

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626
研究種目：基盤研究(A) (一般)
研究期間：2014～2016
課題番号：26249108
研究課題名(和文) ナノNMRセンシングを可能とする高機能ダイヤモンド合成

研究課題名(英文) Diamond growth for nanoscale NMR sensing

研究代表者

渡邊 幸志 (watanabe, hideyuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・電子光技術研究部門・主任研究員

研究者番号：50392684

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 30,600,000円

研究成果の概要(和文)： ナノNMRセンシングを可能とする高機能ダイヤモンド合成法の開発に向け、従来のマグネトロン方式に代えて、マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド薄膜合成でほとんど試されていない高純度マイクロ波(ソリッドステート方式)に着目したホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜合成を研究した。

薄膜合成の系統的实验により、従来のマグネトロン方式では達成できなかった結晶欠陥の抑制と高品質な極浅NVペア形成を実証するとともに、ソリッドステート方式のCVD法の特徴を明確化した。

研究成果の概要(英文)： We have been working on the development of an advanced method for growing diamond thin films, which may enable the implementation of nano NMR sensing. We have explored a method to grow homoepitaxial diamond thin films by focusing on a high purity microwave source (solid state type). The solid state microwave source has almost never been used in the diamond thin film synthesis using the microwave plasma CVD process. The magnetron power source is commonly used one currently.

We have demonstrated, through our systematic experiments on thin film synthesis, that our new method employing a high purity microwave source enables the suppression of crystal defects and the formation of extremely shallow NV centers, which have not been achieved when using the conventional magnetron source. Also we have clarified the features of the CVD process used with the solid state source.

研究分野：物質工学

キーワード：センサー
ステート 光機能材料 ダイヤモンド マイクロ波プラズマ NMR ホモエピタキシャル成長 ソリッド

1. 研究開始当初の背景

申請者等は、2013年に、室温で動作可能なセンサー・試料間距離 5nm で検出感度 $4\text{nT}/\text{Hz}^{1/2}$ の超微小・超高感度の磁気センサーの開発に成功した(Nano Lett.13、4733 (2013))。本センサーは、従来の磁気検出原理とは異なる方式による、「量子センシング」技術を応用したもので、高品質なダイヤモンド単結晶薄膜中に量子磁気センサーのリソースとなる窒素-空孔(NV)ペア構造の作製技術をターゲットにした系統的な研究を積み重ねてきた次世代型の磁気センサーである。これは、2012年にダイヤモンドの構成元素である同位体炭素(C)原子を ^{12}C 濃縮したダイヤモンドの気相合成(CVD)中に窒素添加を試み、意図的に窒素添加させたCVDダイヤモンドで実現させたセンサー・試料間距離 100nm、磁気検出感度 $4.3\text{nT}/\text{Hz}^{1/2}$ の超高感度同位体ダイヤモンド量子磁気センサーの開発(Nano Lett.12、2083 (2012))がベースとなっている。

2. 研究の目的

ダイヤモンド量子磁気センサーは、次世代の高度医療診断を支える、単一分子イメージング NMR 検出器のプロープとして開発が進む、SQUID 素子、MEMS 素子、Hall 素子を上回る、検出感度と検出空間分解能を両立する超微小高感度磁気プロープを作製できる。特に、室温で操作可能な NMR プロープを唯一作製可能である。これまでの先導研究により、世界トップとなる検出感度 4nT、空間分解能 5nm (Nano Lett.13、4733 (2013))の磁気検出に成功し、確実に優位性が見通せる状態になってきた。最終ゴールとなる単一分子の原子一つ一つを検出するためには、現在の検出感度を維持しつつ、空間分解能を 1/5 にする必要がある。しかし、難易度は、これまでの線形的アプローチとは異なり、指数関数的に増大してゆく。本提案では、新しい原理と高機能材料(同位体ダイヤモンド)により、単一分子 NMR 検出器の技術シーズを開発するものである。

3. 研究の方法

現在ダイヤモンドの合成は、 CH_4 (メタン)と H_2 (水素)の混合原料ガスを 2.45GHz の周波数エネルギーにより分解し、炭素原子による成長と水素原子によるエッチング作用のバランスによって実現している。このとき、成長因子として CH_3 ラジカルが知られているが、実際は、 CH_3 ラジカル以外にも多くのラジカルが発生している。極浅表面近傍に窒素を効率よく導入させ、NV ペアを形成するためには、ラジカルの発生をより繊細に理解し制御した合成に着目する必要がある。具体的には、これまでの経験をヒントとして、マイクロ波の 2.45GHz に数十 MHz 程のスプリアス(本来必要の無い周波数成分)があることに着目する。ダイヤモンドが化学反応で形

