



NV センサ用ダイヤモンド素子とその応用の可能性

Synthetic Diamond for Nitrogen Vacancy Sensor and Its Applicability

左 亦康*
Yikang Zuo

林 司
Tsukasa Hayashi

出口 洋成
Hiroshige Deguchi

中西 裕美
Hiromi Nakanishi

西林 良樹
Yoshiki Nishibayashi

辰巳 夏生
Natsuo Tatsumi

寺本 三記
Minoru Teramoto

小林 豊
Yutaka Kobayashi

合成ダイヤモンドは天然ダイヤモンドと比べ、不純物や結晶欠陥が少ないことから、幅広い工業用途で利用されている。また異元素を添加（ドーピング）することで電気・磁気的特性も付与できるため、センシングや計測等様々な分野での応用が期待されている。当社は独自の超高圧合成技術を通して、世界最高レベルの高純度・低欠陥ダイヤモンドを製作し、更に日新電機(株)にて電子線照射やイオン注入処理を行い、高感度のNVセンサの製作に成功した。今回、高品質ダイヤモンドの合成方法、更にそれを利用したNVセンサと、その応用可能性について紹介する。

Synthetic diamonds have been widely used in industrial applications due to their high purity and low crystal defects compared to natural diamonds. It is also possible to endow specific electrical and magnetic properties by doping with different types of elements, and they are expected to be applied in various fields such as sensing and measurement. We have succeeded in producing a diamond with the world's highest level of purity and lowest level of defects by using our unique high-pressure and high-temperature method. Furthermore, we have created a highly sensitive sensor with the nitrogen vacancy (NV⁻) center by electron beam processing and ion implantation in cooperation with Nissin Electric Co., Ltd. This paper introduces the high quality diamond synthesized for the NV sensor and its applicability.

キーワード：ダイヤモンド、電子線照射、イオン注入、NV⁻センター、センシング

1. 緒 言

ダイヤモンドは宝飾用途だけでなく、重工業製品から半導体などの先端工業製品まで多くの技術を支える基盤となる物質として知られている。

当社は1970年代から合成単結晶ダイヤモンド（スミクリスタル）の研究をスタートし、世界で初めて量産に成功した（写真1）。スミクリスタルは高硬度、高熱伝導率を有し、更に均質な条件で結晶成長されているため、結晶欠陥や歪が少ない。このような優れた特性を活かし、砥石、ド

レスサー、線引きダイス等の耐摩耗製品から、バイト、ドリル、エンドミル、スローアウェイチップ等の切削工具製品まで幅広く利用されている⁽¹⁾。また、1995年に高純度化した無色透明なスミクリスタルタイプIIの開発にも成功し、各種光学部品や耐圧窓の素材として発売を開始した。

近年、超高感度センサや量子情報素子分野で、単一元素により構成されるダイヤモンド（C）が注目されている。ダイヤモンドを利用したNVセンサは室温でも超高感度を実現できることから、脳磁・心磁計測や車載センサへの応用が期待され、細胞・生体センサ、原子レベルの微細磁気構造センサなども適用検討されている。また、優れた量子制御性という特性を利用することで、将来的に量子コンピュータ^{*1}や量子中継器^{*2}等への応用も期待されている。本稿では日新電機(株)と共同開発しているダイヤモンドNVセンサについて報告する。



写真1 合成単結晶ダイヤモンド

2. NVセンサとその必要特性

NVセンサと呼ばれている超高感度センサは、ダイヤモンド中、図1に示すようにNV⁻センターと呼ばれるペアを利用しているため、室温でも動作可能である。このNV⁻セ

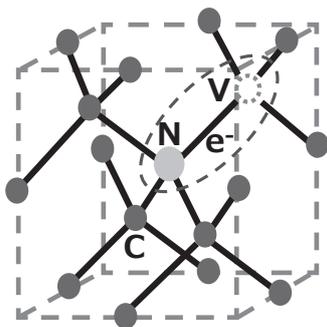


図1 ダイヤモンドの結晶構造とNV⁻センター

ンターはダイヤモンドの合成中に窒素 (N) を微量に添加して、電子線照射^{*3}やイオン注入^{*4}を用いて、空孔 (V) を作り出し、アニール処理を行って、形成する。

このNV⁻センターは1個の電子を捕獲して負 (-) に帯電しており、スピン三重項と呼ばれる磁場・電場・温度を感じ取る状態を形成する。一般的にESR (電子スピン共鳴法) などの他の手法では検出に多数のスピンを必要とするのに対し、NV⁻センターは単一スピンでも光で敏感に状態検出することが可能である。更にダイヤモンドは原子間結合力が強く、スピンが擾乱を受けにくいいため、室温でも高感度測定が可能という特徴を持つ。これらのことから、非常に簡便に利用できる高感度センサや量子コンピュータ応用などに期待されている。

