

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4436968号
(P4436968)

(45) 発行日 平成22年3月24日(2010.3.24)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int.Cl.

G21G 1/12 (2006.01)
H01L 21/261 (2006.01)

F 1

G21G 1/12
H01L 21/26

N

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-537223 (P2000-537223)
 (86) (22) 出願日 平成11年3月16日 (1999.3.16)
 (65) 公表番号 特表2002-507732 (P2002-507732A)
 (43) 公表日 平成14年3月12日 (2002.3.12)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB1999/000425
 (87) 國際公開番号 WO1999/048107
 (87) 國際公開日 平成11年9月23日 (1999.9.23)
 審査請求日 平成18年2月28日 (2006.2.28)
 (31) 優先権主張番号 98/2242
 (32) 優先日 平成10年3月17日 (1998.3.17)
 (33) 優先権主張国 南アフリカ (ZA)

(73) 特許権者 500436075
 セルスチョップ、ジャック、ピエール、フ
 リードリッピ
 南アフリカ国、グリーンサイド、グリーン
 ヒルズ ロード 60
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 畏
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 畏
 (74) 代理人 100090701
 弁理士 小堀 貞文
 (74) 代理人 100102897
 弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気活性点を有する炭素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気活性点を有する炭素の固体の同素体の製造方法において、炭素原料を与え、炭素原子の幾らかを硼素に光核元素変換させるのに適したエネルギーの照射であって、その照射エネルギーが炭素中の巨大双極子共鳴 (GDR) を励起するように選択されているものに前記炭素原料を曝す工程を有する、上記製造方法。

【請求項 2】

照射は光子を用いて達成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

光子が 線である、請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

照射は、単一エネルギー光子を用いて達成する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

照射は、選択された幅及びメジアンエネルギーの光子エネルギー帯を用いて達成する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

照射エネルギーは、光核反応： $^{12}C (, p) ^{11}B$ に従って、炭素原子の幾らかを硼素へ元素変換せるように選択する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

20

照射エネルギーは、光核反応： $^{12}\text{C}(\text{ }, \text{p})^{11}\text{B}$ が主要反応になるように選択する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

照射エネルギーは、光核反応： $^{12}\text{C}(\text{ }, \text{n})^{11}\text{C}$
 $^{11}\text{C} + + ^{11}\text{B}$

に従って、炭素原子の幾らかを硼素へ元素変換させるように選択する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

照射エネルギーは 16 MeV ~ 32 MeV の範囲にある、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 10】

炭素原料は、ダイヤモンド、ダイヤモンド様材料、無定形炭素、黒鉛、炭素ナノ構造体、及びフラー・レンから選択する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

炭素原料がダイヤモンドである、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

更に、照射後の炭素をアニーリングする工程を含んでなる、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

(技術分野)

本発明は、電気活性点(electrically active sites)を有する炭素を製造する方法に関する。

【0002】

(背景技術)

ダイヤモンドは、優れた電気絶縁体として良く認識されている。しかし、p - 型半導体性を有する IIb 型として記号が付けられている稀な種類のダイヤモンドが自然界で見出されている。発明者の一人による研究 [シェルショップ(Sellschop) J P F その他、Int. J. of App. Rad. and Isot., 28, 277 (1977) 参照] は、これはダイヤモンド中に硼素が存在することによることを実証している。

30

【0003】

半導体材料としてのダイヤモンドの重要性は、この材料の多くの独特的の物理的性質から生ずるものであり、それらの性質によりダイヤモンドは、困難な環境の中に含まれている電気的用途で特異な重要性を持つ材料となるであろうことは、以前から予想されていた。。

【0004】

このことが未だ実現されていないのは、充分低い欠陥密度、固有の照射誘発欠陥、及びダイヤモンド全体に亘るドーパントの充分な空間的均一性を持つこの種の硼素ドープダイヤモンドを得ることが困難なことによる。IIb 型ダイヤモンドは自然界では極めて稀であるが、合成混合物の中に硼素を添加することにより、高圧高温成長 (H P H T)、及び化学蒸着 (CVD) 成長の両方で合成により製造してきた。これらの成功は理想的なものとは程遠く、需要を解決するものではない。なぜなら、H P H T の場合にはそれらは高価で遅く、両方の場合とも定量的に制御するのが難しく、均一性を達成しにくいからである。欠陥を持たない大きな結晶は H P H T 法では達成しにくく、CVD 法 (成長基体としてダイヤモンド自身を用いるような特別な条件の場合以外) は、多結晶質物質を生ずる。

