

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年9月6日(06.09.2019)



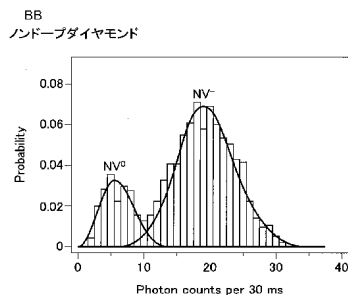
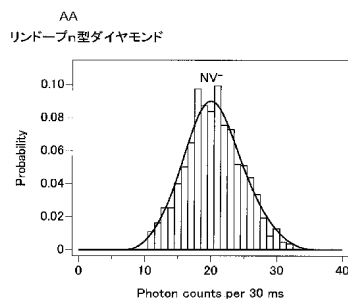
(10) 国際公開番号

WO 2019/168097 A1

- (51) 国際特許分類:
G01R 33/02 (2006.01) *G01N 24/00* (2006.01)
C30B 29/04 (2006.01) *H01L 29/82* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/007808
- (22) 国際出願日: 2019年2月28日(28.02.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2018-037624 2018年3月2日(02.03.2018) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 水落 憲和 (MIZUOCHI Norikazu); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 加藤 宙光 (KATO Hiromitsu); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 牧野 俊晴 (MAKINO Toshiharu); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 山崎 聡 (YAMASAKI Satoshi); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事務所 (MORIMOTO INT'L PATENT OFFICE); 〒5500004 大阪府大阪市西区靱本町1

(54) Title: SENSOR ELEMENT, MEASURING DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING SENSOR ELEMENT, ELECTRONIC CIRCUIT ELEMENT, AND QUANTUM INFORMATION ELEMENT

(54) 発明の名称: センサ素子、測定装置、センサ素子の製造方法、電子回路素子、および量子情報素子



AA Phosphorus-doped n-type diamond
 BB Non-doped diamond
 EE Measuring conditions
 FF Initialization
 GG After 10 ms
 HH Detection

* 測定条件 EE
 初期化 30 μW, 532nm, 20ms
 ↓ 10ms後 GG
 検出 1 μW, 593nm, 30ms

(57) Abstract: The present invention provides a sensor element including a diamond in which carbon vacancy centers in a diamond crystal structure stabilize in a negative charge state. By arranging that the diamond of the sensor element is a diamond which is n-type phosphorous-doped and contains nitrogen vacancy centers in the crystal structure, the probability of carbon vacancy centers in the diamond lattice adopting a neutral state decreases, and the nitrogen vacancy centers



WO 2019/168097 A1

丁目 1 1 番 7 号 信 濃 橋 三 井 ビ ル デ ィ
ング 3 階 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

stabilize in a negative charge state.

(57) 要約 : 本発明はダイヤモンド結晶構造中の炭素-空孔中心が負電荷の状態に安定するダイヤモンドを有するセンサ素子を提供する。センサ素子が有するダイヤモンドを、n型にリンドープされており、かつ窒素-空孔中心を結晶構造中に含んでいるダイヤモンドとすることにより、ダイヤモンド格子中の炭素-空孔中心が中性状態になる確率が減少し、窒素-空孔中心が負電荷の状態に安定する。

明 細 書

発明の名称：

センサ素子、測定装置、センサ素子の製造方法、電子回路素子、および量子情報素子

技術分野

[0001] 本発明は、センサ素子に関するものであり、特にダイヤモンドを有するセンサ素子に関するものである。また本発明はこのセンサ素子を有する測定装置、センサ素子の製造方法にも関するほか、ダイヤモンドを有する電子回路素子、ダイヤモンドを有する量子情報素子にも関するものである。

背景技術

[0002] ダイヤモンドの結晶構造において、窒素－空孔中心と呼ばれる複合欠陥が含まれることがある。この窒素－空孔中心は、結晶格子の炭素原子の位置に置き換わる形で入った窒素原子と、その窒素原子の隣接位置に存在する（炭素原子が抜けている）空孔との対からなるもので、NV中心（Nitrogen Vacancy center）とも呼ばれる。

[0003] このNV中心は、空孔に電子が捕獲された状態（負電荷状態、以下「NV⁻」と呼ぶ）においては、電子が捕獲されていない状態（中性状態、以下「NV⁰」と呼ぶ）に比べて、外部磁場の縦方向に揃えられた電子スピンの磁化が横方向に傾けられた後、個々のスピンの歳差運動に因り個々の向きがずれていって全体としての横磁化が消失するまでの時間が長い。つまりNV⁻は長い横緩和時間（デコヒーレンス時間、以下「T₂」と呼ぶ）を示す。また、NV⁻は室温（約300K）下であっても長いT₂値を示す。

[0004] NV⁻の電子スピン状態は外部の磁場に反応して変化し、この電子スピン状態の測定も室温下で可能であるため、NV中心を含むダイヤモンドは磁場センサ素子の材料として利用可能である。

