

令和元年9月18日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13721

研究課題名（和文）ダイヤモンドによる固体内秘匿情報記録媒体の開発

研究課題名（英文）Development of confidential information recording technique using solid state diamond medium

研究代表者

加田 渉（Kada, Wataru）

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号：60589117

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高エネルギーイオン注入技術を利用し、「任意方法で秘匿情報を固体素子内に記録する媒体」、固体秘匿情報記録媒体を形成する技術を開発した。イオンビーム制御ソフトウェアに任意の2次元的な情報配列を入力し、あらかじめ決定した空間的な情報配列に沿ってイオン注入処理を可能とした。照射例として単結晶ダイヤモンドならびにSiC、さらには鉱物試料である蛍石内部に注入層形成を行った。各試料において、特定励起波長により2次元記録情報配列が観察され、記録方式ごとに復号が可能であることを確認した。本技術開発により、復号方法を知る観察者のみに情報を映し出す秘匿埋込型情報記録の基礎が実現された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放射線の一つであるイオンビームにより、原子サイズの欠陥を形成した。ビームの走査により、欠陥の分布に興味を持たせることで、情報の材料内部への閉じ込めが可能である。

Output: イオンビームによる絶縁性材料内部への情報記録が可能となった。特に実施例に示したダイヤモンドについて常温では数億年単位の寿命を有する記録の形成が実現した。また、蛍石など天然鉱物試料に対する書込も実現した。

Outcome: 本技術を更に発展させることで、美術・宝飾品などの真贋判定やエシカルジュエリー等の起源証明のための情報書込みなど、追跡性を高めながら偽証を困難とする体系構築等の展開が可能である。

研究成果の概要（英文）：In this research, micrometer scaled material modification technique to form "secret information recording medium", a medium that records confidential information in a solid target, was established by using high energy ion implantation technology. An arbitrary two-dimensional information array was inputted to an ion beam control software of focused proton or heavy-ion microbeam and implantation was performed along a predetermined spatial information array. Implantation was carried out on several target medium including single crystalline diamond and SiC, and also fluorite, which is used as a mineral example. It was confirmed through confocal microscope observations that the two-dimensional records was well observed and reconstructed only under specific excitation wavelength for each medium. This research and development accomplished fundamental of confidential information embedding scheme for various target materials.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：固体内情報記録 ダイヤモンド SiC 蛍石 NVセンター GR1センター 量子ビーム エシカルジュエリー

### 1. 研究開始当初の背景

宝石や貴金属など高価な貴重品については、真贋や起源の証明、不正のない流通方式を担保する支援技術の確立が公正な市場を確保する上で重要となっている。とりわけ途上国における宝石の採掘現場では、国際紛争や人権侵害等、深刻な問題を抱えている事が多い。このため、ダイヤモンドの産地を監視する国際合意「キンバリープロセス」や、宝石類の真贋や産地に関する情報公開システム(トレーサビリティ)を内包する「エシカルジュエリー」などの取組がある。しかしながら、証明書類を貴重品に付帯する既存方式では、貴重品のすり替えや証明書の偽造などを防ぐことが容易ではない。その仕組を支える手段は限定的であり、例えばダイヤモンドなどの一部の稀少貴金属ではレーザーマーカーなどによる情報記録の付帯が可能となっているが、刻印領域が視認可能であり模擬性の点で高い課題が残る。悪意を持った偽装やすり替えに対するの対策(輸送過程における監視者の同行など)に多大な労力と費用が必要となっている。また加工技術上の制約により、宝飾品・貴金属などの多様な試料への応用が困難である。これに対して、もし、微量成分の情報や、品質に影響を与えない程度に付与する微細情報を、秘匿記録とできれば、宝石の真贋あるいは産地の確認が容易となり、コストを大幅に削減できる。