40

【0005】

このことは、イオン・インプランテーションとして知られている技術により、硼素のような関連材料を導入することにより、ドーピングを達成しようとする大きな動向を引き起こしてきた。このようにして、p - 型ドーピングは達成できたと主張してきた。しかし、この技術には解決できない大きな問題があり、それらの最も重大なもの一つは、侵入する硼素イオンにより起こされる放射損傷の問題である。別の非常に重大な問題は、インプ

50

ランテーション・プロファイルの特徴的状態が、試料の全幾何学性に関して極めて不均質であり、異なったエネルギー範囲に亘ってインプランテーションを行なった場合でも、この状態に対する明確な解決法が存在しないことである。放射損傷に関し、損傷結晶格子の完全性を或る程度まで回復させ、トラップとして働く損傷点の数を減少させ、ドーパントイオンのための置換点を与える確率を増大し、希望としてそのような置換点を優先的に存在させるようにする労力の中で、種々の温度範囲及び順序が用いられてきた。更に、イオノン・インプランテーションは、加速イオンビームが試料の方へ平らな表面を通っていく幾何学性を持つものとして通常自動的に考えられている。それは無作為的で種々の形をした試料を賢明なやり方で取扱うことはできない。

【0006】

10

(発明の開示)

本発明により、電気活性点を有する炭素の製造方法は、炭素原料を与え、前記原料を、炭素原子の幾らかを硼素に光核元素変換させるのに適したエネルギーの照射に曝す工程を有する。

【0007】

20

炭素原料は、ダイヤモンド、ダイヤモンド様材料、無定形炭素、黒鉛、炭素ナノ構造体又はフラーレンを含めた炭素のどのような同素体でもよい。本発明は、電気活性点で、その幾らかが、炭素が結晶構造を有する場合置換型である電気活性点の集団を、炭素原子の幾らかを硼素へ均一光核元素変換することにより生成させる方法を与える。もし適当ならば、アニーリング方式：熱加熱(thermal heating)及び(又は)電子ビーム加熱、又は照射後又は照射中の試料に特徴的な他の型の加熱；もし必要ならば、同時に熱又は電子ビームによる加熱を補助とした、照射後又は照射中のレーザー照射；もし必要ならば、熱又は電子ビームによる、又は他の手段による試料加熱を補助として、照射後又は照射中、又はその両方で、特別に選択された波長及び(又は)波長帯域でのレーザー照射；の一つ以上の選択により元素変換は補助され、促進することができ、それら方式には低温照射に続く迅速な熱アニーリングのような温度プロトコルの特別な組合せも含めた、室温又は上昇させた温度での特別な共鳴レーザーアニーリングを含むアニーリング法での共鳴効果の概念も含んでいる。

【0008】

30

本発明は、あらゆる型、形及び大きさ、単結晶及び多結晶質、天然及び合成のダイヤモンドを均一に制御ドープするのに特別に適用される。合成ダイヤモンドは、高圧／高温成長又は化学蒸着により生成させることができる。

【0009】

照射は、光子、特に線を用いて達成するのが好ましいが、電子のような他の照射源を用いて達成することもできる。

【0010】

40

光子と物質との相互作用は、帯電粒子又は中性子のそれと比較して、放射損傷に関する限り穏やかなものである。この相互作用は、コンプトン散乱及び対生成の光電子効果の機構により行われる。これら三つの機構の全てが、核相互作用による働きではなく、電磁波を起源とするものであることに注意することは重要である。従って、配列結晶格子に対する搅乱は極微であり、特に帯電粒子又は中性子により本来起こされるものと比較してそうである。

【0011】

例えば、エネルギーの大きな陽子又は中性子により放射損傷が起こされ、反跳硼素が生ずる場合、そのような損傷は、上述のアニーリング法の一方又は他方を用いることにより減少することができる。