[0005] さらにNV⁻の電子スピン状態はマイクロ波照射などの方法により、外部から人為的に操作する（特定の電子スピン状態に置く）こともできる。この操

作も室温下で可能であるため、 T_2 が長いことと合わせて、NV中心は量子状態の書き込み・読み出しが安定して行える量子ビットとして利用可能なことが期待される。したがってNV中心を含むダイヤモンドは量子情報素子や電子回路素子の材料として利用できる。

[0006] NV中心を含むダイヤモンドについては、www.nature.comにて2009年4月6日にオンラインで公開された、Nature Materials volume 8, pages 383-387 (2009)内の、Gopalakrishnan Balasubramanian、水落憲和らの論文「Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond」においても述べられている。以下、この論文を「参考文献1」と呼ぶ。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところが、従来のダイヤモンドではNV中心がNV⁻の状態に安定しない。特に表面付近では電荷が不安定であり、NV⁰状態のNV中心が多くみられる。電荷が不安定であることに起因して、室温における T_2 の値はある程度以上長くならず、参考文献1に示されているような1.8ms程度が T_2 の限界となっていた。そのため、このダイヤモンドを有するセンサ素子の性能にも限界が生じていた。

[0008] そこで本発明では、NV中心がNV⁻に安定するダイヤモンドを有するセンサ素子を提供することを目的とする。また本発明は、このセンサ素子を有する測定装置、センサ素子の製造方法、およびダイヤモンドを有する電子回路素子や量子情報素子を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明に係るセンサ素子は、n型にリンドーブされており、かつ1つ以上の窒素-空孔中心を結晶構造中に含んでいるダイヤモンドを有することを特徴とする。

[0010] このセンサ素子が有するダイヤモンドについて、ダイヤモンドの結晶を構成する炭素原子のうち¹²Cの割合が99%超であり、前記ダイヤモンドに含まれるリン濃度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上かつ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であるこ

とが好ましい。

- [0011] またこのダイヤモンドについて、前記窒素－空孔中心のデコヒーレンス時間 T_2 が 2.1 ms より長く、対応の T_2^* が 0.5 ms より長いことが好ましい。
- [0012] またこのダイヤモンドについて、前記窒素－空孔中心が、単一で交番磁場に対し $3.1 \text{ nT Hz}^{-1/2}$ 未満の値の感度を有し、定磁場に対し $20 \text{ nT Hz}^{-1/2}$ 未満の値の感度を有することが好ましい。
- [0013] また本発明のセンサ素子は、動作環境温度が 10^{-3} K 以上かつ 10^3 K 以下であることが好ましい。
- [0014] また本発明のセンサ素子を含む装置として、磁場、電場、温度、力学量、のうち少なくとも1つを測定する測定装置を作ることができる。
- [0015] この測定装置は、医療機器に組み込まれた測定装置、車載装置に組み込まれた測定装置、ライフサイエンス用装置に組み込まれた測定装置、のうち少なくとも1つとすることができる。
- [0016] また本発明のセンサ素子の製造方法は、炭素化合物、リン化合物、窒素原子、を含む雰囲気下において、 n 型にリンドープされており、かつ1つ以上の窒素－空孔中心を結晶構造中に含んでいるダイヤモンドを製造する工程を含むことを特徴とする。
- [0017] この製造方法は、化学気相成長法によって基板上にダイヤモンド膜を成長させるものであることが好ましい。
- [0018] また本発明の電子回路素子は、 n 型にリンドープされており、かつ1つ以上の窒素－空孔中心を結晶構造中に含んでいるダイヤモンドを有することを特徴とする。
- [0019] また本発明の量子情報素子は、 n 型にリンドープされており、かつ1つ以上の窒素－空孔中心を結晶構造中に含んでいるダイヤモンドを有することを特徴とする。

発明の効果

- [0020] 本発明のセンサ素子が有する n 型にリンドープされたダイヤモンドは、 N

V中心がNV⁻の状態に安定し、従来よりも長いデコヒーレンス時間 T_2 が得られる。このダイヤモンドを用いることにより、本発明のセンサ素子は従来に比べて優れた性能を有する。またこのセンサ素子は測定装置に使用するのに好適である。また同様のダイヤモンドを用いることにより、優れた電子回路素子や量子情報素子が得られる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施形態の一例において用いられるリンドーブn型ダイヤモンドと、従来の（ノンドープ）ダイヤモンドと、のそれぞれにおける、NV中心の蛍光ダイナミクスをヒストグラム化したグラフであり、上側の図はリンドーブn型ダイヤモンドのグラフ、下側の図はノンドープダイヤモンドのグラフ。