近年、半導体イオン注入処理技術の高度化により、単結晶ダイヤモンドの内部に窒素イオン注入処理を施すことで、任意位置での窒素空孔複合欠陥(N-V センター)といった蛍光中心の形成が可能となっている。ホウ素(B)、リン(P)などの既存注入プロセスも、Si基板ほど制御性は十分とはいえないものの、その制御が確立されつつある。申請者は、ダイヤモンド内部の特定の欠陥や元素がもたらす機能の発現に着目した。さらに単純な材料改質以外の選択肢として、個々の元素・空孔の組み合わせを情報ビットとして利用することで、固体材料へ微細加工を施す事により、固有の情報を材料内部に秘匿に埋込む技術の着想に至った。これに対応する専用の情報読出技術を、特定の量子ビーム分析技術により同様に確立することで、上記の宝石流通の問題や、より幅広い材料の認証や情報記録媒体に応用できると考えた。しかしながら、これらの技術を実装できる微細加工技術は限定的であり実現例は研究代表者の知る限り確認できていない。

他方で、放射線、特に、荷電粒子は試料と相互作用を引き起こすことで、対象内部の化学形態を変化させることが可能である。とりわけ、イオンビーム、中でも走査性に優れた集束イオンビームを用いた技術では、その高密度なエネルギー付与により様々な材料内部に高密度な欠陥形成や化学形態変化を誘発できる。申請者はこれまでに、集束陽子線を用いた微細加工技術である Proton Beam

Writing (PBW)技術を用いて高分子薄膜やフォトレジストなどの有機物表面の改質やリソグラフィなどへの照射例は盛んに研究されているが、材料内部への機能性付与を目的とした例は数例にとどまる。しかしながら、技術ポテンシャルは高く、有機物以外にもダイヤモンドを中心とした無機材料に対しても高い走査性から目的とするような構造変化を誘発可能となると考えられる。

このような着想から、申請者は、ダイヤモンド/SiCなどの蛍光中心形成による機能性付与が盛んなワイドバンドギャップ半導体材料ならびに鉱物・宝石を対象に、その内部に情報を秘匿して伝達することを目的とした固体秘匿情報記録媒体形成技術の確立を目指した。概念図を図1に示す。

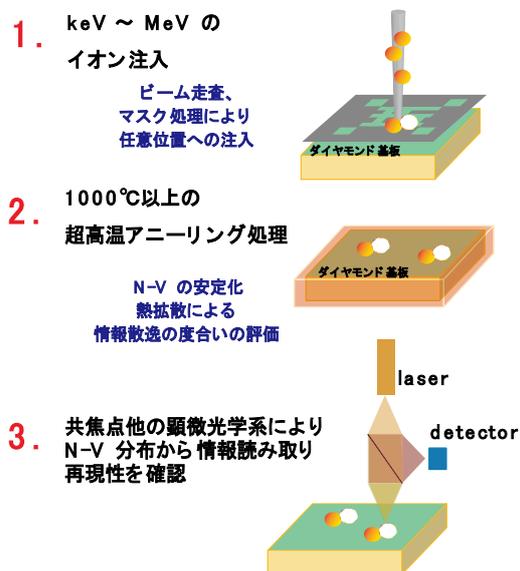


図1. マスクプロセスや集束陽子線描画を活用した単結晶ダイヤモンドなどの固体材料内部への情報記録構造描画の概念図

ビーム走査性の高い集束イオンビーム技術を活用し、情報記録上有意な構造を有するパターン形状の任意材料への情報書き込みを試験した。情報記録領域への影響を確認するため特に試料へのアニーリング処理による情報損失の度合いを評価することで、識別情報付与の適正化や秘匿情報記録の安定性を評価した。

### 2. 研究の目的

本研究では、既往研究にあるイオン照射下での N-V センター形成方法[1]を参照し、MeV 程度の窒素イオンマイクロビーム照射並びに低速イオン注入を利用した窒素イオン導入・微細加工により、ダイヤモンドを利用した固体秘匿情報記録媒体を開発することを研究の主目的としている。これをさらに段階的に他材料に展開することで、汎用性の高い固体内情報封入技術の実現を目指す。図2に示すように、申請者らはこれまでにダイヤモンド内部に PBW 技術を用いて微細構造を形

成することに成功している[2]。ここでの構造変化は炭化に近い構造変化が主体であり、光学顕微鏡の観察のように拡大率さえ合致すれば特段の励起を必要とせずに構造観察が可能である。

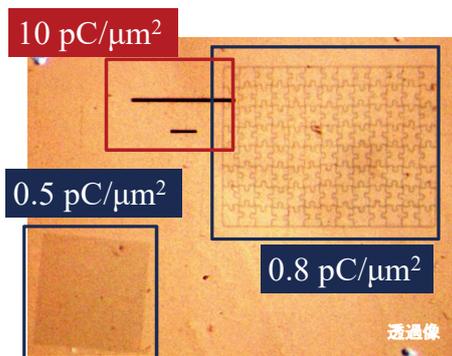


図2. 集束陽子線描画による単結晶ダイヤモンド内部への構造描画概念図[2].

