

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 juin 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/053960 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**H01L 21/04**, 21/223, 21/205, C30B 29/04

Paris Cedex 16 (FR). UNIVERSITE DE VERSAILLES  
ST-QUENTIN EN YVELINES [FR/FR]; 23, rue du  
Refuge, F-78035 Versailles Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003592

(72) Inventeurs; et

(22) Date de dépôt international :  
4 décembre 2003 (04.12.2003)

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **CHEVAL-  
LIER, Jacques, Paul, Marie** [FR/FR]; 26, rue des Iles  
Gléan, F-78310 Maurepas (FR). **TEUKAM, Zéphirin,  
Symplice** [FR/FR]; 4, rue de la Ferme - Esc 12, F-93200  
Saint-Denis (FR). **BALLUTAUD, Dominique** [FR/FR]; 7,  
promenade Venise-Gosnat, F-94200 Ivry sur Seine (FR).

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/15453 6 décembre 2002 (06.12.2002) FR

(74) Mandataires : **GORREE, Jean-Michel** etc.; 65/67, rue  
de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 9 (FR).

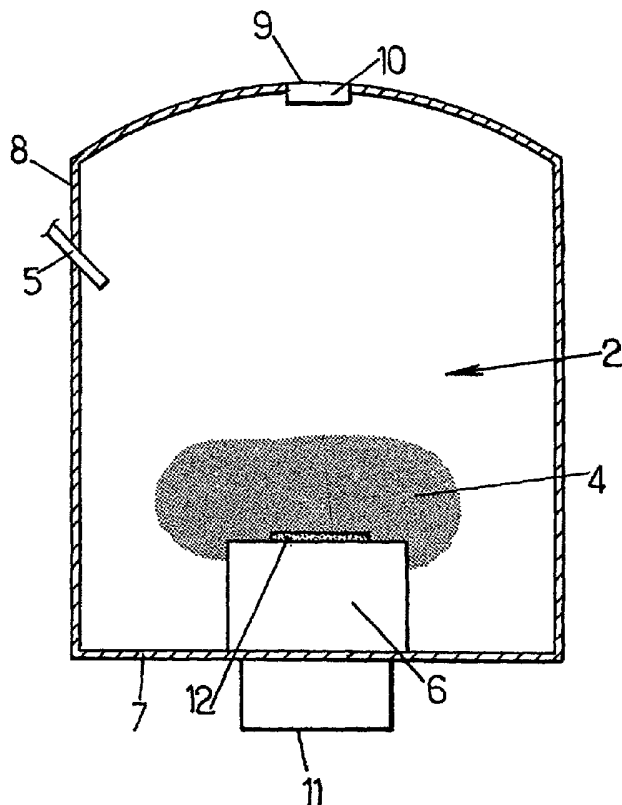
(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD OF PRODUCING AN N-TYPE DIAMOND WITH HIGH ELECTRICAL CONDUCTIVITY

(54) Titre : PROCÉDE D'ELABORATION DE DIAMANT DE TYPE N A HAUTE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE



(57) Abstract: The invention relates to a method of producing an n-type diamond. The inventive method comprises an n-doping stage during which a donor species is vacuum diffused in a diamond that was initially doped with an acceptor (12), in order to form donor groups containing the donor species, at a temperature that is less than or equal to the dissociation temperature of the complexes formed between the acceptor and the donor species.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication d'un diamant de type n comprenant une étape de dopage n, dans laquelle on fait diffuser sous vide une espèce donneuse dans un diamant initialement dopé par un accepteur (12), pour y former des groupes donneurs contenant l'espèce donneuse, à une température inférieure ou égale à la température de dissociation de complexes formés entre l'accepteur et l'espèce donneuse.

WO 2004/053960 A1



HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés (régional)** : brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale*  
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

PROCEDE D'ELABORATION DE DIAMANT DE TYPE N  
A HAUTE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.

La présente invention est relative à un procédé de  
5 fabrication de diamant de type n.