センサ感度は下記の式で表しており、C: コントラスト、 η : センサ感度、 n_{NV} : NV⁻センターの数、 T_2 : スピンコヒーレンス時間である⁽²⁾。

$$\eta \propto \frac{1}{C\sqrt{n_{NV} \cdot T_2}} \dots\dots\dots (1)$$

η が小さい程、センサ感度が高くなるので、高感度のセンサを作るのに、 n_{NV} を多くする、或いは T_2 を長くすることが必要である。しかし前者の場合、 n_{NV} を大きくすると、NV⁻センター中にある窒素由来の核スピンや、異種元素の混入、及び結晶欠陥の影響で T_2 が短くなる。このトレードオフ関係の最適化と共に、現在 T_2 を長くする方法が材料・プロセスを通して行われている⁽³⁾。この T_2 の長さは、ダイヤモンドの物性に深く関係していることから、我々はダイヤモンド結晶内の不純物や結晶欠陥を可能なかぎり低減し、それらのスピン由来のノイズ低減により T_2 を伸ばすことが有効と考えている。

3. NVセンサ用ダイヤモンドの合成方法

ダイヤモンドの合成方法は大きくHPHT (高压高温合成) 法^{*5}とCVD (気相合成) 法^{*6}に分けられている。

NVセンサの高感度化を実現するために、完全結晶に近い

高純度、低欠陥といった高品質のダイヤモンドが必要である。CVD法でダイヤモンドを合成する際には、単結晶ダイヤモンドを種基板とするホモエピタキシャル成長が一般的であるが、成長時に基板界面から転位等の格子欠陥が生じやすく、 T_2 が短くなるという問題があった。更に現状は小さな基板しか得られないことや、後述の転位や結晶欠陥の少ない種基板を入手することが極めて困難であり、高品質なダイヤモンドの合成は困難であった。それに対しHPHT法は、ダイヤモンドの安定領域である超高压と超高温で合成しているため、高純度、低欠陥のダイヤモンドが得られやすい。そこで我々はHPHT法でNVセンサ用ダイヤモンドの合成を行った。

3-1 高純度化技術

NVセンサ感度向上のためには、窒素量の制御、及び異種元素の排除による高純度化が必要となる。HPHT法により合成したダイヤモンドは通常、10~200 ppmの窒素を孤立置換型として含んでおり、Ib型と呼ばれている(写真2)。NV⁻センターは微小磁場の影響を受けやすいため、スピンを持つ窒素不純物の制御が課題であった。我々はチタンを窒素ゲッターとして添加し、窒素を数ppmレベルで制御できる技術を開発した⁽⁴⁾。また、窒素以外にホウ素 (B) やニッケル (Ni) 等の異種元素も結晶中に混入しやすく、これらを守るために原材料の高純度化も行った。このように得られた高純度なダイヤモンドは、NVセンサでの応用に大きな期待が寄せられている。

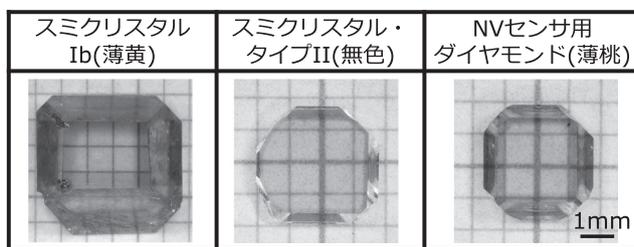


写真2 各種合成単結晶ダイヤモンド

3-2 低欠陥化技術

HPHT法で合成したダイヤモンドは結晶性に優れており、結晶間のバラツキも極めて小さい。しかしX線トポグラフで結晶の欠陥を詳細に観察すると、写真3に示すように放射線状に延びる針状の転位欠陥が見られる⁽⁴⁾。

このような欠陥は、HPHT法により合成したほとんどのダイヤモンドに存在し、NVセンサの感度に悪影響を与えてしまう (T_2 が短くなる)。そこで、当社独自の結晶成長技術を導入し、写真4に示すように転位欠陥のほとんど見られないダイヤモンドの合成に成功した⁽⁵⁾。