[図2]本実施形態のセンサ素子を有する測定装置の一例を示す模式図。

[図3]本実施形態において用いられるリンドーブn型ダイヤモンドの T_2 値測定結果を示すグラフ。

[図4]本実施形態において用いられるリンドーブn型ダイヤモンドと従来のダイヤモンドの空間分解能、および従来の磁場センサの空間分解能を比較して示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明に係る実施形態の一例のセンサ素子において用いられる、n型にリンドーブされたダイヤモンドについて説明する。このダイヤモンドは、単原子窒素を含むIb型ダイヤモンド結晶基板の(111)面上での、ダイヤモンド膜のホモエピタキシャル成長によって製造された合成ダイヤモンドである。

[0023] 本実施形態においては、n型にリンドーブされており、かつNV中心を1つ以上結晶構造中に含むダイヤモンドを製造可能な方法で合成ダイヤモンドが製造され、結晶を構成する炭素原子のうち ^{12}C の割合が99%超であり、リン濃度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上・ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下となっているリンドーブn型ダイヤモンドを用意される。

[0024] このn型にリンドーブされたダイヤモンドに含まれるNV中心は、従来の

ダイヤモンドに比べてNV⁻の状態に安定しやすい。図1に、リンドープn型ダイヤモンドにおけるNV中心の蛍光ダイナミクスと、リンドープを施されていない従来の（ノンドープの）合成ダイヤモンドにおけるNV中心の蛍光ダイナミクスとをヒストグラムにして示す。図1上側の図に示す通り、本実施形態のリンドープn型ダイヤモンドではNV⁰の状態に由来する蛍光ダイナミクスがほとんど現れておらず、従来の合成ダイヤモンドに比べてNV中心がNV⁻の状態に安定しやすくなっている。

[0025] さらに、NV中心がNV⁻の状態に安定しやすいことにより、このダイヤモンドでは従来1.8ms程度が限界であったT₂が2.1msよりも長くなり、また対応のデコヒーリング時間も、従来より長い、0.5msを超える値となる。

[0026] またこのダイヤモンドの結晶中に存在するNV中心についても、単一のNV中心による交番磁場感度が従来の4.3nT Hz^{-1/2}に比べて優れた感度を示す。そしてこのダイヤモンドは単一のNV中心で優れた磁場感度を示すため、空間分解能についても優れた性能を示す。

[0027] 以上のように、n型にリンドープされたダイヤモンドは、室温下で長いT₂を示し、また磁場に対する感度がNV中心1つあたり非常に高くなっており空間分解能も優れているため、センサ素子の材料として非常に優れている。

[0028] 本実施形態のセンサ素子20を有する測定装置10の一例を図2に示す。ここでは一例として磁場を測定する装置について説明する。なお具体的な装置としては原子間力顕微鏡などの走査型プローブ顕微鏡とすることができる。測定装置10のプローブ12先端に本実施形態のセンサ素子20が取り付けられる。このセンサ素子20は上述のリンドープn型ダイヤモンドを有するもので、ダイヤモンドの他にプローブ12に取り付けるための接続部材などを含んでいてもよい。

[0029] 測定装置10には、センサ素子20にレーザ光を照射するレーザ部14と、センサ素子20にマイクロ波を照射するマイクロ波照射部16と、センサ素子20から放たれる光子または電磁波を検出する検出部18が設けられて

いる。なお検出部 18 はデータ処理部 30 と接続されている。このデータ処理部 30 は測定装置 10 と一体化したものであってもよいし、あるいは測定装置 10 の外部に設けられたコンピュータなどの外部装置であってもよい。

[0030] この測定装置 10 により、測定対象 50 から発生している交番磁場 52 の測定を行うことができる。測定にあたっては、レーザ部 14 から照射されるレーザ光により、センサ素子 20 が有するダイヤモンドの NV 中心が基底状態に偏極され、マイクロ波照射部 16 から照射されるマイクロ波により、NV 中心が特定の電子スピン状態（基底状態と他の準位との重ね合わせ状態）に置かれる。

[0031] プローブ 12 が測定対象 50 に近づくと、上述の手順により特定の電子スピン状態となった NV 中心の電子スピンの相互作用が行われると、NV 中心の電子スピン状態は交番磁場 52 の強度に応じた状態となる。そしてレーザ部 14 からレーザ光がセンサ素子 20 へ照射され、センサ素子 20 から放たれる光子または電磁波を検出部 18 が検出することにより、相互作用後の電子スピン状態が読み出される。

[0032] データ処理部 30 は、検出部 18 が検出した相互作用後の電子スピン状態を受信し、その検出データを処理する。相互作用後の電子スピン状態はマイクロ波照射部 16 が設定した特定の電子スピン状態および測定対象 50 の交番磁場 52 に応じたものとなっているので、データ処理部 30 が検出データを適切に処理することにより、交番磁場 52 がどのような磁場であるかを調べることができる。データ処理部 30 は例えば相互作用後の電子スピン状態が基底状態となる確率を求めるなどの処理を行うことにより、測定対象 50 の交番磁場 52 の強度を算出することができる。