Les demandes toujours croissantes de composants  
électroniques conduisent à chercher des alternatives au  
silicium comme matériau semi-conducteur. Le document JP-10-  
247 624 décrit un exemple d'un procédé tel que mentionné  
10 ci-dessus. Dans cet exemple de procédé, on obtient un film  
de diamant dopé de type n par dépôt simultané sur un  
substrat de diamant de carbone, d'un accepteur d'électrons,  
tel le bore (B) et d'un donneur d'électrons, tel l'azote  
(N). Les propriétés d'un tel film de diamant rendent son  
15 utilisation possible en tant que semi-conducteur à une  
température supérieure à environ 400°C. Cependant, la  
conductivité électrique de ces films décroît avec la  
température, et à température ambiante, qui est la  
température normale d'utilisation de la quasi-totalité des  
20 semi-conducteurs, les composants ainsi obtenus ne  
présentent plus de propriétés semi-conductrices  
intéressantes. Il existe donc un besoin d'un diamant de  
type n présentant une haute conductivité électrique à  
température ambiante.

25 La présente invention a notamment pour but de  
fournir un procédé de fabrication d'un tel diamant de type  
n.

A cet effet, et de manière tout à fait surprenante,  
les inventeurs ont montré que cet objectif était réalisable  
30 par un procédé de fabrication d'un diamant de type n  
comprenant une étape de dopage n, dans laquelle on fait  
diffuser sous vide une espèce donneuse dans un diamant  
initialement dopé par un accepteur, pour y former des  
groupes donneurs contenant l'espèce donneuse, à une  
35 température inférieure ou égale à la température de

dissociation de complexes formés entre l'accepteur et l'espèce donneuse.

Grâce à ces dispositions, on obtient un film de diamant de type n présentant une haute conductivité électrique de l'ordre de  $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  à température ambiante. Ce film peut donc être utilisé dans tout composant et appareil électronique fonctionnant à une température inférieure à la température de dissociation des complexes entre l'accepteur et l'espèce donneuse, notamment la température ambiante.

Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, on peut éventuellement avoir recours en outre à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- l'étape de dopage n comprend de faire diffuser l'espèce donneuse pendant un temps suffisamment long pour que la concentration en espèce donneuse dans le diamant de type n obtenu soit au moins égale à la concentration en accepteurs ;

- l'étape de dopage n est effectuée dans une enceinte en formant autour du diamant un plasma contenant l'espèce donneuse, introduite sous forme gazeuse dans l'enceinte ;

- le procédé comprend en outre, préalablement à l'étape de dopage n, une étape de dopage p dans laquelle, sous vide, on dépose simultanément sur un substrat de diamant des atomes de carbone et d'accepteur, contenus dans un plasma formé autour du substrat de diamant, pour former le diamant dopé par un accepteur ;

- l'étape de dopage p est effectuée sur un film tampon de diamant placé sur le substrat de diamant ;

- l'étape de dopage p est effectuée dans une enceinte en formant autour du substrat de diamant un plasma comprenant l'accepteur et du carbone, introduits sous forme gazeuse dans l'enceinte ;

- l'espèce donneuse est l'hydrogène ;

- l'accepteur est le bore ;
- l'accepteur est le bore, et la diffusion de l'espèce donneuse hydrogène est effectuée à une température comprise entre 500°C et 600°C, et de préférence de l'ordre  
5 de 550°C.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un diamant de type n, caractérisé en ce qu'il possède une conductivité à 300K supérieure ou sensiblement égale à  $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

10 Selon un autre mode de réalisation, le diamant ainsi obtenu est dopé par le bore et l'hydrogène.

D'autres aspects, buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description d'un de ses modes de réalisation donné à titre d'exemple non limitatif.

15 L'invention sera également mieux comprise à l'aide des dessins, sur lesquels :

- la figure 1 représente le procédé de diffusion de l'espèce donneuse selon l'invention, et
- la figure 2 représente une étape préalable  
20 d'obtention d'un film de diamant dopé par un accepteur.

Sur les différentes figures, les mêmes références désignent des éléments identiques ou similaires.

La figure 1 représente un mode de réalisation du procédé selon l'invention. On décrit ici un procédé  
25 d'obtention de diamant de type n par exposition d'un diamant dopé par un accepteur à un plasma micro-ondes d'hydrogène. On pourrait en outre mettre en œuvre d'autres procédés classiques utilisés pour générer une source atomique de l'espèce donneuse hydrogène (plasma RF, plasma continu, filament chaud, ou autre). A la place de  
30 l'hydrogène, on pourrait utiliser une autre espèce donneuse, par exemple, du lithium ou du sodium, ou autre.