このダイヤモンドの中央部に直径5 mmの広範囲にわ

たって欠陥がない領域が得られている。こうして合成した結晶は、現在入手できるダイヤモンドの中で最も完全結晶に近い物であり、既に国内外の研究機関に供試している。更に本章冒頭で紹介したCVD法では、同ダイヤモンドを種基板として使用する場合、低欠陥、大型なダイヤモンド合成が可能である。

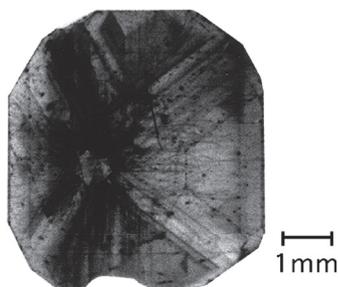


写真3 ダイヤモンドの透過X線トポグラフ

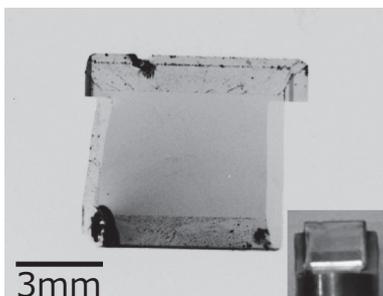


写真4 低欠陥ダイヤモンドの透過X線トポグラフ

4. NVセンサ製作技術

完全結晶に迫る低欠陥化技術の開発と、窒素濃度を数ppmレベルで制御できる高純度化技術・窒素濃度制御技術の開発により、NVセンサ用ダイヤモンドの提供が可能になったことから、日新電機(株)並びにグループ会社とNVセンサ製作技術・応用技術の検討を行った。

NVセンサは、1) 高純度ダイヤモンドに窒素イオンを注入して作製する方法、2) あらかじめ窒素が入っているダイヤモンドに電子線を照射して作製する方法、3) CVD法を用いてダイヤモンド合成中に窒素を添加して作製する方法等がある。イオン注入もしくは電子線照射の手法では、イオン注入や電子線照射後に600℃以上の高温アニールを行うことによりNV⁻センターを形成する。イオン注入や電子線照射の際に生成した空孔は、600℃以上の高温でダイヤモンド結晶中を移動し窒素と結合することでNV⁻センターが生成される。

イオン注入では、加速エネルギーを制御することで窒素の濃度の深さ方向制御が可能になること、マスクを利用す

ることで2次的にNV⁻センターの配列デザインが可能となり、更に高度な利活用が検討されている。

CVD法では(111)ダイヤモンド基板上に100%に近い確率でN-V軸を表面に垂直な方向に揃えることができる事例が報告されている⁽⁶⁾。

4-1 イオン注入

日新イオン機器(株)では、クリーンルーム(クラス1)内に300mmウェハ対応の中電流イオン注入装置にて、各種イオン種の注入、さらにクラスタ・分子イオン種での注入、及び基板加熱しながらの注入も可能であり、受託もしている(表1)。イオン注入法では、置換型窒素以外の窒素も生成されるために、条件には工夫を要するが、本開発では、EXCEED装置を使用し、NV⁻センターの生成を確認できた。

表1 イオン注入装置の概要

機種	イオン種	ドーズ量	エネルギー	その他
EXCEED 3000AH	N ⁺ , N ₂ ⁺ , B ⁺ , BF ₂ ⁺ , P ⁺ , As ⁺ , In ⁺ , Sb ⁺ 等	5E10~1E17	5~750 keV	-
CLARIS	N ₂ ⁺ , B ₁₈ H _x ⁺ , C ₁₆ H _x ⁺ , C ₇ H _x ⁺ , P ₄ ⁺ 等	5E10~1E17	4~80 keV	クラスタ
IMPHEAT	N ⁺ , N ₂ ⁺ , Al ⁺ , P ⁺ , B ⁺ 等	5E10~1E17	5~960 keV	基板温度~500℃

4-2 電子線照射

(株)NHVコーポレーションでは、様々な照射品に対応している(表2)。搬送方法も複数あり、照射材料・照射条件により使い分けている。ダイヤモンドのような不定形で、小さな基板でも対応可能である。本開発ではEPS-3000装置を使用し、数mm厚みのダイヤモンドへの照射パラメータを確認して、内部まで空孔導入を可能とし、NV⁻センターの生成を行った。

表2 電子線照射装置の概要

照射設備	加速電圧(kV)	最大照射幅(cm)	最大枚葉搬送寸法(cm)	搬送方法
EBC-200	150~200	100	-	フィルム・シート搬送(Φ40cm, 200kg/m)
EBC-300	150~300	60	60×60×3	枚葉搬送等(外部搬入、搬出装置付)
EPS-750	300~750	120	120×80×7	枚葉、フィルム・シート搬送等
EPS-800	400~800	60	60×100×7	枚葉、シート、線状製品搬送等
		180	180×130×8	枚葉搬送
EPS-3000	1000~3000	180	180×90×15	枚葉、フィルム・シート搬送