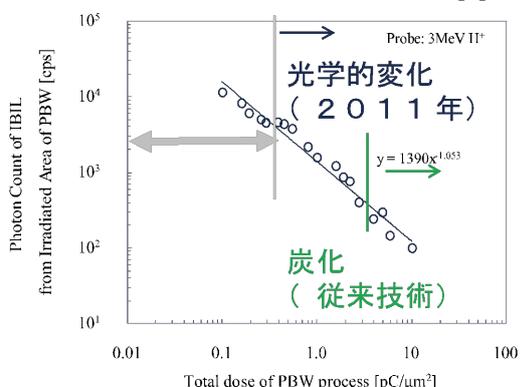


図3. 集束陽子線描画中に発生する荷電粒子誘起発光 (IBIL) 強度と照射量の関係。構造変化が視認された領域を追記[2].

これは目的とするような秘匿的な情報記録には合致しない。このような荷電粒子照射中に生じる信号を観察した場合に、ダイヤモンド中の構造の度合いを推定することが可能である。本研究では、特に荷電粒子誘起発光 (Ion Beam Induced Luminescence: IBIL) を計測し、その評価を行ったところ、IBIL バンド構造で特に減衰が見られる領域の強度をモニタすることで、図3に示すように炭化が引き起こされる領域 ( $\sim 3 \text{ pC}/\mu\text{m}^2$  以上) と、これよりも微弱であるが光学屈折率変化が確認できる照射量領域 ( $0.3 \sim 3 \text{ pC}/\mu\text{m}^2$ ) を確認することができた。NV センター形成にはより低い照射量での形成空孔密度で十分と考えられるため、照射電流量、単位領域当たりの照射時間を調整することで、蛍光欠陥のみを形成し、その分布を2次元バーコードなどの形状とすることで、当初目的とする情報記録が形成可能ではないかと考察された。

これらの考察結果を踏まえ、本研究では、単結晶ダイヤモンドを基本的な対象として荷電粒子照射による秘匿性の高い情報記録の形成を目指した。本成果により、任意無機材料への秘匿性の高い情報記録書き込みの原理実証がなされた。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 PBW 微細加工技術による蛍光中心の形成

本研究では、MeV 級のエネルギーを有する集束イオンビームを用いて、対象試料内特定部位のみに構造変化を誘発する技術を開発した。基盤となる装置として、量子科学技術研究開発機構 (QST) 高崎量子応用研究所イオン照射研究施設 (TIARA) に設置された 3 MV シングルエンド加速器並びに 3MV タンデム加速器を利用した。各材料への微細加工を目的として、図4に示すような体系を構築し利用した[3,4]。2連の四重極電磁石において平均径 約  $1\text{-}2 \mu\text{m}$  まで集束させたビームを用いる。ビーム輸送等の条件によりシングルエンド加速器からは  $0.5\text{-}3 \text{ MeV}$  程度のエネルギーを有する集束陽子線が、タンデム加速器では  $18\text{MeV}$  程度までの窒素線や酸素線などの重イオン集束ビームが各々利用できる。

