

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05363

研究課題名（和文）IV族元素を用いたダイヤモンド発光センターの作製および応用に関する研究

研究課題名（英文）Fabrication and Application of Color Center of Diamond Using Group IV Element

研究代表者

中尾 基 (Nakao, Motoi)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70336816

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ダイヤモンド構造中に形成されるSiV（シリコン・空孔）カラーセンターは、738nmのフォトルミネッセンス発光波長を持ち、これは生体の窓と呼ばれる波長域に位置するため、バイオマーカーへの応用が期待されている。本研究では、バイオマーカー等に適用できるカラーセンター含有のダイヤモンドナノ粒子形成を目的として、多結晶ダイヤモンド薄膜の形成条件の整理、カラーセンターが発現するプロセスの開拓、ダイヤモンド薄膜の剥離・粉砕によるナノ粒子化、さらにはカラーセンター発現の制御性・再現性の向上について研究を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究でえられたシリコン・空孔カラーセンター含有のダイヤモンドナノ粒子は、炭素由来であるため生体適合性が高く、化学的にも安定であるため、様々なバイオマーカーの材料に適していると考えられる。特に本研究では、ダイヤモンド中の不純物導入（気相導入）と空孔導入（ヘリウムイオン注入）を独立に実施することで、非常に効果的にカラーセンターを発現させることができた。この技術は他の材料創製にも適用できる可能性がある。また、熱フィラメント化学気相成長法によるダイヤモンド膜は比較的簡便な装置であり、大口径化も可能であるため、今後の生産性を考慮した際も有力な手法であると判断している。

研究成果の概要（英文）：Diamond nanoparticles with SiV (Silicon-Vacancy) color centers are expected to be applicable to various biomarkers, due to luminescence of the wavelength of 738 nm, which is within the near-infrared window defining the range of wavelengths from 650 to 1350 nm. In this study, we have realized the fabrication of polycrystalline diamond films using conventional hot filament chemical vapor deposition, process development to extract luminescence characteristics for color center of diamond using independent vacancy production in diamond film by helium ion implantation, formation of diamond nanoparticles using peel-off of diamond films from substrates followed by comminution from diamond film, and improvement of luminescence characteristics of color center using tetramethylsilane gas for doping Si.

研究分野：半導体

キーワード：ダイヤモンド カラーセンター 発光 バイオマーカー 空孔 イオン注入

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドの発光センターは、化学的安定性とともにもその蛍光体が分解、褪色、明滅を示さないために、生体イメージングのプロープとして期待されている。一方、発光センター内で励起される電子のスピン情報を外部より計測できることにより、ODMR (Optically Detected Magnetic Resonance; 光検出磁気共鳴法) や、量子コンピュータ、量子通信、量子センサ等の量子技術での量子ビットとして期待されている。これまで、ダイヤモンド中の窒素-空孔 (NV) センターが盛んに研究されてきたが、そのスピンコヒーレンス時間 (T_2) が短いことや、ゼロフォノン線 (ZPL: Zero Phonon Line) の発光強度が発光全体に対して約 4% と小さいなどの課題も少なくない。NV センターの欠点を克服する発光センターとして最初に研究されたのは SiV センター (格子間の Si 原子が両側の空孔に挟まれている) であり、発光の約 70% が 738nm に位置する ZPL ピークに集中するためにどのような応用方法においても有利となる。生体イメージング用のプロープとしては生体の窓と言われる励起光を体外から照射して蛍光も体外で計測できる波長領域にあり、また自家蛍光等のノイズ成分に対して信号強度の比を大きくとることが可能である理想的な素材である。しかし ODMR、量子ビットの応用を考えると、蛍光寿命は短くなるものの (約 1ns) スピンコヒーレント時間は期待されたほどは長くはならず、なによりも蛍光量子収率が小さいものしか現状得られていない。そこでこれに代わるものとして我々は独自に同じ IV 族元素である Ge を用いて GeV センターを開発してきた。加えて世界では SnV や PbV センターの研究も始まっている。これらの発光センターは SiV センターと同様の ZPL ピークにその発光の大半が集中した発光波長分布を示す。量子ビットへの応用において重要なスピンコヒーレント時間は基底状態分裂幅の関数に関係した値であり、この幅が大きいほどスピンコヒーレント時間が長くなること、原子番号が大きいほど基底状態分裂幅が大きくなることが知られており、今後これらの発光センターの研究がすすめられていくものと思われる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、これら IV 族元素と空孔からなる発光センターを効率よく高濃度、高収率で生成する手法を開発することにある。その要点は、不純物原子の導入と空孔の導入は独立した工程によりそれぞれ最適な条件でおこなうことにある。不純物の導入と空孔の導入がお互いに独立することなく、また重元素であるゆえに空孔の生成が局所的に高密度となりアニールにより修復不可能な欠陥が生じると考えられる Si、Ge、Sn、Pb 等不純物元素のイオン注入は避ける。不純物の導入は基板からの拡散、原料ガスへの混合等いくつかの手法が知られている。空孔の導入は、高エネルギー (MeV 程度かそれ以上) の軽イオン、あるいは原子線の照射により発生する空孔がお互いに独立した位置にあり、空孔同士の相互作用が発生する可能性の少ない条件を選択する。このような生成手法のアプローチはイオン注入によりダイヤモンド中に生じる欠陥に関する独自の実験結果による考察から得られたもので、世の中ではまだ行われてはならず、オリジナルな手法である。この手法により初めてこれらの発光センターを高濃度で含有する、あるいは任意の分布で分散したダイヤモンド試料が実現でき、SiV センター含有ナノダイヤモンドによる生体イメージング用試薬の開発、SiV センター、GeV センター含有ダイヤモンドによる磁気センサー、温度センサーの開発、GeV センター、SnV センター、PbV センターの含有ダイヤモンドによる量子ビットの開発等に発展させることができる。本研究では IV 族元素、Si、Ge、Sn、Pb を用いたダイヤモンド発光センターの作製技術を確立し、それらの生体イメージングおよび量子技術の基材としての特性を解析・評価する。