[0033] 以上のようにして測定装置 10 により交番磁場 52 が測定される。そして、リンドープ n 型ダイヤモンドの NV 中心は室温でも安定であるため、この測定は室温下で実施可能である。また、この NV 中心は非常に安定であるため、環境温度が 10^{-3} K の極低温や、 10^3 K の高温環境であってもセンサ素

子20は正常に動作する。その一方で、室温下での測定であれば、超伝導量子干渉計(superconducting quantum interference device, SQUID)のような従来の装置では必須となる冷却機構を必要としないため、測定装置10は小型となることができる。

[0034] なお、以上においては磁場の測定について説明したが、NV中心の電子スピンの測定対象と相互作用することにより、測定装置10は磁場だけでなく測定対象の様々な情報を調べることができる。NV中心の電子スピン状態は、測定対象からの電場、測定対象の温度、測定対象に加わっている力学的ストレス(圧力)などの力学量、といった様々な要因によって変化するので、データ処理部30が、検出された相互作用後の電子スピン状態のデータを適切に処理することにより、測定対象の電場、温度、力学量などについても調べることができる。

[0035] また、以上においては測定装置の具体例として走査型プローブ顕微鏡を挙げたが、本発明のセンサ素子を用いて作業者が測定対象の情報を調べる際、プローブを直接測定対象に接触させる必要はなく、量子状態を相互作用させるだけでよい。そのため、例えば医療機関において医療従事者が非侵襲的に患者の状態を調べることが可能である。また本発明のセンサ素子を有する測定装置が医療機器に組み込まれることも可能である。

[0036] また、以上においては微視的な状態を調べるための測定装置を挙げたが、 10^3K の高温環境であっても動作可能であることを利用して、走行中は非常に高温となることがある自動車の車載機器に本発明のセンサ素子を有する測定装置が組み込まれることも可能である。例えば電気自動車のバッテリー残量を検知する装置に本発明のセンサ素子を用いることができる。本発明のセンサ素子は非常に優れた磁場感度を有するため、従来のバッテリー残量検知装置に比べてより正確にバッテリー残量を調べることができる。従来のバッテリー残量検知装置では一定以下の残量を正確に調べることができないため、正確に調べられる残量以下となった時点(例えば満量の3割程度)でバッテリー切れと判定していたが、本発明のセンサ素子を用いた残量検知装置は

、従来の残量検知装置の検知限界よりも少ない残量でもバッテリーを稼働させても大丈夫だと判定することができ、バッテリーの蓄電量をより有効に使用することができるようになる。

[0037] また、測定装置は従来に比べ小型化が可能であるので、例えば人間の頭部に装着されるヘッドギアに組み込まれることも可能であり、この場合には人間の脳から発せられる脳波を調べる脳磁計として用いることができる。また高感度・高分解能であるため、1個から数個程度の原子からなる分子の構造解析や、タンパク質の構造解析にも用いることができる。また、ナノ粒子のダイヤモンドが生命体に導入されていれば、測定装置はそのナノ粒子のNV中心の電子スピンを調べることで生命体の生命活動を追跡することも可能である。このように、いわゆるライフサイエンス用装置に組み込まれるセンサ素子としてリンドープn型ダイヤモンドを用いることが可能である。

[0038] また、以上においてはリンドープn型ダイヤモンドをセンサ素子に用いることを説明したが、NV中心の電子スピン状態が電磁場に反応することを利用して、リンドープn型ダイヤモンドを有する電子回路素子を作ることでもできる。

[0039] また、NV中心の電子スピンのコヒーレンス時間 T_2 が非常に長い、つまり量子状態が長時間安定することを利用して、量子状態を記録する量子メモリや、量子通信において他の量子デバイスの量子状態を写し取って別の量子デバイスへ伝える量子中継器といった量子情報素子にも、リンドープn型ダイヤモンドを用いることができる。

実施例

[0040] 本発明の実施例に係る合成ダイヤモンドの製造にあたっては、原料ガスとして炭素同位体 ^{12}C の割合が天然存在比98.89%を超える比率（ここでは99.99%）となっている炭素化合物（ここではメタン CH_4 ）と、少量のリン化合物（ここではホスフィン PH_3 ）を含む雰囲気下での化学気相成長（CVD）法が用いられた。雰囲気中には、これらの原料ガスの他に、大気由来の水素分子 H_2 や窒素分子 N_2 もわずかに含まれていた。その結果、製造

されるダイヤモンドの結晶構造には雰囲気中の窒素原子が取り込まれ、1つ以上の窒素-空孔(NV)中心が結晶構造中に含まれることとなった。

[0041] 上記のCVD法により、本実施例で使用されるダイヤモンドとして、結晶を構成する炭素原子のうち ^{12}C の割合が99%超であり、リン濃度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上・ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下となっている、n型にリンドーピングされた合成ダイヤモンド試料が得られた。試料は複数種類製造されたが、以下に説明する実施例としては、 ^{12}C の割合が99.99%、リン濃度が $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となっている合成ダイヤモンド試料に関して説明する。