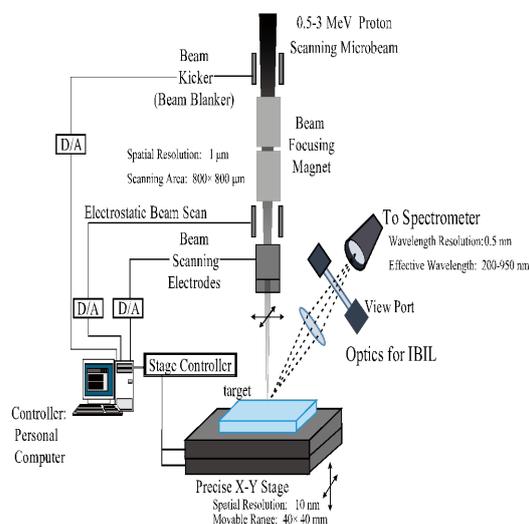


図4. 蛍光中心による情報記録構造形成を目的としたPBW微細加工装置の概念図。

集束用電磁石の後方にある走査電極への印加電圧はデジタルアナログ (D/A) 変換ボードにより制御されており、最大範囲  $800 \times 800 \mu\text{m}^2$  内を入力された任意形状で走査可能となっている[3]。本装置末端の真空容器内に設置された2次元ステージに試料を固定し照射に供する。ビーム走査とステージ駆動を併用することで、位置精度  $10 \text{ nm}$ 、最大駆動範囲  $40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  に及ぶ比較的大規模な微細加工が可能となる。試料固定用アルミニウム製の基板と2次元ステージは絶縁されており、アルミニウム基板を微小電流計と接続することで、照射中の電流量を簡便に計測可能となっている。これ以外に、試料後方にファラデーカップが配置されており、試料基板上方に設けられた貫通孔を経由することで、照射前後での電流量を  $\text{pA}$  オーダーまで計測可能である。シングルエンド加速器ではこれ以外に、有機物薄膜を介して真空容器外にビームを取り出し、大気中に置かれた試料に照射も可能である。真空外に試料を配置する場合にも電流読出用の同等機構が利用できる。

### 3.2 荷電粒子のパターン照射

試料表面への情報記録には、1) 深度ならびに 2) 2次元平面空間方向への走査自由度が必要である。深度についてはビームエネルギーを制御することで、ブラッグピーク近傍に集中する欠陥形成分布に従い任意深さに蛍光中心が形成され、任意深さに情報記録層の形成が可能である。他方で、2)の2次元平面方向の照射パターンはビーム走査により制御する。ビーム走査電極への印加電圧について、D/A 変換装置を経由し任意の画像情報に対応した制御信号による入力制御を可能とした。2値化された画像情報に対応する離散的な縦横座標の値を走査電極に連続的に入力することで任意形状での加工が可能となった。図5に制御信号例を示す。ほとんどが試験用の入力であるが、2次元バーコードなどの本試験にも活用できる入力を交えて微細加工を試験した。

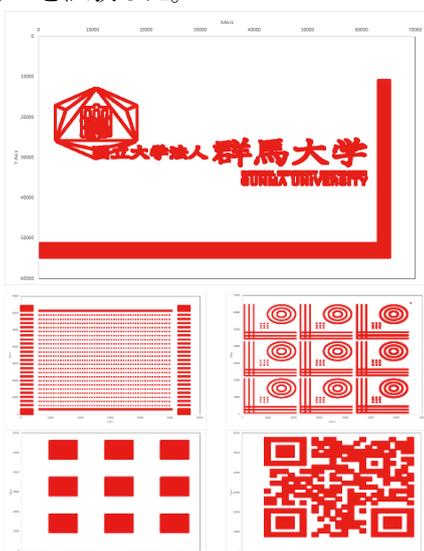


図5. 各種情報記録媒体の試験に利用した入力制御信号パターンの例

## 4. 研究成果

### 4.1 蛍光ガラスを用いた照射試験

図6で示す例はPBW技術によるパターン形成を確認するために、従来個人被ばく線量計の材料として用いられている銀添加リン酸塩 Radio-photoluminescence (RPL)ガラス[5, 6]へのパターン照射を行った例である。ガラス内部局所照射箇所には発光中心となる  $Ag^0$ ,  $Ag^{2+}$ が形成されている。このような形で材料の一部に陽子線を照射し、発光中心の選択的な形成が確認できる。図に示すように直線ならびに円で構成される陽子線照射パターンに応じた発光中心が形成されている。また、陽子線照射位置以外に顕著な RPL が增大していないことから、本照射体系では対象領域以外に2次電子などの陽子線が生成する他の放射線の寄与が限定的であることが確認できる。共焦点顕微鏡などと組み合わせることで、図7のように発光源分布を3次元像として再構成することも可能である[7]。

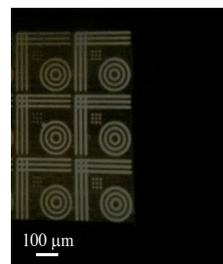
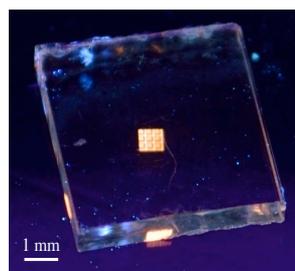


図6. 銀添加リン酸塩ガラス材料内部にPBWにより形成された発光中心の例  
(上) 紫外線ランプによる励起例  
(下) 顕微鏡観察下での拡大観察例.