3. 研究の方法

本研究では、まずダイヤモンド膜成長のための基板材料としてとして、Si (100) 単結晶基板、Ta 多結晶基板および W 多結晶基板を用いた。次に、基板の超音波洗浄後に、出発材料としてダイヤモンド種結晶 (ナノ粒子) を基板上に塗布し、HFCVD 法 (熱フィラメント化学気相成長法) を用いて、ダイヤモンド多結晶膜を成長させた。また製膜したダイヤモンド構造中に He イオン注入による空孔導入、真空アニール、大気アニール等も行った。なお、ダイヤモンド膜中への不純物は、基板自体からの導入、製膜中の固体源からの導入、および製膜中の気体源からの導入によって行った。形成されたダイヤモンド薄膜サンプルは、ラマン分光法、およびフォトルミネッセンス法にて測定し、ダイヤモンド膜質の定性・定量評価、およびカラーセンター導入の定性・定量評価を実施した。ダイヤモンド形成基板からのナノ粒子作製は、基板材料からのダイヤモンド膜剥離後、ジメチルスルホキシド中のジルコニアによる超音波処理にて行った。

4. 研究成果

(1) ダイヤモンドカラーセンター強度の製膜基板温度依存性

ダイヤモンド薄膜、およびカラーセンター形成に大きく影響するダイヤモンド成長時の製膜温度に関して、新たに基板ヒーターを導入した。製膜温度を 500 から 900 まで変化させた際の、SiV (シリコン) カラーセンター強度、および W_5 (タングステン) カラーセンター強度の变