【0012】

光子は、他の全ての典型的な放射線と比較して大きな透過力を有するので、それらが生ずるどのような効果においても極めて高度の均一性をそれ自身与えることができる。

【0013】

50

放射線のエネルギーを、硼素の形成をもたらす希望の光核反応が達成されるように選択することが重要である。特定な光核反応を達成するのに必要な放射線の最低エネルギーは、反応の比エネルギーによって変化する。後でその例を与える。放射線エネルギーは 16 MeV ~ 32 MeV の範囲にあるのが典型的である。

【0014】

放射線エネルギーは、硼素生成速度の増大をもたらす巨大双極子共鳴 (GDR) を励起するように選択するのが更に好ましい。GDR は広幅共鳴であり、電子加速器により制動放射を生ずることができ、その制御放射スペクトルの終点エネルギーは、GDR の領域より上にあり、それにより GDR を励起する関連エネルギー範囲内で光子を与える。選択されたエネルギーの単一エネルギー (単色) 光子を使用することにより、又は選択されたエネルギー幅及びメジアンエネルギーの規定された光子エネルギー窓により、或る利点を達成することができる。

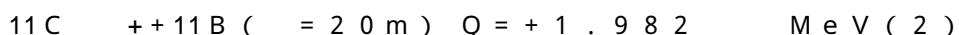
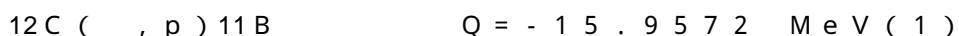
【0015】

光核反応を用いて、生成する硼素原子数を完全に制御しながら、炭素原子から硼素原子への元素変換を行うことができる。炭素原子に対し数 ppm の硼素のドーピング濃度を、小さいか又は大きいドーピング濃度を生じさせる能力により達成することができる。

【0016】

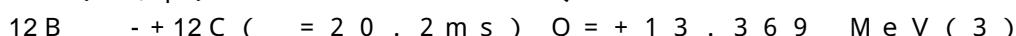
(態様についての説明)

p - 型伝導性を (例えば、硼素生成 / ドーピングにより) 生成させる特別な機構は、次のものから出発した光核反応を使用した機構である :



【0017】

また、考慮すべき自然の炭素中の少量 (約 1 %) の ¹³C から生ずるものは、



【0018】

ダイヤモンド中の光核反応のこれら主要な最も豊富なものから生ずる最終生成物は、p - 型ドーパント硼素 - 11 (優勢なアイソトープ炭素 - 12 について) 及び少量のアイソトープ (炭素 - 13) については安定なアイソトープ炭素 - 12 それ自身である。残余の核の光子誘発反跳は短い距離内にあり、一般に試料中に留まるようになり、生じた陽子又は中性子もマトリックスと相互作用することは認められるべきである。これらのエネルギー損失状態はよく知られており、自己アニーリングか、又は照射中又は照射後又は両者の組合せ中の試料の加熱であるか、或は低温で照射後、迅速な熱アニーリングを行うような温度連続プロトコルの一つである、或るアニーリングを示すことができる [サンドウ (Sandu) その他、App. Phys. Lett., 55, 1397 (1989) 参照] 。これらの熱アニーリング法は、(同時) レーザー照射と組合せてよく、この場合レーザー照射の波長は特別に選択され、炭素結晶構造 (例えば、ダイヤモンド格子) との共鳴効果が起こることもある。これらの方法を用いて、単結晶、多結晶質、又は無定形であっても、炭素試料全体に亘る硼素の分布の顕著な均一性を持って、炭素結晶試料中に硼素原子のよく制御された高度の置換を行うことができる。

【0019】

これらの光核反応は、一般に強い吸熱性である。

【0020】

従って、例えば、5 ~ 6 MeV の光子による照射を用いたい場合には、炭素 - 12 についての (, p) 、 (, n) チャンネルの両方が閉じている。同様に、16 MeV の光子エネルギーが選択されたならば、それは ¹²C (, p) ¹¹B 反応についての閾値より大きく、従って、チャンネルは開いているが、それは、 ¹²C (, n) ¹¹C 反応については依