On dispose un diamant dopé par un accepteur 12 dans une enceinte à vide 2, sur un support 6 de l'enceinte,  
35 constitué par exemple de graphite, et éventuellement

recouvert d'une plaque de silicium, et porté à une certaine température. Ce diamant dopé par un accepteur 12 peut être un diamant massif naturel ou synthétique, monocristallin ou polycristallin, ou par exemple un film de diamant monocristallin ou polycristallin. L'enceinte comporte de plus sur ses parois latérales 8 ou en son sommet 9 une buse d'injection 5, par laquelle un gaz contenant une espèce donneuse est émis. L'espèce donneuse peut être l'hydrogène sous forme de l'un ou l'autre de ses isotopes, à savoir hydrogène normal, deutérium ou tritium, auquel cas le gaz est soumis à une énergie de dissociation, provenant d'une source d'énergie 10, afin de générer un plasma 4, contenant l'espèce donneuse ou des radicaux de l'espèce donneuse, autour du diamant dopé par un accepteur 12. L'espèce donneuse diffuse alors dans le diamant dopé par un accepteur 12, et forme avec les atomes d'accepteur contenus dans le diamant dopé par un accepteur 12 des complexes entre accepteur et espèce donneuse. Des groupes donneurs qui contiennent un atome de l'espèce donneuse sont formés dans le diamant dopé par un accepteur 12. Au cours de ce procédé, l'échauffement du diamant, dû à la source d'énergie 10, est contrôlé de manière à ce que la température du diamant reste égale ou inférieure à la température de dissociation du complexe entre l'accepteur et l'espèce donneuse. En effet, le plasma chauffe le diamant dopé par un accepteur 12 soumis à diffusion de l'espèce donneuse. On peut éventuellement avoir recours à un système extérieur 11 de refroidissement/de chauffage permettant de contrôler la température du diamant pour que celle-ci ne dépasse pas la dite température de dissociation du complexe entre l'accepteur et l'espèce donneuse.

Si on utilise un diamant dopé bore en tant que diamant dopé par un accepteur 12, et l'hydrogène comme espèce donneuse, cette température de dissociation du

complexe est de l'ordre de 550°C pour le complexe entre bore et hydrogène. Au cours du procédé, en contrôlant une température proche de la température de dissociation du complexe entre bore et hydrogène, l'hydrogène diffuse  
5 facilement dans le diamant dopé bore 12. On peut ainsi incorporer dans le diamant dopé bore 12 des atomes d'hydrogène en concentration au moins égale à la concentration d'atomes de bore. Il est à noter que l'hydrogène diffuse beaucoup plus facilement, en tant  
10 qu'ion H<sup>+</sup>, dans le diamant dopé bore 12, tel qu'utilisé dans l'invention, que dans un film de diamant de type n, tel que réalisé par les procédés de l'art antérieur. A 550°C, cette diffusion est effectuée pendant 8 heures dans un film de diamant dopé bore 12 d'épaisseur 0,5 µm et dopé  
15 par 5.10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> atomes d'accepteur bore. Ce temps de diffusion donné ici, dépend des conditions expérimentales, et permet ici d'obtenir une concentration en espèces donneuses au moins égale à la concentration en accepteurs sur toute l'épaisseur du film de diamant. Pour des diamants  
20 de plus grande épaisseur ou en concentration plus élevée en bore, l'obtention d'une concentration en espèce donneuse au moins égale à la concentration en accepteurs sur toute l'épaisseur du diamant nécessite un temps plus long de diffusion. On obtient alors un diamant de type n, comme le  
25 montre le signe de l'effet Hall, et présentant une haute conductivité électrique à température ambiante. Si on veut doper n une fraction seulement de l'épaisseur du diamant dopé bore, on ajuste le temps de diffusion de l'hydrogène.

