

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「素材・デバイス・システム融合による
革新的ナノエレクトロニクスの創成」
研究課題「炭素系ナノエレクトロニクスに基づく
革新的な生体磁気計測システムの創出」

研究終了報告書

研究期間 2013年 10 月～2019年 3月

研究代表者：波多野 睦子
(東京工業大学工学院
電気電子系 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

ナノエレクトロニクス技術を活用し、ダイヤモンド中の NV (窒素-空孔) センタによる、常温で動作し、高い感度と空間分解能を有する 2 次元センサモジュールを開発することが本研究の目標である。NV センタは量子プロトコルによる高性能化が可能であり、褪色しない高輝度の蛍光を発生し、光磁気共鳴により自家蛍光と識別可能であり、かつダイヤモンドが完全な生体親和性を有することから、生体の磁場イメージングをターゲットに、理論、材料、デバイス、量子計測、システム、応用の各レイヤの連携により、ダイヤモンドセンサの高感度化と高機能化の研究を進めた。

センサ感度向上技術構築に関して、(1) NV センタの高密度化 (信号強度向上)、(2) NV 軸の高配向化 (検出コントラスト向上)、(3) チタン薄膜と選択成長による微細構造で実現される蛍光検出効率向上、(4) 世界最先端の pn 接合をはじめとするダイヤモンドデバイス技術を適用した NV センタの電荷制御 (信号強度向上)、(5) 高度量子計測による電子スピン位相緩和時間向上と雑音の狭帯域化を推進した。特に(1)(2)は、第一原理計算により配向メカニズムを物理的に解明し、オフ方向を制御した(111)基板上に窒素ドープ CVD 法による成長技術を世界で初めて確立し、従来比 4~5 桁の高密度と 100%配向の両立を図った(東工大、京大、AIST)。さらに(5)のダイナミックデカップリング法による高感度計測技術を適用し、空間分解能約 300 nm において 30 nT/√Hz の磁気感度を得た。さらに、本量子プロトコル、ならびに表面数 10 nm に NV 軸が完全に配向した高密度 NV 層を形成した CVD センサ膜を用いて、(20 nm)³ 体積の微量なオイル中に含まれるフッ素と水素の NMR 信号の同時検出を実現した(東工大)。これらの成果は、特許を国内・外国出願 (一部登録済)、論文 32 件掲載、新聞やオンラインのメディア、雑誌、AIP ニュース (集光率向上、NMR、電荷制御の 3 件の内容に関して各々) などで紹介された。また、(6) センサの集積化に有利となる、核スピンコヒーレンスの電氣的検出を実証した。さらに、(7) 新規なカラーセンタとして Ge-V センタと Sn-V センタを発見し (東工大、AIST (理論)、NIMS (高圧アニール)、京大)、量子光源の研究として JST さきがけに展開した。これらの結果が与えたインパクトは大きく、ハーバード、ドイツ、ロシアのグループなどとの国際的な共同研究にもつながっている。

医用や車載などを対象としたマクロスケールのセンサの高感度化を目的として、(8) Ar ガス導入による CVD 高速成長、また励起光・マイクロ波の均一照射に有効な(9)ダイヤモンド基板側面への光入射技術とコプレーナ型共振器アンテナを開発し、3.6 pT/√Hz (研究開始時より 7 桁向上) の磁気感度を実現した (東工大)。

応用に関しては、ナノダイヤモンド粒子を用いて生体内のベクトル磁場計測技術を構築し、(10) 線虫腸内回転運動計測 (角度精度 1°) を世界で初めてデモを実現した (阪大)。さらに、(11) 高感度ダイヤモンドセンサ、高精度計測、低ノイズシステムを統合し、超常磁性粒子の磁場イメージングを 19 秒の時間分解能で実現し、細胞動態のデモを実施した (阪大)。磁性粒子で標識した細胞計測は、細胞の光障害を回避できる特長があるため、生体応用への新たなイメージング方法として発展が期待できる。また、磁気検出が光の届かない体内の状態検出にも有効であることから、本システムを乳癌や胃癌の転移診断応用として研究を開始した。さらに低炭素社会に重要なパワーエレクトロニクスの状態モニタリングの応用として、(12) NV センタへのシュタルク効果を用いたデバイス内部の電界ベクトル成分の検出を実現した (東工大、AIST)。(13) 開発した技術を搭載した小型デモシステム開発し、研究期間中に複数の企業との共同研究に発展させた (ルネサス、東工大、阪大)。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1. NV 軸配向制御 CVD 技術 及び 大面積化ヘテロエピ技術

高感度化センサのキーとして、NV-センタの高密度化 (従来比 4~5 桁) かつ NV 軸の一方向制御 (100%: 世界最高値) に世界で初めて成功し、生成メカニズムを第一原理計算により理論的