化を図1、および図2に示す。

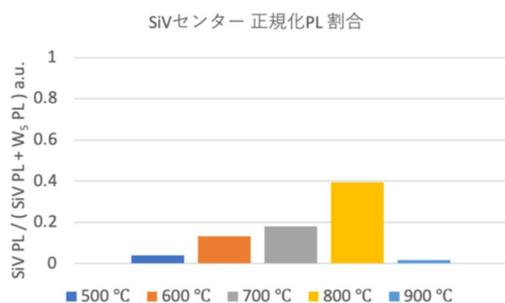


図1. SiV センター強度の基板温度依存性

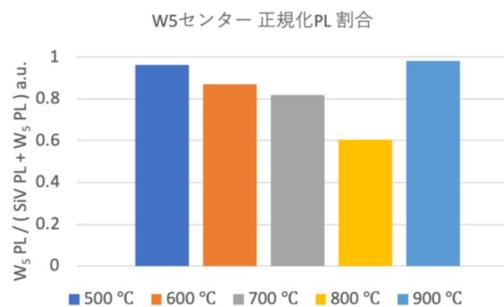
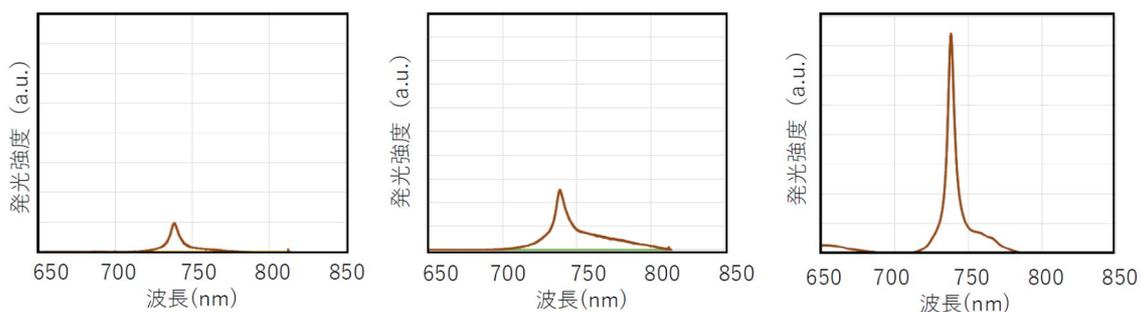


図2. W₅ センター強度の基板温度依存性

図1および図2より、SiV センターおよびW₅ センターが高強度で現れる基板温度はそれぞれ異なっている。この結果はターゲットとするカラーセンターに対して、適切な製膜温度を選ぶ必要があることが示唆される。なお各カラーセンターのPL強度変化の基板温度による違いは、それぞれの構造の形成しやすさの違いによるものと考えられる。具体的には、ダイヤモンド結晶中に熱が加えられた時、ダイヤモンド内に存在する空孔移動が大きく影響する。ダイヤモンドカラーセンターの形成は、不純物と空孔との結合で成り立つため、カラーセンター形成における空孔の役割は非常に大きいと考えられ、そのため、空孔形成とアニールの関係について様々なカラーセンターについて次に調査した。

(2) He イオン注入による空孔の独立形成、およびアニール処理

一般的に考えられるダイヤモンドへのカラーセンター形成方法として、ターゲットとする不純物元素イオンをダイヤモンドに注入し、空孔形成と不純物元素注入とを同時に実現する方法がある。しかしながら、不純物元素イオン注入においては、ダイヤモンド内で注入されたイオンが結晶構造内の炭素原子を著しい濃度で弾き飛ばす。この結果、空孔形成と不純物元素注入とを同時に実現することができるが、特に、不純物が多く停止する(存在する)深さ方向領域において、多くの炭素原子を弾き飛ばし過ぎるため、ダイヤモンド構造に大きな影響を与え、大きな破損を生むこととなる。このような特性から、ダイヤモンド構造の破損を修復し、更にカラーセンターを作製するためには、不純物元素イオン注入後に高温高压での処理が必要となる。そのため、本研究では、不純物導入と空孔形成を独立に実施する手法を検討した。この方法を実現するために、熱フィラメント CVD 法を用いて、ターゲット不純物を含むダイヤモンド薄膜を作製し、その後 He イオン注入を実施した。なお、空孔の導入量および導入深さは、イオン注入シミュレーションを行い、注入条件として、He⁺エネルギー：2 MeV、He⁺照射量：1.0E¹⁵ /cm²、照射電荷：4.5E⁻⁵ C、イオンビーム電流値：250 nA、照射時間：450 s、で行った。



