教授, 副館長, 博物館部門長)
広瀬茂久 (特命教授, 資史料館部門長)
奥山信一 (教授, 兼任)
金子寛彦 (教授, 兼任)
野原佳代子 (教授, 兼任)
大竹尚登 (教授, 兼任)

亀井宏行 (特任教授)
宮前知佐子 (研究員)
小畑俊介 (研究員)
酒井正好 (事務職員)
佐々木裕子 (事務限定職員, 学芸員)
桐明紀子 (事務限定職員, 学芸員)
綿谷真理 (事務支援員)

渡辺菊乃 (事務支援員, 資史料館)
鎌田祐輔 (事務支援員, 資史料館)
本間英子 (事務支援員, 資史料館)
桑原千佳 (事務支援員, 資史料館)
渋谷真理子 (事務支援員, 資史料館)
広報課 (博物館担当)
間島秀明 (課長)
高井秀之 (広報グループ長)