4-3 NVセンサの基本特性

合成した様々なダイヤモンド基板に対して電子線照射とアニールを行い、NVセンサを製作した。図2は、ダイヤモンド窒素濃度に対する光磁気共鳴^{*7}スペクトルの半値幅の変化である。

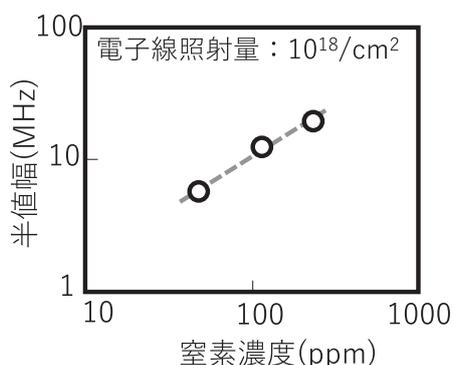


図2 光磁気共鳴半値幅の窒素濃度依存性

窒素濃度が高くなるにしたがって半値幅が大きくなっているのが判る。窒素濃度が高いと、核スピンを持つ隣の窒素やNV⁻センターまでの距離が近くなり、外乱が大きくなり、スピンコヒーレンス時間が短くなると考えられる。

これらのことからNVセンサも応用用途に応じて、(1)式にしたがって、蛍光強度 (NV⁻センターの数; n_{NV}) を増やす方向で感度を上げるのか、スピンコヒーレンス時間 (T_2) を長くする方向で感度を上げるのか、ニーズにより最適解は様々であるが、NVセンサの試作により探索が可能となった。

5. NV応用技術

当社と日新電機(株)の共通の事業分野である電力分野を例に、NVセンサの利用形態を示す。一般的な磁気センサは電気信号に変換し、導線で信号を伝達することから、磁気信号以外のノイズも拾ってしまうが、NVセンサでは、その場の磁界のみを検出し、信号伝達は光で行うために電気線からの電気ノイズを低減することができる。すなわち、電気的なアイソレーション測定ができ、センサ部のみを高電圧電力線等に近接して設置することができるため信号が大きく、高性能計測が実現できる。また、ダイヤモンドは耐環境性に優れており、過酷環境においても安定にかつ長期にセンサとして機能することも期待される。このような種々の応用に適用するために、NVセンサ部を組み込んだモジュールを試作した。

5-1 ペン型モジュール

当社の光技術を利用して、まず、ペン型NVセンサのモジュールを試作した(写真5)。本モデルは、ペン型筐体内にNV⁻センターを有するダイヤモンド、レーザダイオード(LD)と合分波モジュール、マイクロ波コイル、受光素子を内蔵し、LD制御信号、受光信号、マイクロ波信号の送受信の電線ケーブルを外部からペン内に導入、および引き出して、利用するものである。細いケーブルのみが接続された小型のセンサヘッドであるため、測定したい磁界部に



写真5 ペン型モジュール外観

手軽に近づけて測定できる。

5-2 アンテナ型モジュール

高電圧電力機器の近傍にセンサを設置したい場合、マイクロ波を伝送する同軸ケーブルは金属でできているため、そのまま近接させると地絡事故を起こしてしまう。そのため、電気的なアイソレーション測定を目指して、マイクロ波をアンテナで送受信するNVセンサモジュールを試作した。図3に示す構成により、アンテナを最大10 m離隔しても模擬電力線(電流30 A、交流50 Hz)の磁場信号を計測できることを初めて確認した。

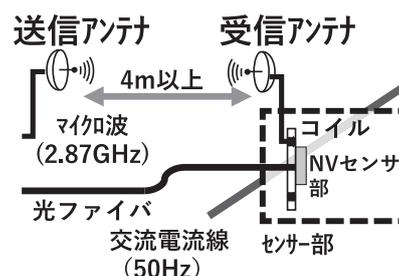


図3 交流磁界(電流)計測実験系

図4に4 m離隔した場合の実験結果を示す。時間軸に対する信号強度の変化が交流磁界の変化に対応することが観察できた。これにより、金属ケーブルなしでNVセンサを高電圧部分に設置して計測できることを実証した。