Les conditions de diffusion de l'hydrogène décrites  
30 ici sont les conditions mises en œuvre dans le mode de réalisation présenté, mais d'autres techniques permettant de faire diffuser de l'hydrogène dans un diamant dopé par un accepteur, tel le bore, existent et pourraient être appliquées pour obtenir les distributions voulues de  
35 l'espèce donneuse hydrogène dans le diamant dopé par un

accepteur. En particulier, on pourrait mettre en œuvre, outre le plasma RF, le plasma continu, et le filament chaud déjà cités, des techniques connues telles qu'une implantation basse ou haute énergie, une réaction électrochimique ou chimique, un décapage ionique à partir de molécules contenant de l'hydrogène (par exemple  $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ ), un recuit à haute température sous hydrogène moléculaire, un recuit d'un matériau déposé sur le diamant dopé par l'accepteur et contenant beaucoup d'hydrogène, comme par exemple du diamond-like carbon, du carbone amorphe hydrogéné ( $\text{a-C:H}$ ), des nitrures de carbone amorphe hydrogénés ( $\text{a-C}_x\text{N}_y\text{:H}_z$ ), ou des matériaux à base de silicium ( $\text{a-Si:H}$ ,  $\text{a-Si}_x\text{N}_y\text{:H}$ ,  $\text{a-SiCN:H}$ ), ou autre. La technique utilisée nécessite néanmoins d'introduire l'espèce donneuse sans créer une forte concentration de défauts structuraux dans le diamant formé, ce qui est réalisé par le mode de réalisation présenté.

La concentration en bore pouvant être élevée dans le diamant grâce à sa grande solubilité, il est possible d'obtenir dans le diamant dopé par bore une concentration élevée en espèces donneuses hydrogène H. De plus cette espèce donneuse migre facilement dans un diamant de type p dopé bore. Ces deux caractéristiques permettent de générer des groupes donneurs, comportant l'espèce donneuse, à l'origine d'électrons rendus libres à une température de 300 K moyennant une faible énergie thermique.

Cependant, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans un diamant dopé bore diminue lorsque la concentration en bore dans ce diamant augmente. Si le diamant est fortement dopé bore, on ne peut donc obtenir une concentration de l'espèce donneuse au moins égale à la concentration en bore sur toute l'épaisseur du diamant, qu'après une plus longue étape de diffusion. Le procédé permet d'obtenir un diamant dopé n de haute conductivité

électrique à température ambiante. Bien entendu, le diamant dopé n obtenu par le procédé selon l'invention est également très intéressant (très conducteur) pour une utilisation à des températures élevées, inférieures à la  
5 température de dissociation des complexes entre accepteur et espèce donneuse, auxquelles sont utilisés les films de diamant de type n des procédés de l'art antérieur.

D'autres étapes sont parfois nécessaires à la mise en œuvre d'un diamant de type n, selon l'utilisation qu'on  
10 souhaite faire de ce diamant, comme par exemple un recuit, une étape d'oxydation de la surface du diamant, un nettoyage aux acides, ou autres. Au cours de ces opérations, on pourra être attentif à ne pas dépasser la température de dissociation des complexes entre accepteur  
15 et espèce donneuse.

Accessoirement, si on souhaite réaliser un film de diamant dopé n, on peut réaliser, préalablement à la diffusion de l'espèce donneuse dans le diamant, un film de diamant dopé p par un accepteur. La figure 2 représente  
20 l'obtention d'un film de diamant dopé par un accepteur, tel que le bore par une technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-ondes (MPCVD). Un film analogue pourrait également être obtenu par une technique de croissance par filament chaud par exemple. On utilise un  
25 substrat 1, qui peut être un diamant naturel ou synthétique, par exemple de type Ib monocristallin, par exemple (100), ou polycristallin. Tout autre type de diamant synthétique peut éventuellement être utilisé, et on peut même avoir recours à un substrat non diamant, par  
30 exemple un substrat silicium, polarisé ou non, un substrat SiC, ou un substrat iridium, par exemple. Ce substrat est placé dans une enceinte à vide 2, sur un support 6 de l'enceinte, tel que décrit précédemment. Cette enceinte peut maintenant comporter sur ses parois latérales 8 ou sur  
35 son sommet 9 une ou plusieurs buses d'injection 5. Si on

dispose d'une buse d'injection 5 unique, celle-ci peut émettre simultanément plusieurs gaz dans l'enceinte 2, parmi lesquels on trouve communément un gaz contenant du carbone, tel  $\text{CH}_4$  ou  $\text{CO}_2$ , et  $\text{H}_2$ , et éventuellement  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ .

5 On peut aussi éventuellement disposer d'une buse unique pour chaque gaz. On contrôle les quantités des espèces émises à l'aide des débits de chacun des gaz émis. Dans le mode de réalisation présenté, le gaz contenant du carbone est le méthane  $\text{CH}_4$ , et la teneur de  $\text{CH}_4$  par rapport à  $\text{H}_2$  est

10 de 4% en moles, et peut varier entre 0,01% et 10%, sans que cette valeur soit limitative quant à la portée de l'invention. La pression totale des gaz dans l'enceinte est par exemple de 10 Torr, mais peut varier entre 1 et 100 Torr environ. Les gaz contenus dans l'enceinte sont alors

15 soumis à une énergie issue d'une source d'énergie micro-ondes 10, qui dissocie ces gaz et génère un plasma 4, dans l'enceinte, et principalement autour du substrat. La puissance micro-ondes délivrée au gaz est supérieure ou égale à la puissance nécessaire au déclenchement du plasma,

20 et peut par exemple être de l'ordre de 300 W dans le cadre d'un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes comme présenté ici. Le plasma chauffe le substrat et un système extérieur 11 de refroidissement/de chauffage permet de contrôler la température du substrat

25 qui est dans la gamme de  $700^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ , et par exemple de  $820^\circ\text{C}$ . Ce plasma contient principalement des radicaux des espèces présentes dans les gaz et dissociées par la source d'énergie 10. Le film de diamant 3 est formé sur le substrat par le dépôt des atomes de carbone issus de la

30 dissociation des radicaux carbone présents dans le plasma 4. La durée du plasma est de quelques minutes à quelques heures suivant la vitesse de croissance obtenue et l'épaisseur désirée.

Pour obtenir un diamant dopé par un accepteur, on

35 émet en plus des gaz précédents, et simultanément à ceux-

ci, un gaz contenant l'accepteur. Par exemple, pour obtenir un film de diamant dopé au bore, il est commun d'émettre du diborane  $B_2H_6$  sous forme gazeuse par la buse d'injection unique 5, ou par une buse spécifique à ce gaz. D'autres dopants peuvent être émis dans le cadre de l'invention, typiquement tous les éléments de la colonne III de la classification de Mendéléïev, tels le Gallium (Ga), l'Aluminium (Al), l'Indium (In). Le plasma d'atomes entourant le substrat de diamant contient alors des radicaux de dopant accepteur, ce qui permet la croissance du film de diamant en incorporant simultanément les atomes de carbone et des atomes du dopant accepteur. Dans le cas d'un diamant dopé bore, on peut ainsi obtenir une épaisseur de diamant jusqu'à environ  $100\mu m$ , dopé dans des concentrations en bore de l'ordre de  $1 \cdot 10^{16}$  à  $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , globalement homogène sur l'épaisseur du film diamant, cette concentration dépendant des conditions expérimentales. En contrôlant les concentrations respectives des atomes de carbone et de bore dans le plasma, on peut en effet contrôler la concentration de bore dans le film de diamant.

Dans le mode de réalisation présenté ici, on obtient par la mise en œuvre de l'étape ci-dessus un film de diamant dopé bore ayant une concentration environ comprise entre  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  sur une épaisseur de  $0,5 \mu m$ . Ce film de diamant dopé par un accepteur peut éventuellement être réalisé par dépôt sur un film tampon de diamant synthétique (non représenté), d'épaisseur de l'ordre d'un micron ou moins, en général peu ou pas dopé bore, mais éventuellement dopé par une autre espèce, qui est placé entre le substrat et le film dopé 12 soumis à croissance afin de fournir à ce film soumis à croissance une surface initiale comprenant moins de défauts.

Une fois obtenu le film de diamant dopé par le bore, l'émission du gaz contenant le carbone, et du gaz contenant l'accepteur est interrompue, et le système est

refroidi. L'émission du gaz contenant l'hydrogène peut alors être coupée, et le diamant obtenu peut être transporté dans un autre dispositif, tel que représenté sur la figure 1, dans lequel il pourra être soumis à une diffusion de l'espèce donneuse, mettant en œuvre une des techniques précédemment listées. On peut alternativement utiliser la même enceinte pour réaliser la diffusion de l'espèce donneuse. Dans le cas où l'hydrogène constitue l'espèce donneuse, le film de diamant dopé par l'accepteur obtenu peut rester dans l'enceinte 2 de la figure 2 et le flot de gaz contenant de l'hydrogène peut ne pas être interrompu, et seule la température du substrat est adaptée à l'aide par exemple du système extérieur de refroidissement/de chauffage 11. On peut éventuellement envisager de laisser le film de diamant 3 dopé par l'accepteur dans l'enceinte, de couper le flot de gaz contenant de l'hydrogène, et d'émettre le gaz contenant l'espèce donneuse à sa place, si l'hydrogène n'est pas l'espèce donneuse.

### REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un diamant de type n comprenant une étape de dopage n, dans laquelle on fait  
5 diffuser sous vide une espèce donneuse dans un diamant initialement dopé par un accepteur (12), pour y former des groupes donneurs contenant l'espèce donneuse, à une température inférieure ou égale à la température de dissociation de complexes formés entre l'accepteur et  
10 l'espèce donneuse.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape de dopage n comprend de faire diffuser l'espèce donneuse pendant un temps suffisamment long pour que la concentration en espèce donneuse dans le diamant de type n  
15 obtenu soit au moins égale à la concentration en accepteurs.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape de dopage n est effectuée dans une enceinte (2) en formant autour du diamant un  
20 plasma (4) contenant l'espèce donneuse, introduite sous forme gazeuse dans l'enceinte.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant en outre, préalablement à l'étape de dopage n, une étape de dopage p dans laquelle,  
25 sous vide, on dépose simultanément sur un substrat de diamant (1) des atomes de carbone et d'accepteur, contenus dans un plasma (3) formé autour du substrat de diamant (1), pour former le diamant dopé par un accepteur (12).

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel  
30 l'étape de dopage p est effectuée sur un film tampon de diamant placé sur le substrat de diamant (1).

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, dans lequel l'étape de dopage p est effectuée dans une enceinte (2) en formant autour du substrat de diamant (1) un plasma

(4) comprenant l'accepteur et du carbone, introduits sous forme gazeuse dans l'enceinte.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'espèce donneuse  
5 est l'hydrogène.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'accepteur est le bore.

9. Procédé selon la revendication 7, dans lequel  
10 l'accepteur est le bore, et dans lequel la diffusion de l'espèce donneuse hydrogène est effectuée à une température comprise entre 500°C et 600°C, et de préférence de l'ordre de 550°C.

10. Diamant de type n, caractérisé en ce qu'il est  
15 dopé par l'hydrogène et le bore et en ce qu'il possède une conductivité à 300 K supérieure ou sensiblement égale à  $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