[0042] このダイヤモンドについてHahn Echo法により T_2 の測定を行ったところ、図3に示す結果が得られた。図3に示す通り、従来1.8ms程度が限界であった T_2 が $2.3 \pm 0.1 \text{ ms}$ と飛躍的に向上している。このように、本実施例のダイヤモンドは2.1ms超の T_2 を有する。なお、対応のデフェージング時間 T_2^* についても測定したところ、これも $0.620 \pm 0.096 \text{ ms}$ と、従来の $0.470 \pm 0.100 \text{ ms}$ から飛躍的に向上した0.5ms超の値が得られた。なおこの測定は室温(約300K)にて行うことができた。

[0043] またこのダイヤモンドの結晶中に存在するNV中心についても、単一のNV中心による磁場感度がどの程度であるかを調べたところ、 $3.0 \text{ nT Hz}^{-1/2}$ 以下の値という、従来の $4.3 \text{ nT Hz}^{-1/2}$ に比べて優れた感度を示した。なおこれは交番磁場に対する感度であるが、定磁場感度についても $16 \text{ nT Hz}^{-1/2}$ という、従来の $40 \text{ nT Hz}^{-1/2}$ に比べ優れた感度を示す。

[0044] このリンドーピングn型ダイヤモンドは単一のNV中心で上記の磁場感度を有するため、空間分解能についても優れた性能を示す。図4に、本実施例のリンドーピングn型ダイヤモンドによる磁場感度に関する空間分解能と、従来の磁場センサの空間分解能を示す。なお点線は従来のダイヤモンドによる空間分解能を示す。

[0045] 従来のSQUIDでは低温環境を確保するために厚い断熱層が必要となるため空間分解能が低くなり、磁場感度およそ $10 \text{ nT Hz}^{-1/2}$ に対して分解能 1μ

m程度であった。これに対し、リンドープn型ダイヤモンドでは磁場感度 $10 \text{ n T H z}^{-1/2}$ に対して 10 nm 未満という分解能が得られた。さらに、この分解能は室温（約 300 K ）条件下でのものである。すなわち、本実施例のリンドープn型ダイヤモンドは、SQUIDのような液体ヘリウムによる冷却を必要とする極低温（ 4 K 以下）でなくとも優れた空間分解能を示すものであった。

[0046] 本実施例においては測定装置50のセンサ素子20にリンドープn型ダイヤモンドを用いることにより、高い磁場感度（単一のNV中心で交番磁場に対し $3.0 \text{ n T H z}^{-1/2}$ 以下すなわち $3.1 \text{ n T H z}^{-1/2}$ 未満、定磁場に対し $20 \text{ n T H z}^{-1/2}$ 未満を感知可能）、高い空間分解能（ $10 \text{ n T H z}^{-1/2}$ に対し 10 nm 以下）が実現された。

[0047] なお、上述の実施例において使用したリンドープn型ダイヤモンドにおいて具体的な ^{12}C の割合を 99.99% としたが、これは天然比の 98.89% を超える 99% よりも大きければよく、例えば ^{12}C の割合が 99.7% でも 1.8 ms を超える良好な T_2 が観測されている。

[0048] また上述の実施例において使用したリンドープn型ダイヤモンドにおいて具体的なリン濃度を $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ としたが、優れたセンサ素子として使用できるダイヤモンドとして有効なリン濃度はある程度の幅があり、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上かつ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲であれば十分である。

[0049] またリンドープn型ダイヤモンドを製造する方法としてCVDを挙げたが、 ^{12}C の割合が 99% 超、リン濃度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上かつ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下のダイヤモンドを安定して製造することが可能であれば、それ以外の方法でリンドープn型ダイヤモンドを製造してもよい。

符号の説明

- [0050] 10 測定装置
 14 レーザ部
 16 マイクロ波照射部
 18 検出部

- 20 センサ素子
- 30 データ処理部
- 50 測定対象

請求の範囲

- [請求項1] n型にリンドーピングされており、かつ1つ以上の窒素－空孔中心を結晶構造中に含んでいるダイヤモンドを有する、センサ素子。
- [請求項2] 前記ダイヤモンドの結晶を構成する炭素原子のうち ^{12}C の割合が99%超であり、
前記ダイヤモンドに含まれるリン濃度が $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上かつ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である、請求項1に記載のセンサ素子。
- [請求項3] 前記ダイヤモンドに含まれる前記窒素－空孔中心のデコヒーレンス時間 T_2 が2.1msより長く、対応の T_2^* が0.5msより長いことを特徴とする、請求項1に記載のセンサ素子。
- [請求項4] 前記ダイヤモンドに含まれる前記窒素－空孔中心が、単一で交番磁場に対し $3.1 \text{ n T Hz}^{-1/2}$ 未満の値の感度を有し、単一で定磁場に対し $20 \text{ n T Hz}^{-1/2}$ 未満の値の感度を有する、請求項1に記載のセンサ素子。
- [請求項5] 動作環境温度が 10^{-3} K 以上かつ 10^3 K 以下である、請求項1に記載のセンサ素子。
- [請求項6] 請求項1に記載のセンサ素子を有し、
磁場、
電場、
温度、
力学量、
のうち少なくとも1つを測定する測定装置。
- [請求項7] 医療機器に組み込まれた測定装置、
車載装置に組み込まれた測定装置、
ライフサイエンス用装置に組み込まれた測定装置、
のうち少なくとも1つであることを特徴とする、請求項6に記載の測定装置。
- [請求項8] 炭素化合物、