このように、ダイヤモンドNVセンサは様々な用途や環

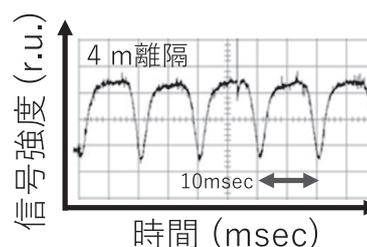


図4 交流磁界(電流)計測結果

境で利用できる簡便な高感度センサとして、利用が拡大すると期待している。

6. 結 言

高圧合成単結晶ダイヤモンドを用いた高感度NVセンサとその応用可能性について紹介した。脳磁・心磁計測や車載センサ、さらに過酷環境でのリモート計測等様々な分野での応用が期待され、素材であるダイヤモンドの合成方法から、NV⁻センターの製作、応用技術まで報告した。今後、NVセンサの実用化に向けて、高品質ダイヤモンドの製品化やセンサのモジュール製品化とその応用に取り組んで行く。

用語集

※1 量子コンピュータ

量子効果を利用して、特定の計算に現在のコンピュータと比べて圧倒的な処理能力を発揮するとされる、次世代のコンピュータと期待されている。現行技術では、超伝導素子を絶対零度近くの極低温で動作させる必要がある。

※2 量子中継器

遠方に量子情報を送るための中継手段で、量子もつれを使用することで、送受信される情報が原理上複製できないことから、第三者に解読されない量子暗号通信を長距離化することを可能にする手段である。

※3 電子線照射

高エネルギーの電子をサンプルに照射する技術で、高分子製品への架橋処理、半導体のキャリアの挙動を制御する準位形成等に用いられる。

※4 イオン注入

高エネルギーのイオンをサンプルに照射する技術で、半導体などのドーピング層形成に用いられる。

※5 HPHT (高圧高温合成) 法

High Pressure High Temperature: 超高压発生装置を用いて、1350°C、5GPaの条件で、原料となる黒鉛からダイヤモンドを合成する方法である。

※6 CVD (気相合成) 法

Chemical Vapor Deposition: 大気圧以下の圧力で原料ガス(水素及びメタン)を熱やプラズマによって分解し、基材表面で化学反応してダイヤモンドを合成する方法である。

※7 光磁気共鳴

磁場影響下の電子や原子核のスピンが特定のマイクロ波と磁気で共鳴させた状態を蛍光強度に反映する現象である。

- ・スミクリスタルは住友電気工業(株)の登録商標です。
- ・EXCEED、CLARIS、IMPHEATは日新イオン機器(株)の登録商標です。

参 考 文 献

- (1) 小嶋一志、「単結晶ダイヤモンドを用いた超精密切削工具」、SEIテクニカルレビュー第188号、pp.65-70 (2016)
- (2) J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, and M. D. Lukin, "High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution," Nat. Phys., Vol. 4, pp. 810-816 (2008)
- (3) P. C. Maurer, G. Kucsko, C. Latta, L. Jiang, N. Y. Yao, S. D. Bennett, F. Pastawski, D. Hunger, N. Chisholm, M. Markham, D. J. Twitchen, J. I. Cirac and M. D. Lukin, "Room-temperature Quantum Bit Memory Exceeding One Second," Science, Vol. 336, pp. 1293-1286 (2012)
- (4) 角谷均、戸田直大、佐藤周一、「高純度ダイヤモンド単結晶の合成II」、高圧力の科学と技術、Vol.5、No.2、pp. 110-115 (1996)
- (5) H. Sumiya and K. Tamasaku, "Large Defect-free Synthetic Type IIa Diamond Crystals Synthesized via High Pressure and High Temperature," Jpn. J. Appl. Phys., Vol.51, 090102 (2012)
- (6) T. Fukui, Y. Doi, T. Miyazaki, Y. Miyamoto, H. Kato, T. Matsumoto, T. Makino, S. Yamasaki, R. Morimoto, N. Tokuda, M. Hatano, Y. Sakagawa, H. Morishita, T. Tashima, S. Miwa, Y. Suzuki, and N. Mizuochi, "Perfect selective alignment of nitrogen-vacancy centers in diamond", Appl. Phys., Express 7, 055201 (2014)

執筆者

左 亦康* : アドバンストマテリアル研究所



林 司 : 日新電機(株) 参与
博士 (工学)



出口 洋成 : 日新電機(株) 主幹



中西 裕美 : 半導体イノベーション事業本部 主幹



西林 良樹 : アドバンストマテリアル研究所
担当主幹
博士 (工学)



辰巳 夏生 : 日新電機(株) グループ長
博士 (工学)



寺本 三記 : アドバンストマテリアル研究所
グループ長



小林 豊 : アドバンストマテリアル研究所 部長



*主執筆者