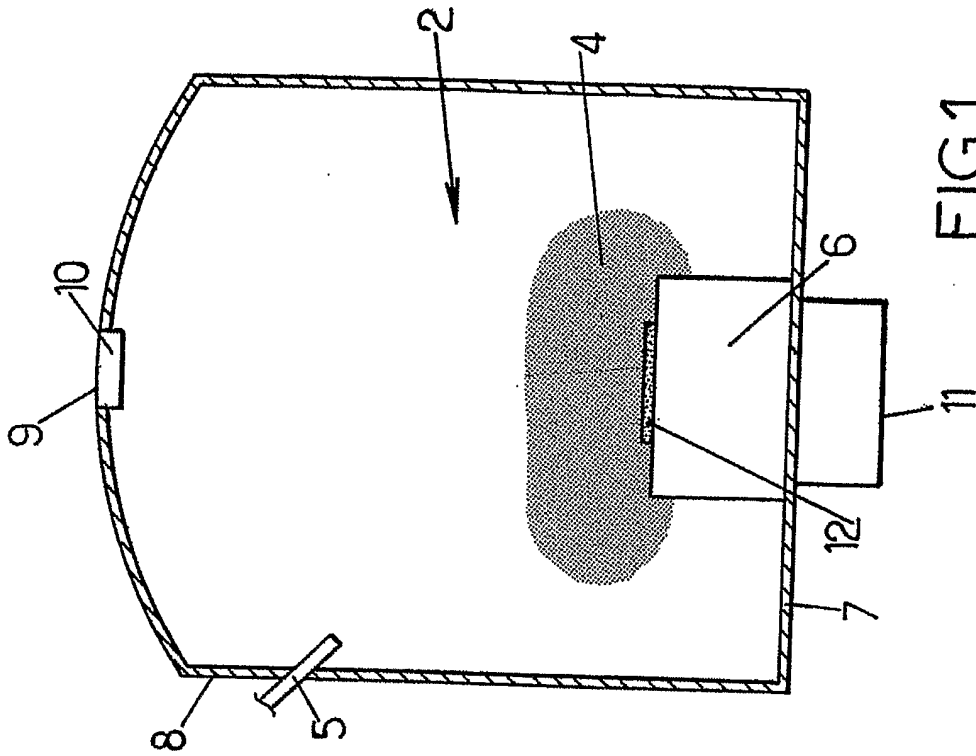


FIG. 1.

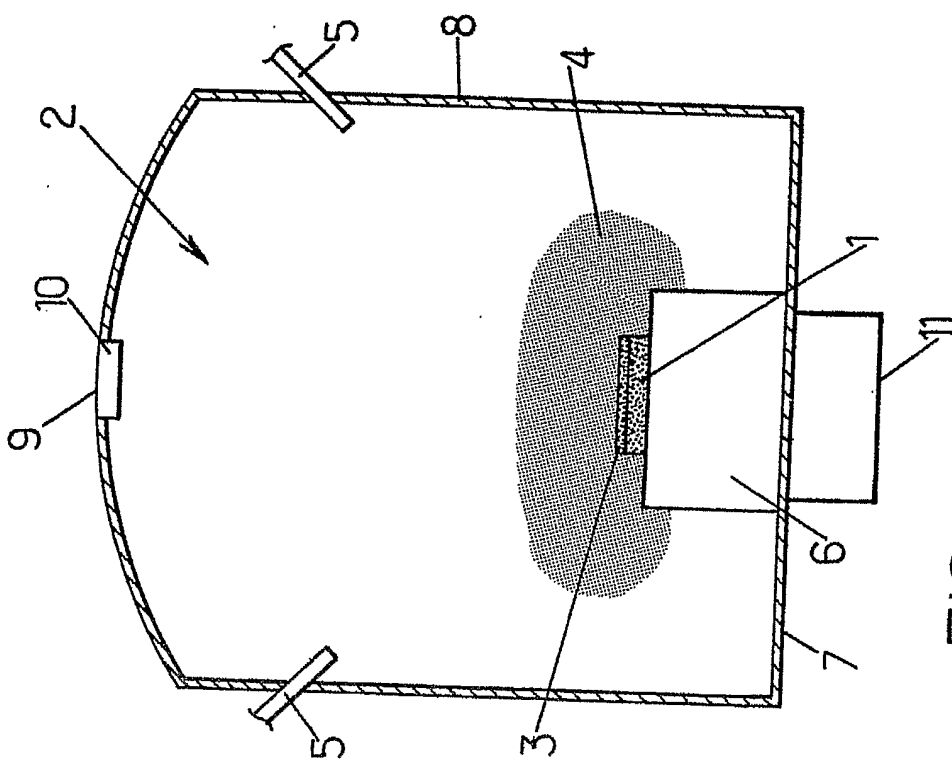


FIG. 2.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/03592

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 H01L21/04 H01L21/223 H01L21/205 C30B29/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 036 863 A (JAPAN SCIENCE & TECH CORP) 20 September 2000 (2000-09-20) paragraphs '0031! - '0033!; claim 1; table 1	10
X	----- EP 0 543 392 A (CANON KK) 26 May 1993 (1993-05-26) claim 1; figure 1; example 1	1-6,8,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 458 (E-1596), 25 August 1994 (1994-08-25) & JP 06 151331 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 31 May 1994 (1994-05-31) abstract  ----- -/--	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May 2004

Date of mailing of the international search report

28/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolff, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 03/03592