リン化合物、

窒素原子、

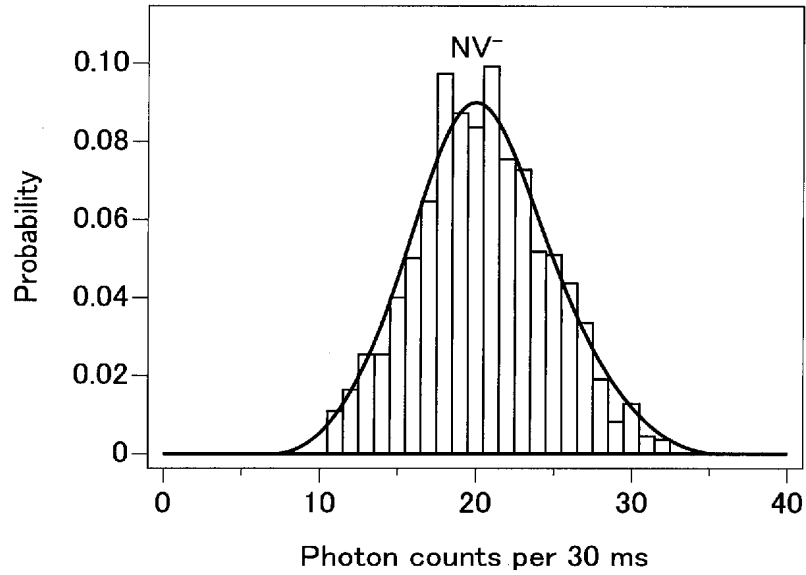
を含む雰囲気下において、n型にリンドーピングされており、かつ1つ以上の窒素-空孔中心を結晶構造中に含んでいるダイヤモンドを製造する工程を含む、センサ素子の製造方法。

[請求項9] 前記ダイヤモンドを製造する工程において、化学気相成長法によって基板上にダイヤモンド膜を成長させる、請求項8に記載のセンサ素子の製造方法。

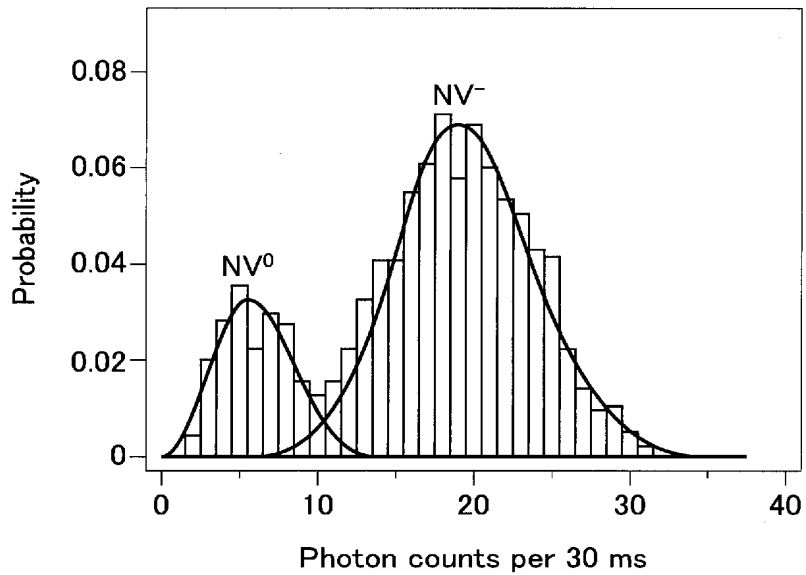
[請求項10] n型にリンドーピングされており、かつ1つ以上の窒素-空孔中心を結晶構造中に含んでいるダイヤモンドを有する、電子回路素子。

[請求項11] n型にリンドーピングされており、かつ1つ以上の窒素-空孔中心を結晶構造中に含んでいるダイヤモンドを有する、量子情報素子。

[図1]