10

20

30

40

50

然として閾値より低く、そのためこのチャンネルは依然として生成に対して閉じている。

【0021】

二つの炭素アイソトープだけを考慮すると、炭素の光子による照射から、次の付加的ではあるが、一層弱い起きにくい光核反応が生ずる：

12C (, d) 10B (安定)	Q = - 2 5 . 1 8 7 MeV (5)	
12C (, n p) 10B (安定)	Q = - 2 7 . 4 1 2 MeV (6)	
12C (, 2n) 10C	Q = - 3 1 . 8 0 6 MeV	
10C + + 10B (= 1 9 . 5 s)	Q = + 3 . 6 1 1 MeV (7)	
12C (, t) 9B	Q = - 2 7 . 3 6 9 6 MeV	
9B 8Be + p	Q = + 0 . 1 8 7 MeV	10
8Be +	Q = + 0 . 0 9 4 MeV (8)	
12C (, 3He) 9Be (安定)	Q = - 2 6 . 2 8 1 MeV (9)	
12C (, 4He) 8Be	Q = - 7 . 3 6 9 6 MeV	
8Be +	Q = + 0 . 0 9 4 MeV (1 0)	
12C (, 5He) 7Be	Q = - 2 7 . 2 2 2 MeV	
7Be + 7Li	Q = + 0 . 8 6 1 MeV (1 1)	

又は同等に、恐らく一層起き易いものは、

12C (, 1H + 4He) 7Li	Q = - 2 4 . 6 MeV (1 2)	
------------------------	---------------------------	--

(この反応は、他の 3 物体反応と共に、実験的に観察されている)

14N (, 1H + 4He) 9Be	Q = - 1 8 . 2 MeV	20
16O (, 1H + 4He) 11Be	Q = - 2 3 . 2 MeV	

【0022】

主たるアイソトープ炭素 - 12 で引き起こされる二次光核反応に関して次のことに注意すべきである：

2 チャンネルでは、p - 型ドーパント硼素 - 10 が生ずる；

別の 2 チャンネルでは、- 粒子が生ずる；

別のチャンネルでは、安定なアイソトープ・ベリリウム - 9 が生ずる：そして

2 チャンネルでは、安定なアイソトープ・リチウム - 7 が生ずる。

これらの二次反応は、小さい断面積を有すると予想されなければならない。

【0023】

光子エネルギーの選択を次に考察する。全ての核に共通しているものは、入射光子エネルギーの関数として、全光核吸収断面積が非常に大きな最大値、例えば、2 ~ 3 MeV 幅を示し、滑らかな A - 依存性 (A = 核の質量数) をもち、それは (簡単な調波振動モデルに基づいて) 、

$$E_{\max} = 4 2 A^{-1/3} \text{MeV}$$

として表され、これは大略 2 0 MeV 光子エネルギーに近い共鳴を予測している。データの一層精密な処理 [ベルマン (Berman) その他、Rev. Mod. Phys., 47, 713, (1975) 参照] は、二成分適合の場合には、

$$E_{\max} = 4 7 . 9 A^{-1/427} \text{MeV}$$

を示唆し、それは 2 6 . 7 MeV での共鳴を予測させるが、三成分適合の場合でさえも、

$$E_{\max} = 7 7 . 9 A^{-1/3} (1 - e^{-A/238}) + 3 5 . 4 A^{-1/16} e^{-A/238}$$

を示唆し、それは 2 2 . 8 MeV での共鳴を予測させる。

【0024】

炭素 - 12 についての実験で測定された値はこれに近く、即ち、

$$(, n) \text{ 反応について } E_{\max} = 2 2 . 5 \text{ MeV 及び }$$

$$(, p) \text{ 反応について } E_{\max} = 2 1 . 5 \text{ MeV}$$

である。

【0025】

この優勢な共鳴は、双極子の特性を持つことが示されており、極めて適切に「巨大双極子共鳴 (G D R) 」として呼ばれている。それは、核中の陽子と中性子が互いに振動するも

のとして描いて、全ての核についての基本的共鳴方式として簡単に理解することができる。図面のグラフ、図1では、光核励起関数（入射エネルギーの関数としての断面積）は、GDR領域及びそれを越えて覆うように示されている。勿論放射線エネルギーが問題の反応について閾値エネルギーより高く、実際、或る望ましくない反応の閾値エネルギーよりも低く保つことができるものとして、GDR領域中で操作することにより得られる生成収率に大きな利点が得られることは明らかである。