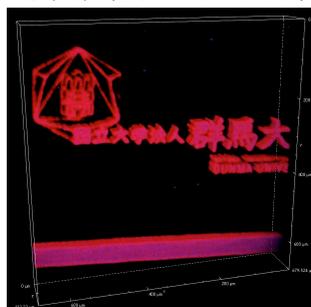


図7. 共焦点顕微鏡観察におけるガラス材料内部PBW描画像の3次元再構成例

### 4.2 ダイヤモンドへの情報書込

次いで、研究目的としたダイヤモンド内部への情報記録を試験するため、化学気相蒸着 (CVD) 法で作成された単結晶ダイヤモンド ( $2.0 \times 2.0 \times 0.5 \text{ mm}$ , Element six ltd) に対して、PBW 微細加工を施した。図8は陽子線により2次元バーコードを照射した際のダイヤモンドの光学観察例とその蛍光中心観察例である。蛍光像は、532nmの励起光源およびアバランシェフォトダイオード (APD) の光子検出器を備えた共焦点蛍光顕微鏡によって

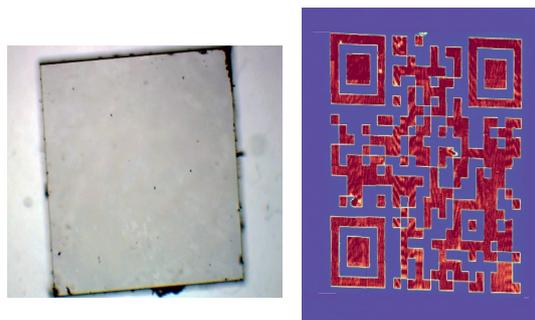


図8. 0.75 MeV 集束陽子線照射後のCVDダイヤモンド光学顕微鏡観察例とその内部に形成された二次元パターン共焦点顕微鏡観察例のモザイク画像例.

行った。本照射においても、ダイヤモンド内部に一般には不可視の形で2次元パターンを形成することが可能となった。

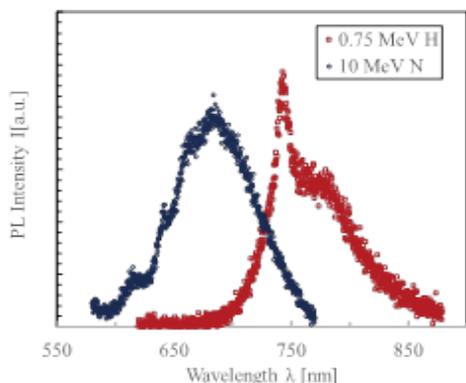


図9. 0.75 MeV H<sup>+</sup>と10MeV-N照射後のCVDダイヤモンド試料からの蛍光スペクトル例。

照射イオン種により形成される蛍光中心は異なる可能性がある。本例は図9にあるように陽子線と窒素線のダイヤモンド試料でも確認された。中心波長より判断される蛍光中心の種類のうち、陽子線が形成した複合空孔欠陥であるGR1は窒素が形成するNV中心よりも一般的に不安定ではあるが、常温で読み取り可能であり、700°C近傍までの加熱でその強度を増大するため、一般的な用途では情報記録媒体に資する可能性がある。

#### 4.3 鉱物試料への情報書込技術の応用

図10に市販鉱物試料標本の1種である螢石試料に対して情報記録処理を施した例を示す。1片30mm程度の試料領域に0.6mm×0.6mm程度の領域に陽子線を照射した。試料は大気中、真空中両方に設置して照射し、その差異がないことを確認した。通常観察では特段の変動が見られない試料の一部に紫外線(λc=365nm)励起下で観察することで情報記録に相当する2次元バーコード構造が観察された。