リンドーブ_n型ダイヤモンド

バンドープダイヤモンド



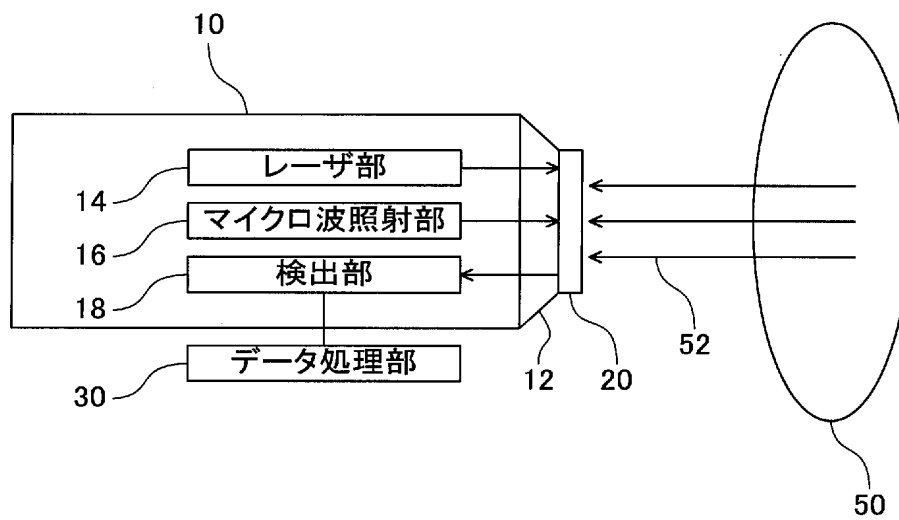
* 測定条件

初期化 30 μ W, 532nm, 20ms

↓ 10ms後

検出 1 μ W, 593nm, 30ms

[図2]

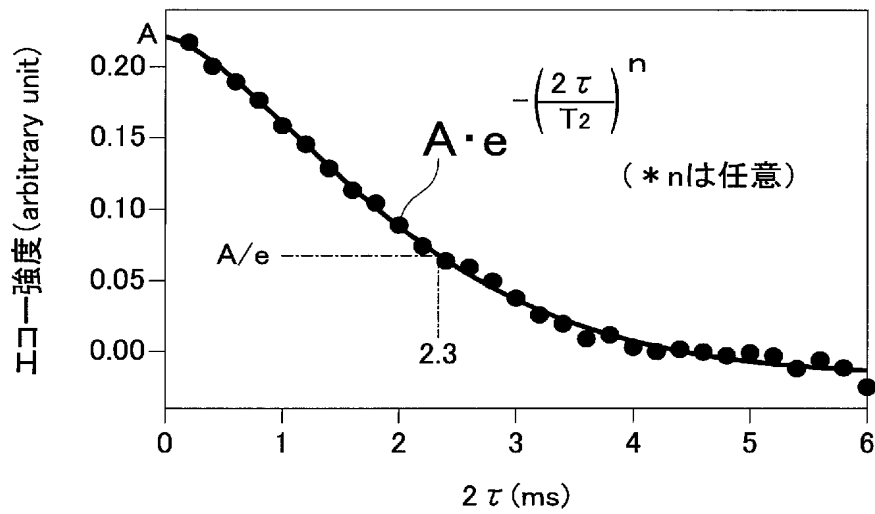
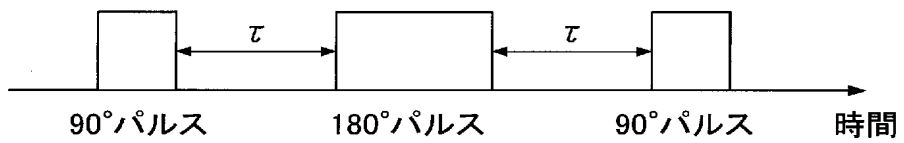


[図3]