【0026】

上述の光核反応についての閾値エネルギーは：

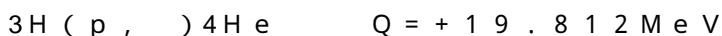
反応 (1)	15.957	M e V	10
反応 (2)	18.722	M e V	
反応 (3)	17.533	M e V	
反応 (4)	4.947	M e V	
反応 (5)	25.187	M e V	
反応 (6)	27.412	M e V	
反応 (7)	31.806	M e V	
反応 (8)	27.370	M e V	
反応 (9)	26.281	M e V	
反応 (10)	7.370	M e V	
反応 (11)	27.222	M e V	
反応 (12)	24.6	M e V	

【0027】

~22.5 M e VのGDRでは、硼素生成反応として開く双極子強度の殆どの原因になる二つの主要 [即ち、(, p) 及び (, n)] チャンネルが存在する。連続的特性を有する制動輻射光子スペクトルを用いて、例えば、32 M e Vのエネルギー最大値が5硼素生成反応チャンネルを開く。しかし、GDRは数M e V位に広い幅であり、従って、有利に利用することができるこの大きな許容範囲が存在することに注意すべきである。巨大双極子励起炭素 - 12核の崩壊が、核統計モデルの特性に従って進行すると予測することができ、従って簡単な中性子及び陽子崩壊チャンネルが優勢になり、強度の殆どの原因になると予測される。

【0028】

有限な幅の選択されたメジアンエネルギーのエネルギー窓中に単色光子を生ずることが可能であり、これは有利に利用することができる。そのような一つの状況は、GDR領域中のエネルギーを有する光子だけを用いることにより、換言すれば僅かにしか選択された光核収率に寄与しないが、それでも放射損傷に寄与する光子を除外することにより、炭素結晶への放射損傷を減少させることができることである。単色光子は、陽電子飛行消滅及び捕捉反応、



による加速器生成光子源によるものを含めて、数多くの確立された技術により生成させることができる。

【0029】

ダイヤモンドは元素欠陥を含むことがあり、その最も一般的なものは水素、窒素及び酸素である。水素はダイヤモンドの成長及びダイヤモンドの性質に独特な重要な役割を果たすが、それは、水素の僅かなアイソトープ（重水素）の場合以外に、光核元素変換反応の意味で明白な役割は果たさない。ダイヤモンドに特徴的な主な元素欠陥、即ち軽い揮発性物質である水素、窒素及び酸素は、光核反応による炭素の元素変換ドーピングに何等問題を与えない。

【0030】

ダイヤモンドの他の特徴的欠陥、即ち構造欠陥は、入射光子との特別な相互作用を示さない。

【0031】

50

30

40

50

特に G D R 範囲内の光核反応によるダイヤモンド中の硼素生成を定量化することができる。この状況は明確に定義された段階に分割することができる：

第一は、制動輻射生成段階であり、これは利用できる G D R 照射領域に関連する光子フラックスを表す。

第二は、問題の元素についての生成特性の計算を可能にする光核反応段階が存在する。これについては、G D R 領域内のエネルギーの光子に対するダイヤモンドの透過性の問題が関係している。

【 0 0 3 2 】

段階 1：制動輻射生成

選択されたエネルギーの単一エネルギー電子による目的物中に生じた制動輻射スペクトル中の問題の G D R 領域内の光子フラックスを知ることが必要である。制動輻射スペクトルの形は、光子エネルギーが増大すると共に、鋭く減少する関数であり、入射電子ビームのエネルギーに等しい終点（最大）エネルギーで光子フラックス 0 である。これは、複雑な計算である。三つ異なった電子エネルギーについての計算した傾向及び比較が図 2 に示されている。入射電子エネルギーの選択は、一層大きな電子エネルギーへ行くことを示唆する G D R 領域内の収率増大の必要性により影響を受けるが、これは、結果として、G D R に寄与しない一層大きな光子フラックスを有し、それは小さな非 G D R 断面積と一致する僅かなやり方でのみ光核断面積に寄与するが、放射損傷を余計に増大する。30、40、50、及び 100 MeV の電子エネルギーで、二つの電子マイクロトロン加速器で測定を行なった。これらのエネルギーの各々で、反応 $^{12}\text{C} (, \text{n}) ^{11}\text{C}$ で生じた炭素 - 1 1 の崩壊に独特に対応して、二つの光子位置消滅信号で明白な 20 分半減期活性度が検出された（例えば、図 3 参照）。これは、硼素生成の明確な証明である。そのような測定から評価され光子フラックスは、計算したフラックスと一致している。100 MeV の入射電子の場合について決定した典型的なフラックスは、 0.3×10^{10} 光子 / cm² / 秒であった。