図10. 鉱物標本試料の1種である螢石試料上で機密情報記録の例(左)PBW照射後の螢石全体像(右)紫外光照射下における螢石内部のPBWパターンの顕微鏡観察像

#### 4.4 情報書込の寿命評価

特にダイヤモンド内部に形成される情報記録は、ダイヤモンド自身の安定性と蛍光中心の安定性から、極めて長い寿命を持つと想定される。そこで加熱加速試験によりその寿命を図11に示すように評価した。照射後のポストアニーリング処理の温度条件600~

1400°C、2時間までのアニーリング時間を変更し、秘匿情報記録パターンとして例示した2次元バーコード各所の平均的な蛍光強度を取得しAleniusプロットにより解析した。ここで、温度T[K]、活性化エネルギーE<sub>a</sub>[eV]、反応定数A、B、ボルツマン定数k<sub>b</sub>として、以下の式より、常温でのライフタイムL[h]を

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right)$$

$$L = B \exp\left(\frac{E_a}{k_b T}\right)$$

$$\ln L = \frac{E_a}{k_b T} + \ln B$$

推定した。

陽子線並びに窒素線により形成されたGR1とNV蛍光中心両方とも加熱により減衰するものの、1000°C以上の比較的的高温までその記録保持が確認された。室温換算した場合の耐用年数についてグラフから読み出すと、今回の測定例ではGR1において12億年、NVにおいて1150億年という長大な記録寿命長が評価された。

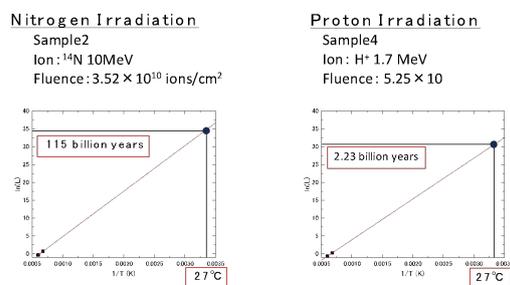


図11. 0.75 MeV集束陽子線と10MeV-N照射後のCVDダイヤモンド試料中に形成されたデータ記録の寿命評価加速試験例

#### 4.5 結言

本研究では、イオンマイクロビームを利用し、固体材料の局所かつ任意箇所において2次元的に意味のある構造での化学形態変化を誘発させ、情報記録媒体として応用するという萌芽的な微細加工技術の開発を行った。荷電粒子が与える高密度なエネルギー付与や欠陥形成を利用することで、検討を行ったリン酸塩ガラス材料のような元来放射線感受性の高い無機材料、ダイヤモンド、SiCといったワイドバンドギャップ半導体材料ならびに螢石を実施例とした鉱物試料のすべてにおいて特定の2次元情報記録を形成・読み取り装置において再現可能とする試験結

果を得ることができた。ダイヤモンドや SiC においては、記録情報が高い安定性をほこり常温では長期の寿命を有することが示唆された。さらに、蛍石などの不純物を多数含有するような試料に対する書込については、実験的にその可能性が確認された。

今後、本技術を展開することで、美術品・宝飾品などの真贋判定情報や、エンカルジュエリーなどの起源証明を行うための情報を製品に直接的に書き込み、その追跡性を高めながら偽証を困難とする技術体系の構築が可能となると考えられる。現状の萌芽的な技術挑戦では、大型加速器技術を用いるため、模倣は容易ではないが、同時に製造コストが低減できていない。したがって今後の技術開発では放射線発生源としての小型線源の活用など、簡易化・小型化に関連する技術開発が必須であると考えられる。