に解明した。またウエーハーサイズまで基板の面積化を可能とするSi基板上へテロエビ技術を開発し、NV センタの形成を検証した。一方、光集積化基礎技術として、チタン薄膜と選択成長による傘型微細構造により、集光効率を4倍に向上させた。本成果はAIPニュースにノミネートされ、8つのWEBサイトで紹介された。

2. ダイヤモンドデバイス技術によるNV-センタの電荷状態制御技術

世界をリードするダイヤモンドデバイス技術を用いて、センサに有効な電子スピンをもつ NVの密度制御と安定化に、pin、nin、ni 接合構造が有効であることを検証した。pin 接合に順バイアスを印加すること、及び幅の狭い nin 接合を作製することにより i 層中の NVの蛍光強度が増大し、これらの現象がフェルミ準位の位置変化として説明可能であることを確認した。さらに構造・プロセス条件に対する最適なデバイス構造を解明し、pn 接合のナノエレ技術により NV密度の制御可能性を示した。pn 接合形成は独自技術であり、NVがナノエレ技術により制御可能となれば産業上利用価値が高い。

3. 電氣的磁気共鳴検出技術(Electrically Detected Magnetic Resonance: EDMR)

EDMRは集積化などに加え、光学的な手法よりも理論計算上約3倍感度が良いと予測されるなど、応用上非常に重要である。電氣的電子・核二重共鳴検出 (EDENDOR) という手法を新たに開発し、リンドープダイヤモンド薄膜中のアンサンブル NV センタの 14N 核スピンのラビ振動を電氣的に検出した。これにより核スピンコヒーレンスの T_2^* 0.8ms を測定できた。核スピンコヒーレンスの電氣的検出は世界で初めてであるとともに、センサデバイス設計の基礎を確立するものである。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. ナノNMR 及び広視野 NMR

NMR に有効な高感度な交流磁場計測法として、スピンエコー法における π パルスを繰り返すことで、スピンのコヒーレンスを保つダイナミカルデカップリング法を構築した。繰り返しパルス数増大により雑音帯域の低減を示した。本技術をオリジナルの NV 軸が揃ったセンサ膜に適用することで、(20nm)³ の微量なオイル中に含まれる水素とフッ素の NMR 信号の同時検出を実現した。また、NV センタと計測対象である核スピンの高い距離依存性から、NV センタとフッ素層間距離計測を可能とし、ナノメートル領域における分子解析の手法を確立した。また本技術を CCD カメラの読み出しにおいて NMR 周波数にロックインした状態で反復計測を行うことにより、世界最高の磁気感度 65nT と周波数分解能 0.3Hz を両立する広視野イメージング技術を開発した。ナノスケール MRI にもつながる先導的な成果である。

2. 高感度 CVD ダイヤモンドセンサ膜を用いた磁場イメージング細胞計測

磁性粒子で標識した細胞計測は、本質的には細胞の光障害を回避できる可能性がある。表面数 μm に NV 軸が完全に配向した高密度 NV 層を形成した CVD センサ膜、ODMR スペクトル上の最急傾斜点への動作点のロックによる計測、フィードバック機能によるシステムのノイズ低減、NV 軸に最適化されたマイクロ波コイルのダイヤモンド基板への近接 により、超常磁性粒子の磁場イメージングを 19 秒の時間分解能で実現した。本磁場イメージングシステムによる細胞動態のデモを行った。

3. マクロスケール高感度磁気センサとモジュール

医用や車載などを対象としたマクロスケールのセンサの高感度化を目的として、励起光・マイクロ波の均一照射に有効なダイヤモンド基板側面への光入射技術とコプレーナ型共振器アンテナを開発し、量子コヒーレンスを保つことができるダイナミカルデカップリング技術を適用することにより、電子スピンの位相緩和時間を 260 μs に向上、さらに 3.6 pT/ $\sqrt{\text{Hz}}$ の交流磁気感度を達成した。この励起光側面入射技術を適用し、数 mW の LED 照明で ODMR 及び環境磁場計測が可能な手の掌サイズデモ機を実現した。

< 代表的な論文 >

(1)

K. Tahara, H. Ozawa, T. Iwasaki, N. Mizuochi, M. Hatano,
“Quantifying selective alignment of ensemble nitrogen-vacancy centers in (111) diamond”
Appl. Phys. Lett., 107, 193110.1-4, 2015
Doi:10.1063/1.4935709
ダイヤモンド中のNVセンタを高密度、高配向で実現し、高感度化の見通しが得られた

(2)

H. Ishiwata, M. Nakajima, K. Tahara, H. Ozawa, T. Iwasaki, M. Hatano
“Perfectly Aligned Shallow Ensemble Nitrogen-Vacancy Centers in (111) Diamond”
Appl. Phys. Lett. 111, 043103.1-5, 2017
Doi:10.1063/1.4993160
独自の CVD 法で完全配向したデルタドープ NV 高密度膜、高感度なナノスケール NMR プロトコルを開発し、微量なオイル中のフッ素と水素の核磁化信号の同時検出に成功した。