成されることから重要なパラメータである。ここではダイヤモンド合成としては過去に例の無いナローバンドスプリアスマイクロ波を提案しナローバンドのマイクロ波周波数に関する条件探索を行う。そのために本研究では、繊細なダイヤモンドの成長と極浅表面へのドーピング・NV ペア形成効率を検討するために、ダイヤモンド合成に必要な高いマイクロ波パワーを兼ね備え、周波数チューニング可能な、ナローバンドスプリアスマイクロ波発生源(ソリッドステートマイクロ波発生源)を開発する。このアプローチはダイヤモンド合成では例が無なく、新しいコンセプトの導入による NV ペア形成のためのダイヤモンド合成パラメータ開発へと発展させる。

4. 研究成果

(1)ソリッドステートマイクロ波源システムの基本設計

現行装置で主流なマグネトロン方式で見られるマイクロ波パワースペクトルの周波数広がりや周波数変動を排除するため、高出力高純度でマイクロ波を発生し供給することができるマイクロ波プラズマ発生用増幅器、および本増幅器からの出力を効率よくチャンバーへ伝送するための、立体回路素子の設計・試作を行った。これにより、従来装置(マグネトロン方式)では不可能であった、50W から 1500W のマイクロ波出力において発振周波数の出力依存性 = ゼロ、SSB 位相雑音性能 = $-85\text{dB}/\text{Hz}$ 以下、低スプリアス(-60dBc 以下)、高周波数安定性(マグネトロン方式は、 $\pm 5\text{MHz}$ 程度の変動を観測)を持つ狭帯域のマイクロ波によるプラズマ発生およびダイヤモンド成長条件を実現した。図1は、マグネトロン方式とソリッドステート方式による 2.45 GHz、750 W の発振スペクトルの比較を示す。ここでは比較のために、マグネトロン方式からのピーク位置を規格化した。

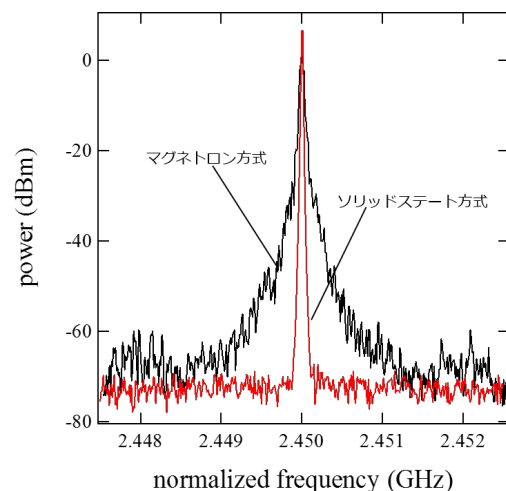


図1 マイクロ波発振スペクトルの比較 (750W)

(2)ソリッドステートマイクロ波源を通じたダイヤモンド薄膜合成

図 1(a)は、メタン濃度と成長速度、(b)は気相中の窒素(¹⁵N)濃度 (1.5%, 3%, 6%) に対する薄膜中の ¹⁵N 濃度を評価した SIMS 深さプロファイルを示す。ダイヤモンド成長速度と ¹⁵N の取り込みを評価した。従来方式と同様にダイヤモンドの堆積が確認され、窒素ドーピングではガス中の N(窒素)/C(炭素)比に対してダイヤモンド薄膜中の N 濃度が比例することを確認した。これにより、センサー