#### [引用文献]

- [1] S. Onoda, et al., Phys. Status Solidi A **212** (11), pp. 2641–2644, (2015)
- [2] W. Kada, et al., Japanese Journal of Applied Physics, **51**, p.06FB07, (2012).
- [3] T. Sakai, et al., Nucl. Instr. and Meth. B **190**, pp.271-275, (2002).
- [4] T. Hirao et al., Nucl. Instr. and Meth. B, **267(12–13)**, pp. 2216–2218, (2009).
- [5] R. Yokota and H. Imagawa, J. Phys. Soc. Jpn., **23**, pp. 1038-1048, (1967).
- [6] S. Kawabata et al., Jpn. J. Appl. Phys., **55**, p. 06GD03, (2016).
- [7] T. Kurobori et al., Jpn. J. Appl. Phys., **57**, p.02CC01, (2018).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. H. Kraus, D. Simin, C. Kasper, Y. Suda, S. Kawabata, W. Kada, T. Honda, Y. Hijikata, T. Ohshima, V. Dyakonov, and G. V. Astakhov, Three-Dimensional Proton Beam Writing of Optically Active Coherent Vacancy Spins in Silicon Carbide, Nano Letters 17(2017) 2865-2870 (査読有).
2. M. Haruyama, Y. Suda, W. Kada, S. Onoda, T. Ohshima, K. Miura, and O. Hanaizumi, Fabrication of two-dimensional arrays of fluorescent centers in single-crystalline diamond using particle beam writing, Key Engineering Materials (2018, in press) (査読有).

[学会発表] (計 6 件)

1. W. Kada, T. Satoh, S. Kawabata, M. Haruyama, Y. Suda, S. Miura, K. Kasuya, R. Saruya, M. Koka, N. Yamada, K. Miura, S. Onoda, H. Kraus, G. Astakhov, T. Kurobori, T. Ohshima, T. Kamiya, and O. Hanaizumi, Focused microbeam irradiation technique for the fabrication of micro-meter scale optical structures, 24th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique, Split, Croatia, 17<sup>th</sup> May (2017) (招待講演)

2. 加田 渉, 須田 義規, 樋口 泰成, 春山 盛善, 小野田 忍, 三浦 健太, 大島 武, 花泉 修, 集束荷電粒子線微細加工によるダイヤモンド中の蛍光中心形成と秘匿性情報記録媒体への応用, 第 32 回固体秘跡検出器研究会, 木津, 3 月 29, 30 日, (2018).
3. W. Kada, Y. Suda, M. Haruyama, K. Kasuya, M. Koka, N. Yamada, K. Miura, S. Onoda, H. Kraus, G. Astakhov, T. Ohshima, and O. Hanaizumi, Particle beam writing technique for micro-meter-scaled fluorescent defect engineering, Gunma University International Symposium for Collaboration of Research and Education 2018 (GUISCORE2018), Kiryu, Japan, 8<sup>th</sup>-9<sup>th</sup> March (2018).
4. 加田 渉, 春山 盛善, 須田 義規, 佐藤 隆博, 山田 尚人, 三浦 健太, 神谷 富裕, 村尾 智, 花泉 修, マテリアルトレーサビリティへの寄与を目的とした集束イオンビームによる微細加工並びに情報記録技術の開発, 第 27 回環境地質学シンポジウム, 2016 年 12 月 1 日-2 日, 日本大学文理学部, 東京都, 日本(2017).
5. 加田 渉, 川端駿介, 佐藤隆博, 江夏昌志, 山田尚人, 三浦健太, 神谷富裕, 村尾智, 花泉 修, 微粒子や鉱物微小領域評価のためのイオンマイクロビーム発光連続分析技術, 第 26 回環境地質学シンポジウム, 2016 年 11 月 25 日-26 日, 日本大学文理学部, 東京都, 日本(2016).
6. Tumenbayar, B. and Murao, S., Type and crystallography of fluorite deposits in Mongolia, 第 26 回環境地質学シンポジウム, 2016 年 11 月 25 日-26 日, 日本大学文理学部, 東京都, 日本(2016).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: マーキング方法、マーキング装置、およびマーキングされた物品

発明者: 加田 渉, 村尾 智, 春山盛善, 須田義規, 三浦健太, 花泉修

権利者: 群馬大学、産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2017-036566

出願年月日: 2017 年 02 月 28 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.el.gunma-u.ac.jp/~hana/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

加田 渉 ( KADA, Wataru )

群馬大学・大学院理工学府・助教

研究者番号: 60589117

##### (2) 研究分担者

村尾 智 ( MURAO, Satoshi )

国立研究開発法人産業技術総合研究所・地圏環境資源研究部門・上級主任研究員

研究者番号: 10358145