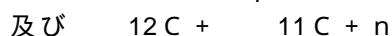
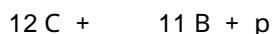
10

20

【 0 0 3 3 】

段階 2：光核反応

考慮されている二つの反応は、



30

である。一層一般的には：



である。

【 0 0 3 4 】

特定の核種、B の形成速度は、次の通りである：

$$dN_B / dt = NA$$

ここで、 = cm⁻²s⁻¹ の単位での光子のフラックス密度（ ）

= cm² 単位での断面積

NA = 光子ビームにより実際に示された体積中の A の原子数。

【 0 0 3 5 】

光子フラックス密度、断面積、及び炭素化合物の密度を知ってこの式を積分することにより、決定された時間内に生成した硼素原子の数を決定することができる。

40

【 0 0 3 6 】

更に、もし形成された生成物核種、B が不安定な放射性を持つならば、

$$-dN_B / dt = NB$$

ここで、 = 崩壊定数

である。従って、B の正味の生成速度は、

$$dN_B / dt = NA - NB$$

になるであろう。これを積分することにより、

$$N_B = [\phi \sigma N_A / \lambda] - (1 - e^{-\lambda t})$$

が得られる。従って、時間の関数として B の活性度は、

$$A = -dN_B / d t = \lambda N_B = \phi \sigma N_A (1 - e^{-\lambda t})$$

ここで、

$$(1 - e^{-\lambda t}) = \text{飽和係数}$$

である。

10

【0037】

既知の時間での活性度の測定から、形成された核種 B の実際の原子数は、独立に決定することができる。

【0038】

形成決定及び崩壊測定から得られた結果は、互いに一致することが見出されている。ダイヤモンド結晶で 1 時間の照射による典型的な結果は、~0.01 ppm の (原子) 硼素を与える。これは、控えめの電子ビーム電流及び低負荷周期電子ビームによる走査ビームについてのものであることを考慮すると、数 ppm の硼素生成が容易に達成できることを結論することができる。

【0039】

20

このドーピングは極めて均一になるであろう。なぜなら、質量減衰係数を考慮するならば

、

炭素中、 $E_y = 25 \text{ MeV}$ の場合、 $\mu / = 0.015 \text{ cm}^2 / \text{g}$

ダイヤモンドの場合、 $= 3.5 \text{ g / cm}^3$

従って、

$$\mu_x = 0.0525 \text{ cm}^{-1}$$

$$I = I_0 e^{-\mu x} : x = 0.1 \text{ cm} \quad I / I_0 = 0.99$$

$$2.5 \text{ cm} \quad 0.88$$

30

$$13.2 \text{ cm} \quad 0.50$$

【0040】

従って、「標準(normal)」粒径のダイヤモンドは、25 MeV のに対し透明であり、ダイヤモンド全体に亘って硼素の均一な生成を確実に与える。

【0041】

本発明は、電気活性点にドーパントを有する炭素、特にダイヤモンドを製造する既知の方法に勝る数多くの利点を与える。これらの利点及び本発明を実施する好ましいやり方の幾つかを下に記載する。

40

【0042】

- あらゆる形の炭素、特にダイヤモンドに関する。最も強いチャンネルである光核反応、特に (, n 及び (又は) p) チャンネルは、炭素から硼素への元素変換を与える。

【0043】

- 巨大双極子共鳴を励起するように光子エネルギーを選択することにより、硼素生成速度の増大を与える。

【0044】

- 単一エネルギー光子、又は選択された幅及びメジアンエネルギーのエネルギー帯を使用することにより、利点を得ることができる。

【0045】

50

- 有用な実際的速度での硼素生成を、最新の加速器設備を用いて容易に達成することができる。

【0046】

- 照射は真空中（加速器真空又は独立の試料真空）中で行う必要がないことは、非常に重要な実際的／工業的利点である。

【0047】

- 炭素の光子誘発元素変換ドーピングの固有の特徴である20分半減期放射性が、生成する硼素の量の定量的手段として用いられ、試料の硼素化度を制御する手段として役立つ。