(3)

T. Murai, T. Makino, H. Kato, M. Shimizu, D. E. Herbschleb, Y. Doi, H. Morishita,
M. Fujiwara, M. Hatano, S. Yamasaki, N. Mizuochi,
“Engineering of Fermi level by nin diamond junction for control of charge states of NV centers”
Appl. Phys. Lett. 112, 111903.1-4, 2018
Doi:10.1063/1.5010956
nin 接合による NV 電荷の安定化に関する論文であり、コアであるデバイス技術を適用。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

①「東工大」グループ

・研究代表者:波多野 睦子 (東京工業大学工学院、教授)

・研究項目

ダイヤモンドデバイス及びセンサ微弱信号検出技術

- (1) 検出技術概念設計
- (2) 詳細設計・試作 1 高精度検出系
- (3) 詳細設計・試作 2 高空間分解能検出系
- (4) 高品質ダイヤモンド製膜
- (5) デバイス設計及び微細化技術構築
- (6) ナノデバイス構造形成及び膜質向上

②「京大・水落」グループ

・主たる共同研究者:水落 憲和 (京都大学化学研究所、教授)

・研究項目

NV センタ評価技術及び電気検出技術

- (1) 高品質窒素ドーパダイヤモンド試料の評価
- (2) スピン情報の電気検出に向けた要素技術

③「阪大・原田」グループ

・主たる共同研究者:原田 慶恵 (大阪大学蛋白質研究所、教授)

・研究項目

超高感度磁気センサナノアレイデバイスを使った生物試料への応用

- (1) (細胞用 2 次元磁性)計測系設計
- (2) 磁性細菌(磁性ナノ粒子デリバリー試料) 準備および計測
- (3) 計測精度向上(高感度・高速化)

④「産総研」グループ

・主たる共同研究者:牧野 俊晴 (産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター・ダイヤモンドデバイスチーム、研究チーム長)

・研究項目

センサデバイス性能向上及びプロセス基盤技術

- (1) 電子スピン位相緩和時間向上の理論的検討
- (2) 単一イオン注入による単一センタ規則配列技術の構築
- (3) デバイス設計及び作製プロセスの構築

⑤「ルネサス」グループ

・主たる共同研究者:安田 晋 (ルネサスエレクトロニクス株式会社インダストリアルソリューション事業本部共通技術開発第一統括部技術ソリューション企画部、シニアプリンシパルスペシャリスト)

・研究項目

NV センタを用いた計測システムの性能向上

- (1) 信号処理システム概念設計、受発光素子評価
- (2) システム詳細設計・試作 1(高精度化)
- (3) システム詳細設計・試作 2(高空間分解能化)

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

世界のダイヤモンドセンサ研究状況は、固体量子センサとして注目が高まり、CREST 開始時とは激変している。

国内外の研究者との連携によるネットワーク形成の状況

- CREST 協賛のもと、2015 年 8 月 5 日-7 日に、藤原セミナー“Diamond Quantum Sensing Workshop 2015”を開催した。研究代表者はチェアを務めた。日本、欧州、米国、アジアの本分野を先導する研究者を集め、ダイヤモンド量子センサに関して密な議論を行い、国際連携を強めた。
- 米国 Harvard 大学とのネットワーク形成、学生の交換派遣：
Loncar, Yacoby グループらとの共同研究を行っている。Harvard の学生が東工大(4 か月)、東工大博士学生が Harvard(3 か月)のインターンシップを行った。
- ドイツ Ulm 大学、Stuttgart 大学とのネットワーク形成：
定期的なミーティング(主にスカイプミーティング)を行っている。
また 2016 年 8 月 1-2 日に、“2016 Germany-Japan Workshop on Nanoscale Electron-Photon Interactions via Energy Dissipation and Fluctuation”を開催し、ダイヤモンドセンサによる NMR 技術、GeV センタの議論を行った。
- オランダ QuTech (Delft 工科大+TNO)とのネットワーク形成： 量子技術の EU Flagship を目指したプロジェクトを発足。NV センタは 4 つのテーマの 1 つであり、共同研究契約を締結(2016 年 9 月)。
- 国内ライフサイエンス研究者とのネットワーク形成: 今後の生体における応用に向け、京都大学の白川教授、名古屋大学長谷川教授、東工大田口教授、岩崎教授、それぞれと今後の連携のための議論を定期的に行っている。。
- 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構 量子生物学・光源・物性研究者による量子生物学合宿勉強会(2016 年 7 月 12 日)にて招待講演を行い、量子と生物の共同研究について議論を開始した。
- 産総研-東工大 共同研究を発掘するワークショップを(2016 年 7 月 8 日)開催した。
特に産総研の計測の標準化グループと、量子センシングの標準化に向けた取り組みを議論した。