(a) ダイヤモンド膜形成後 (b) He イオン注入後 (c) 真空アニール後

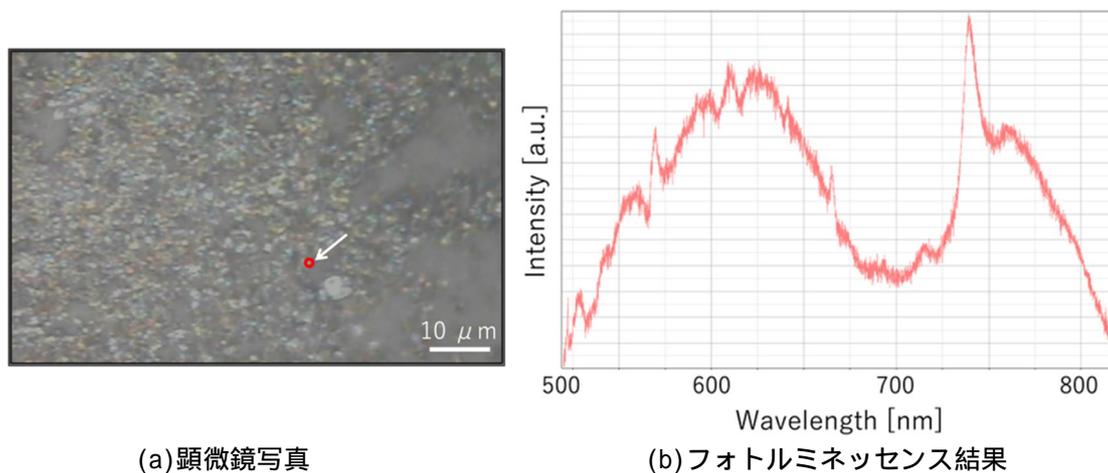
図3 ダイヤモンドカラーセンターのフォトルミネッセンススペクトル

図3に(a)シリコン不純物含有ダイヤモンド、(b)イオン注入後、(c)真空アニール後のSiV カラーセンターのフォトルミネッセンススペクトルを示す。ダイヤモンド成長後に観察されたSiV カラーセンターがHe イオン注入後、さらには真空アニール後に増大していることが見て取れる。また、イオン注入後、および真空アニール後のスペクトルに760nm近傍にGRピーク(ダイヤモンドの炭素原子欠陥)が現れており、空孔形成を認識することができる。この結果は、ターゲットとなる不純物を含む、ダイヤモンド薄膜へのHe イオン注入により、空孔を独立に形成するこ

とに成功し、かつ真空アニールにより不純物元素との結合により、カラーセンター増強に成功したことを示している。また同様の現象は、GeV カラーセンター、および PbV カラーセンターでも確認できており、特に Pb カラーセンターにおいては、成膜後およびイオン注入後に確認できなかった PbV センターが明確に確認できた。この結果により、当該 He イオン注入による空孔導入技術により、超高温高压のアニールが必要で非常に作製が困難として知られている PbV カラーセンターの形成を実現することできたと思われる。

(3) ダイヤモンドのナノ粒子化および発光特性

カラーセンター含有ダイヤモンドのキラーアプリケーションの一つと考えられるバイオマーカーへの応用を検討する際、形成されたダイヤモンド膜をナノ粒子化する必要がある。そのため、製膜基板からのダイヤモンド薄膜の剥離、および剥離ダイヤモンド薄膜の粉碎の技術確立しなければならない。まず第一に、シリコン基板上へのダイヤモンド膜成長では、シリコン基板とダイヤモンド膜の強固な結合のため剥離が困難であり、他の基板材料を見つける必要があり、高融点の基板材料として、Ta 基板および W 基板を候補として製膜実験を行った。結果、Ta 基板を用いたダイヤモンド薄膜の剥離性および膜特性が優れていた。Ta 基板上へのダイヤモンド薄膜成長後、ダイヤモンド膜を基板より剥離し、その剥離ダイヤモンド膜をジメチルスルホキシド中のジルコニアによる超音波処理にて粉碎処理したのちの顕微鏡写真を図 4(a)に、フォトルミネッセンス結果を図 4(b)に示す。この結果より、数十 nm 程度のナノダイヤモンド粒子からも SiV カラーセンター (738nm) の発光が明確に確認されており、ナノ粒子化された状態でもダイヤモンドカラーセンターが有効に機能し、バイオマーカーへの応用ができることが示された。