【0048】

- アニーリング法は既知であり、放射損傷に対処するのに用いることができ、これらには：照射中、又は照射後、又は両方の組合せ中のオーム性熱加熱；電子ビーム加熱；冷間照射及び続く迅速な熱アニーリングのような組合せ；光子照射中、又は光子照射後、又はそれらの組合せ中の、熱加熱を附加した又は附加しないレーザー照射；就中、共鳴効果の利点を達成する特別に選択された波長のレーザー照射；が含まれる。

10

【0049】

- アニーリング前の放射損傷を用いて、（反跳）硼素原子による充填のための空格子点を与える、それらをホスト格子中で置換性にする利点を与える。

【0050】

- ダイヤモンドの場合には、高度の置換硼素化を達成することができる。

20

【0051】

- 硼素化度又はその程度の制御が容易である。

【0052】

- 硼素化が高度に均一又は均質であることは、この方法の固有の特徴である。

【0053】

- 炭素／ダイヤモンドの選択された領域を、光子のコリメーション（規準、collimation）により硼素化することができる。

【0054】

- 炭素／ダイヤモンド試料中の硼素化模様を、ミリ直径又はマイクロ直径の電子ビームによる「書き込み」を使用することにより達成することができ、サブミクロン直径の電子ビームを達成することができる。

30

【0055】

- 硼素化効果は放射損傷効果ではなく、真の元素変換効果であり、従ってアニール除去したり、他のやり方で除去することはできない。一度硼素化されたならば、その硼素化は永久的なものである。

【0056】

- ダイヤモンドのp-型ドーピングを、微小規模から巨大規模までの試料粒径で、小さな数から非常に大きな数までの試料数で、工業的製造に容易に適合させることができ方法で達成することができる。

【0057】

- 光子照射は単一の試料に限定されるものではなく、複数の組の試料を同時に照射することができる。

40

【0058】

- 光子照射により達成されるものと同様な効果を、次の反応を使用することにより達成することができる：

(e-, e-p)

(e+, e+p)

(e-, e-n)

(e+, e+n)

(μ-, μ-p)

50

(μ^+ , $\mu^+ p$)

(μ^- , $\mu^- n$)

(μ^+ , $\mu^+ n$)

しかし、幾らかの放射損傷の増大を予想しなければならない。

【 0 0 5 9 】

本発明の方法により製造される半導体ダイヤモンドは、検出器の分野で特に用途を有する。

【 0 0 6 0 】

放射線検出器としてダイヤモンドを使用することは長い歴史を持つが、依然として日常的に実施される程には実現されていない。この歴史には、¹⁰ 、¹¹ 、及び他の帶電粒子のエネルギー解析を用いた検出器から熱ルミネッセンス検出器、固体（イオン化）検出器、CVDダイヤモンドから作られた検出器で、例えば、CERNでの新しい大きなハドロン衝突器（LHC）での衝突ビームの直ぐ近くの領域のためのトラック指示装置としても考えられている検出器、ダイヤモンドの組織等価性が付加的特徴になっている医学的（線量測定を含む）用途で用いるための検出器の範囲の多くの論文が存在する。ダイヤモンドの、その広い禁制帯幅から出発した顕著な物理的性質の潜在的利点を誰もが認識する課題は残っている。

【 0 0 6 1 】

本発明は、この状況に、単結晶及び多結晶質型のダイヤモンド、ダイヤモンド様炭素、天然及び合成人工ダイヤモンド（高温高圧法及びCVD法の両方により製造されたもの）両方の他の炭素同素体についての多彩なp-型ドーピングを提供し、それらは全て炭素から硼素への光核元素変換により容易に得ることができ、巨大双極子共鳴の大きな収率を達成することができる。選択された状況では、厚い又は薄い目的物の制動輻射を簡単に用いることができ、他の場合には、単色光子を一層よく利用し、更に他の状況下では、一つの光子エネルギー帯が最もよく利用される。

【 0 0 6 2 】

一般に、 μ 直径の電子／陽電子ビームを利用するか、又はそのコリメーションにより、書き込み能力を持つ検出器又は装置の特別な用途のための硼素化模様を作ることができる。