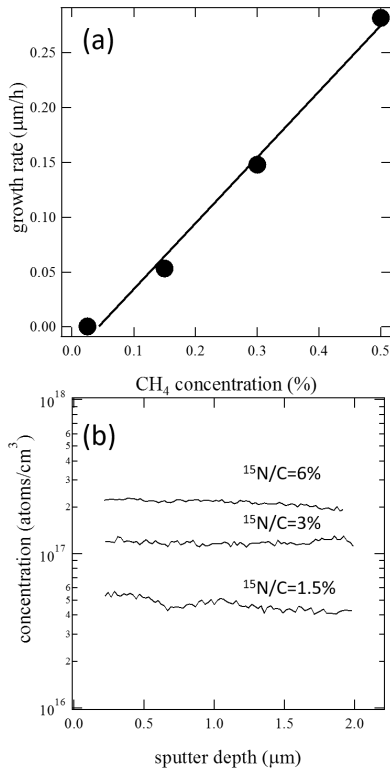


図2(a)メタン濃度と成長速度、(b)気相中の窒素(¹⁵N)濃度 (1.5%, 3%, 6%) に対する薄膜中の¹⁵N濃度

作製に必要な、薄膜成長速度と薄膜中の窒素取り込み条件の確認ができた。

(3)窒素ドーピングダイヤモンド薄膜合成の高度化

図 3 は、マグネトロン方式とソリッドステート方式を使い、CH₄/H₂=0.5%, N/C=3%、マイクロ波パワー750W で合成したダイヤモンド薄膜からの CL スペクトルを示す。CL 測定は、電子ビーム加速電圧 13 kV、電子ビーム電流 100 nA、試料温度 80K で行った。マグネトロン方式で合成したダイヤモンド薄膜は、相対的に強い発光強度のエキシトン、NV₀ 中心に対応したピークに加え、窒素関連欠陥と帰属することができる多数の微細スペクトル構造が観測された。一方、ソリッドステート方式では、単純なマイクロ波源の変更のみで、発光ピークの相対的強度変化に加え、発光センターの種類にも変化が見られた(図中矢印の微細構造が検出限界)。この結果は、

マイクロ波源、つまりマイクロ波の位相雑音やスプリアスによる不要波が、結晶性に加えドーパント原子の取込みやそれによる電子状態の形成に影響を与えていることを示唆する。

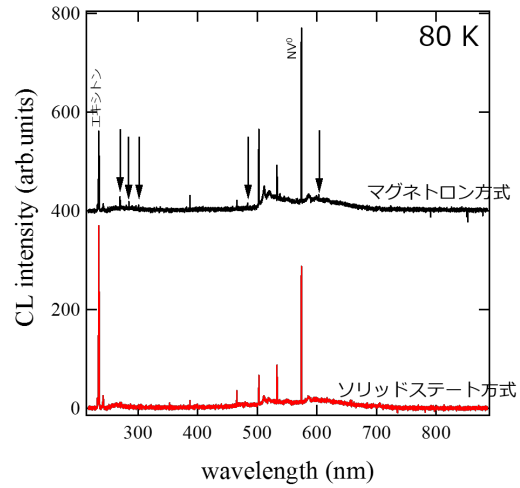


図3 窒素ドーピングダイヤモンド薄膜からのカソードルミネッセンス

(4)NV 電子スピン特性の向上

ソリッドステート方式は、位相雑音とスプリアスが抑制され優れた周波数安定性を持つ高純度なマイクロ波発生が特徴である。これにより、不要なラジカル発生が抑制され、ダイヤモンドの成長前駆体である CH₃ ラジカルと原子状水素 H、さらにはドーパントとなる窒素 N が効率よく供給され、NV センターの形成効率の増加も期待される。同時に相対的なドーピング量が減少することにより T₂ の外乱となる結晶内の不純物量が相対的に減少し、T₂ の延伸の可能性がでてきた。そこで実験で得られた薄膜成長速度から CVD 層 5nm (センサー・試料間距離) を成長させるために必要な成長時間を制御し、ダイヤモンド量子磁気センサーチップを試作した。フォトルミネッセンスマッピングより、基板としたバルクダイヤモンドではなく、CVD 層のみに NV センターが形成されていることを確認し、T₂ = 71μs、センサー面密度 3.2×10⁵ 個/cm² を得た。マイクロ波パルスシーケンスの変更による延伸効果実験によると、T₂ は 729μs となった。目標とした従来性能以上をクリアした。T₂ の目標を達成した薄膜は N/C=6% で合成されている。従来条件の半分程度の窒素ドーピング量で実現されており、期待通り、窒素ドーピング量を減らした効果として T₂ の延伸が現れていると考えられる。

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 5 件)

H.Watanabe, H. Umezawa, T. Ishikawa, K. Kaneko, S. Shikata, J.I-Hayase and K.M. Itoh,

“Formation of nitrogen-vacancy centers in homoepitaxial diamond thin films grown via microwave plasma-assisted chemical vapor deposition”, IEEE Transactions on nanotechnology 15, 614-618 (2016). 10.1109/TNANO.2016.2528678, 査読有

Samik Mukherjee, Hideyuki Watanabe, Dieter Isheim, David N. Seidman, and Oussama Moutanabbir, “Laser-Assisted Field Evaporation and Three-Dimensional Atom-by-Atom Mapping of Diamond Isotopic Homojunctions” Nano Lett. 16, 1335-1344 (2016). 10.1021/acs.nanolett.5b04728, 査読有