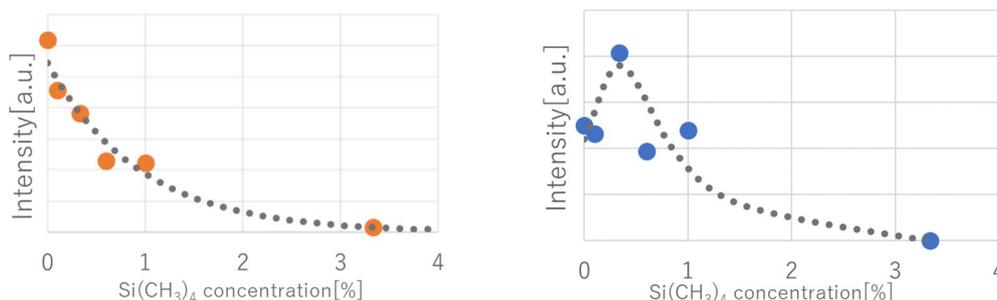
(a) 顕微鏡写真

(b) フォトルミネッセンス結果

図 4 ダイヤモンドナノ粒子

(4) ダイヤモンドへのターゲット不純物のガスソース導入

ダイヤモンド薄膜へのカラーセンター導入において、基板からの導入、もしくは固体源からの導入を用いる場合、制御性および再現性良く実施することは困難である。そのため、本研究では気体源からのダイヤモンド膜への導入を試みた。しかしながら一般的に Si を導入するために行うシランガスは危険性が非常に高いため、本研究ではメチルシランガス、具体的にはテトラメチルシラン ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) を 1% 含有する水素ガス(以下 TMS ガス)を用いて、ダイヤモンド薄膜の成長中の Si 不純物導入、SiV センターの形成を試みた。製膜条件として、TMS ガスは 0 ~ 42sccm にすることで、メタンガス流量に対して 0 ~ 14% まで添加した。



(a) ダイヤモンドラマンスペクトル強度

(b) SiV カラーセンターPL スペクトル強度

図 5 ダイヤモンドナノ粒子

図 5(a)および(b)に TMS ガスを変化させたときのダイヤモンドラマンスペクトル強度、および SiV からセンター PL スペクトル強度の変化を示す。図 5(a)より、TMS ガスを増加させることで、ダイヤモンドラマンスペクトル強度は単調に減少していることが示されている。これはダイヤモンド膜中に SiV カラーセンターが形成されるために、ダイヤモンド膜中にひずみが発生し、ラマンピーク強度が減少したものと考えられる。一方、図 5(b)より、SiV カラーセンター形成量はテトラメチルシランガス濃度 0~0.5%未満の間は増加し、それ以上になると減少することが見て取れる。テトラメチルシラン濃度増加によって SiV ピークが減少する理由として、カラーセンターの濃度消光が考えられる。ダイヤモンド中のカラーセンターの近辺に他のセンターが存在することによって、ひずみによる相互作用が起き、所望の発光特性が得られなくなる現象が報告されている。ダイヤモンド膜中の SiV センターが低密度であれば、SiV センター同士の距離は十分確保されているため、相互作用は起こらず、SiV センターに固有のフォトルミネッセンス発光を示す。一方で高密度の場合は、SiV センター同士の距離が確保されていないために、ひずみの相互作用によって固有の PL 発光が起こらなくなる。これが、SiV センターの密度増加による消光現象であると考えられる。

本研究においては、ダイヤモンド薄膜中へのカラーセンター導入を試み、アプリケーションを視野に入れたナノ粒子化までを実施した。カラーセンター形成に必須である空孔導入を、He イオン注入技術により独立事象として実施することで、様々なカラーセンターの導入に成功した。また、特にカラーセンターで最も発光強度は強くバイオマーカーへの応用が期待される SiV カラーセンターに対して、基板からの膜剥離および膜粉砕によるナノ粒子化技術、さらにはカラーセンター導入の制御性・再現性を向上させる不純物のガス導入技術を確立した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 馬場涼太、小柳大輔、西川正浩、長町信治、中尾基
2. 発表標題 ダイヤモンド薄膜中のTa由来のカラーセンター導入
3. 学会等名 産業応用工学会全国大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢北一馬、原憲吾、西川正浩、長町信治、中尾基
2. 発表標題 タングステンカラーセンターを有するダイヤモンド薄膜の形成と評価
3. 学会等名 産業応用工学会全国大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	犬伏 俊郎 (Toshiro Inubushi) (20213142)	立命館大学・総合科学技術研究機構・教授 (34315)	
研究分担者	小松 直樹 (Naoki Komatsu) (30253008)	京都大学・人間・環境学研究所・教授 (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	長町 信治 (Shinji Nagamachi) (80447002)	滋賀医科大学・神経難病研究センター・客員教授 (14202)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関