【 0 0 6 3 】

検出器の種々の形態及び適用分野は、例えば：

半導体帶電粒子及び電子検出器

中性子検出器

熱ルミネッセンス検出器

超高エネルギー及び強放射線場の状況下での検出器及び映像装置

一次元及び二次元位置感応性検出器

超低バックグラウンド検出器

医療映像及び線量検出器

【 0 0 6 4 】

プラズマ処理した硼素ドープダイヤモンドは、ドープしていないダイヤモンドのものよりも実質的に改良された二次電子放出効率を示すことができる事が観察されている。従つて、ダイヤモンドは、遙かに損傷しにくくし、薄いダイヤモンドフィルムの場合には引き裂きにくくするその強度を含め、多くの理由から二次電子エミッターとして金属に代わる非常に良好な代替物である。

【 0 0 6 5 】

本発明の方法により硼素ドープし、表面処理した非常に薄いダイヤモンドフィルムは、遙かに優れた陽電子熱化減速剤になり、低エネルギー電子／陽電子「スタート(start)」検出器にもなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 巨大双極子共鳴（GDR）領域中の増大断面積を示す、炭素についての光核励

10

20

30

40

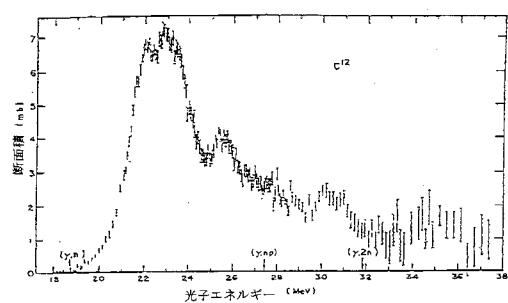
50

起始函数のグラフ〔単色光子を用いることにより得られた炭素 [(, n) + (, n p)] についての光中性子断面積データ、及び全中性子収率の測定値〕である。

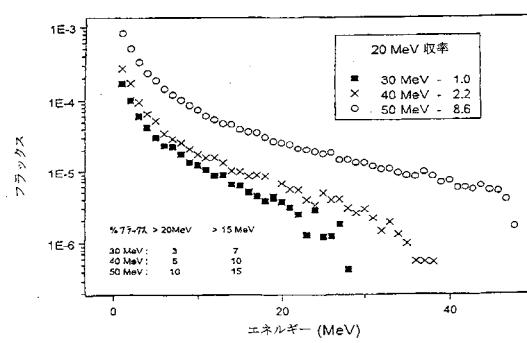
【図 2】 三つの異なる電子エネルギーでの制動輻射スペクトルを示すグラフである。

【図 3】 硼素 - 11 の形成を確認する崩壊曲線である。

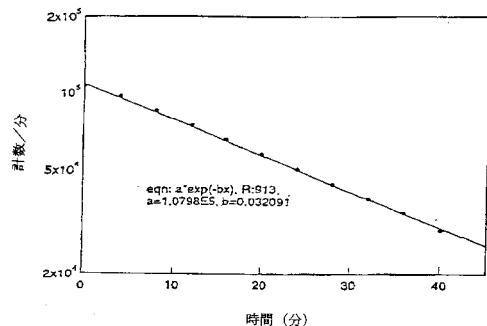
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 セルスチョップ、ジャック、ピエール、フリードリッヒ
南アフリカ国、グリーンサイド、グリーンヒルズ ロード 60

(72)発明者 キエンレ、パウル
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン、アイブリングルシュトラーセ 12

審査官 村川 雄一

(56)参考文献 G.S.Sandu et al , "Doping of diamond by coimplantation of carbon and boron" , Applied Physical Letters ,米国 ,American Institute of Physics , 1989年10月 ,第55巻第2号 , 第1397-1399頁

E.Kerkhove et al , "Absolute 12C(,p0)11B cross section and angular distributions in the giant dipole resonance region" , PHYSICAL REVIEW C ,米国 ,The American Physical Society , 1986年 ,第33巻第5号 , 第1796-1798頁

V.V.Kozlovskii et al , "Transmutation doping of semiconductors by charged particles" , SOVIET PHYSICS SEMICONDUCTORS ,米国 ,American Institute of Physics , 1992年 1月 ,第26巻第1号 , 第1-12頁

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

G21G 1/00 - 5/00

G21H 1/00 - 7/00

G21J 1/00 - 5/00

H01L 21/261

JSTPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)

Science Citation Index Expanded(Web of Science)