K. Sasaki, Y. Monnai, S. Saijo, R. Fujita, H. Watanabe, J. Ishi-Hayase, K. M. Itoh, and E. Abe, “Broadband, large-area microwave antenna for optically detected magnetic resonance of nitrogen-vacancy centers in diamond”, (1)

Review of Scientific Instruments 87, 053904 (2016). 10.1063/1.4952418, 査読有

Ed E. Kleinsasser, Matthew M. Stanfield, Jannel K. Q. Banks, Zhouyang Zhu, Wen-Di Li, Victor M. Acosta, Hideyuki Watanabe, Kohei M. Itoh, and Kai-Mei C. Fu, “High density nitrogen-vacancy sensing surface created via He⁺ ion implantation of 12C diamond”, Appl. Phys. Lett. 108, 202401 (2016). 10.1063/1.4949357, 査読有

Kohei M. Itoh, Hideyuki Watanabe, “Isotope engineering of silicon and diamond for quantum computing and sensing applications”, MRS Communications 4, 143-157 (2014). 10.1557/mrc.2014.32, 査読有

〔学会発表〕(計 23 件)

渡邊 幸志、櫻井 竜也、伊藤 公平、従来の開発技術の延長線上では越えられない超高感度分析装置の実現へ、新技術説明会, JST 東京本部別館 1F ホール、2017/03/16

渡邊 幸志、石川 豊史、伊藤 公平、ソソリッドステート方式マイクロ波源を用いたマイクロ波プラズマ CVD 法によるホモエピタキシャルダイヤモンド薄膜の合成、第 30 回ダイヤモンドシンポジウム, 東京大学 駒場リサーチキャンパス コンベンションホール、2016/11/16

渡邊 幸志、是常 隆、中島 信一、斎藤 晋、鹿田 真一、ダイヤモンド半導体バンドギャップエネルギーの同位体効果, 理研-産総研量子技術イノベーションコア Workshop, 理化学研究所(埼玉県)、2015/06/01

J. Ishi-Hayase, K. M. Itoh, H. Watanabe, “Control of position and orientation of nitrogen-vacancy centers in CVD-grown diamond thin film” 28th International Conference on Defects in Semiconductors, 2015/07/27, Shimane prefecture, Japan

K. M. Itoh, H. Watanabe, J. Ishi-Hayase, “Isotopically enriched 12C diamond CVD layers

for NanoMRI”, 5th annual NanoMRI Conference, 2015/07/27, ON, Canada

J. Ishi-Hayase, K. M. Itoh, H. Watanabe, “Engineered nitrogen-vacancy centers in diamond for quantum”, EMN meeting on vacuum electronics, 2015/11/23, Las Vegas, NV USA

渡邊 幸志、是常 隆、中島 信一、斎藤 晋、鹿田 真一、同位体組成制御によるダイヤモンドのバンドギャップチューニング, 第 28 回ダイヤモンドシンポジウム, 東京都、2014/11/19

K. Kaneko, T. Gomi, K. Fujisawa, H. Watanabe, H. Umezawa, S. Shikata, K.M. Itoh, J.I. Hayase, Simultaneous Control of Position, Density, Preferential Orientation of Nitrogen-Vacancy Centers in CVD-Grown Diamond Thin Film on Micropatterned Substrate, international conference on the physics of semiconductors (ICPS) 2014, Austin, Texas, USA, 2014/08/12

他 15 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: ダイヤモンドを合成する方法、マイクロ波発生装置及びプラズマ処理装置

発明者: 渡邊 幸志、佐藤 和行、永塚 賢治、木山 信道、伊藤 公平

権利者: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所、日本高周波株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2016-221524

出願年月日: 2016 年 11 月 14 日

国内外の別: 国内

○取得状況(計 1 件)

名称: ダイヤモンド NV 光学中心を有するダイヤモンド単結晶

発明者: 渡邊 幸志、鹿田 真一、梅沢 仁、石川 豊史、伊藤 公平、富澤 周平、大橋 康平、早瀬 潤子

権利者: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 6037387

取得年月日: 2016 年 11 月 11 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

受賞等

Kento Sasaki, Yasuaki Monnai, Soya Saijo, Ryushiro Fujita, Hideyuki Watanabe, Junko Ishi-Hayase, Kohei M. Itoh, and Eisuke Abe, CST YEP AWARD, 2017/03/07

6 . 研究組織

(1)研究代表者 渡邊 幸志 (WTANABE
HIDEYUKI)

国立研究開発法人 産業技術総合研究
所・電子光技術研究部門・主任研究員
研究者番号：50392684

(2)研究分担者 伊藤 公平 (Itoh Kohei)

慶應義塾大学・理工学部・教授
研究者番号：30276414