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 646 968 A (SONY CORP) 5 April 1995 (1995-04-05) * First Embodiment *claims 1,5</p>	1-10
A	<p>POPOVICI G ET AL: "DIFFUSION OF IMPURITIES UNDER BLAS IN CVD DIAMOND FILMS" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURG, PA, US, vol. 339, 4 April 1994 (1994-04-04), pages 601-606, XP000671328 ISSN: 0272-9172 * Abstract et Introduction *</p>	1-10
A	<p>POPOVICI G ET AL: "DIFFUSION OF BORON, LITHIUM, OXYGEN, HYDROGEN, AND NITROGEN IN TYPELLA NATURAL DIAMOND" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 77, no. 10, 15 May 1995 (1995-05-15), pages 5103-5106, XP000543587 ISSN: 0021-8979 * page 5103, colonne de droite; page 5105, colonne de gauche, alinéa 2 *</p>	1-10
A	<p>LANDSTRASS M I ET AL: "RESISTIVITY OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITED DIAMOND FILMS" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 55, no. 10, 4 September 1989 (1989-09-04), pages 975-977, XP000080552 ISSN: 0003-6951 the whole document</p>	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03592

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1036863	A	20-09-2000	JP 2000026194 A	25-01-2000
			EP 1036863 A1	20-09-2000
			US 6340393 B1	22-01-2002
			WO 0001867 A1	13-01-2000
<hr/>				
EP 0543392	A	26-05-1993	JP 5139889 A	08-06-1993
			JP 5152604 A	18-06-1993
			EP 0543392 A2	26-05-1993
			US 5541423 A	30-07-1996
<hr/>				
JP 06151331	A	31-05-1994	JP 3165536 B2	14-05-2001
<hr/>				
EP 0646968	A	05-04-1995	JP 3334286 B2	15-10-2002
			JP 7106266 A	21-04-1995
			DE 69402024 D1	17-04-1997
			DE 69402024 T2	02-10-1997
			EP 0646968 A1	05-04-1995
			US 5508208 A	16-04-1996
<hr/>				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/03592

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 CIB 7 H01L21/04 H01L21/223 H01L21/205 C30B29/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
 CIB 7 H01L C30B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
 EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 036 863 A (JAPAN SCIENCE & TECH CORP) 20 septembre 2000 (2000-09-20) alinéas '0031! - '0033!; revendication 1; tableau 1	10
X	EP 0 543 392 A (CANON KK) 26 mai 1993 (1993-05-26) revendication 1; figure 1; exemple 1	1-6,8,10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 458 (E-1596), 25 août 1994 (1994-08-25) & JP 06 151331 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 31 mai 1994 (1994-05-31) abrégé	1-10
	----- -/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/05/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Wolff, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 03/03592

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 646 968 A (SONY CORP) 5 avril 1995 (1995-04-05) * First Embodiment *revendications 1,5	1-10
A	POPOVICI G ET AL: "DIFFUSION OF IMPURITIES UNDER BLAS IN CVD DIAMOND FILMS" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, MATERIALS RESEARCH SOCIETY, PITTSBURG, PA, US, vol. 339, 4 avril 1994 (1994-04-04), pages 601-606, XP000671328 ISSN: 0272-9172 * Abstract et Introduction *	1-10
A	POPOVICI G ET AL: "DIFFUSION OF BORON, LITHIUM, OXYGEN, HYDROGEN, AND NITROGEN IN TYPELLA NATURAL DIAMOND" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 77, no. 10, 15 mai 1995 (1995-05-15), pages 5103-5106, XP000543587 ISSN: 0021-8979 * page 5103, colonne de droite; page 5105, colonne de gauche, alinéa 2 *	1-10
A	LANDSTRASS M I ET AL: "RESISTIVITY OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITED DIAMOND FILMS" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 55, no. 10, 4 septembre 1989 (1989-09-04), pages 975-977, XP000080552 ISSN: 0003-6951 le document en entier	1-10

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/03592

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1036863	A	20-09-2000	JP 2000026194 A	25-01-2000
			EP 1036863 A1	20-09-2000
			US 6340393 B1	22-01-2002
			WO 0001867 A1	13-01-2000
EP 0543392	A	26-05-1993	JP 5139889 A	08-06-1993
			JP 5152604 A	18-06-1993
			EP 0543392 A2	26-05-1993
			US 5541423 A	30-07-1996
JP 06151331	A	31-05-1994	JP 3165536 B2	14-05-2001
EP 0646968	A	05-04-1995	JP 3334286 B2	15-10-2002
			JP 7106266 A	21-04-1995
			DE 69402024 D1	17-04-1997
			DE 69402024 T2	02-10-1997
			EP 0646968 A1	05-04-1995
			US 5508208 A	16-04-1996