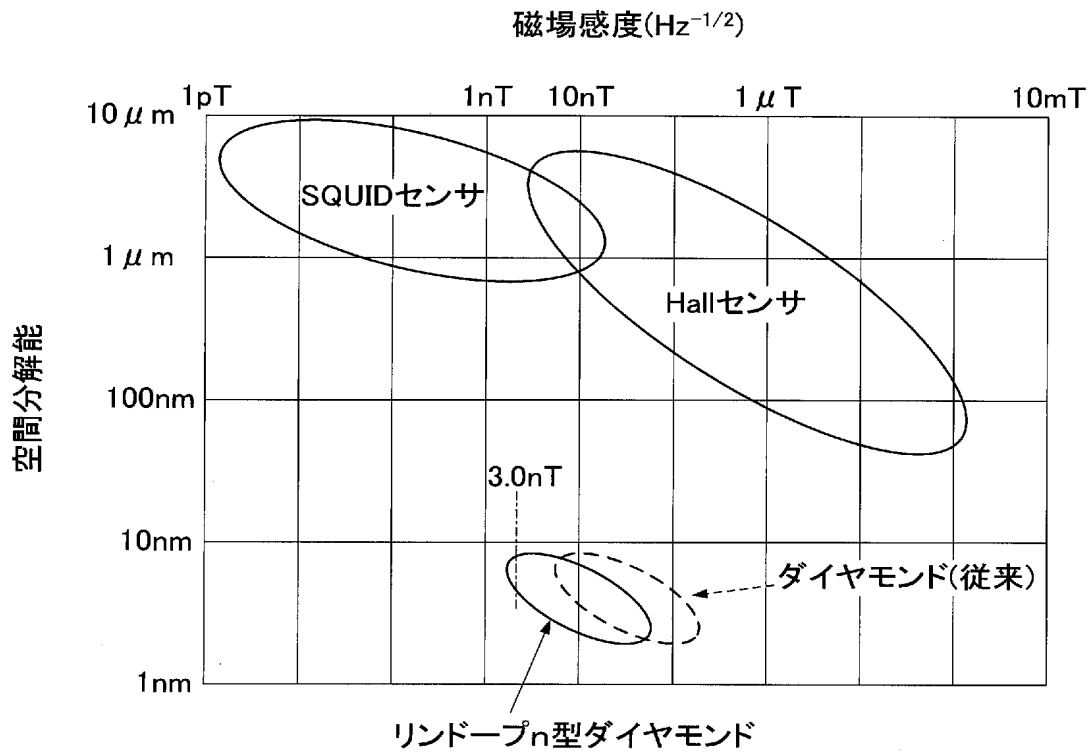
レーザシーケンス



照射マイクロ波パルスのシーケンス



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/007808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01R33/02 (2006.01) i, C30B29/04 (2006.01) i, G01N24/00 (2006.01) i,
H01L29/82 (2006.01) i

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)

Int.Cl. G01R33/02, C30B29/04, G01N24/00, H01L29/82

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2015/107907 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 23 July 2015, claims 1-26, paragraphs [0001]-[0187], fig. 1-18 & US 2016/0334474 A1 claims 27-55, paragraphs [0001]-[0213], fig. 1-18 & EP 3098335 A1 & KR 10-2016-0111445 A & CN 106414818 A	1, 5-10 2-4, 11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23 April 2019 (23.04.2019)	Date of mailing of the international search report 14 May 2019 (14.05.2019)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/007808

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-529018 A (ELEMENT SIX LIMITED) 01 December 2011, claims 1-61, paragraphs [0001]-[0079], fig. 1-10 & US 2012/0051996 A1 claims 1-61, paragraphs [0001]-[0387], fig. 1-10 & WO 2010/010352 A1 & CA 2725084 A1 & CN 102076891 A & KR 10-2011-0043529 A	2-4, 11
Y	JP 2014-516905 A (ELEMENT SIX LIMITED) 17 July 2014, claims 1-43, paragraphs [0001]-[0069], fig. 1-11 & US 2014/0037932 A1 claims 1-29, paragraphs [0001]-[0110], fig. 1-11 & WO 2012/152617 A1 & CN 103890244 A	2-4, 11
A	JP 2012-110489 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 14 June 2012 (Family: none)	1-11
A	JP 2016-23965 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 08 February 2016 (Family: none)	1-11
A	US 2017/0139017 A1 (LOCKHEED MARTIN CORPORATION) 18 May 2017 & WO 2016/118756 A1 & CA 2974688 A1 & KR 10-2017-0140156 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. G01R33/02(2006.01)i, C30B29/04(2006.01)i, G01N24/00(2006.01)i, H01L29/82(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. G01R33/02, C30B29/04, G01N24/00, H01L29/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2015/107907 A1（独立行政法人科学技術振興機構）2015.07.23, 請求項1-26、第0001-0187段落、第1-18図 & US 2016/0334474 A1 請 求項27-55、第0001-0213段落、第1-18図& EP 3098335 A1 & KR 10-2016-0111445 A & CN 106414818 A	1,5-10 2-4,11

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 23.04.2019	国際調査報告の発送日 14.05.2019
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 青木 洋平	2 S	3 1 0 4
	電話番号 03-3581-1101 内線 3216		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-529018 A (エレメント シックス リミテッド) 2011.12.01, 請求項 1-61、第 0001-0079 段落、第 1-10 図 & US 2012/0051996 A1 請求項 1-61、第 0001-0387 段落、第 1-10 図& WO 2010/010352 A1 & CA 2725084 A1 & CN 102076891 A & KR 10-2011-0043529 A	2-4, 11
Y	JP 2014-516905 A (エレメント シックス リミテッド) 2014.07.17, 請求項 1-43、第 0001-0069 段落、第 1-11 図 & US 2014/0037932 A1 請求項 1-29、第 0001-0110 段落、第 1-11 図& WO 2012/152617 A1 & CN 103890244 A	2-4, 11
A	JP 2012-110489 A (住友電気工業株式会社) 2012.06.14, (ファミリ ーなし)	1-11
A	JP 2016-23965 A (日本電信電話株式会社) 2016.02.08, (ファミリ ーなし)	1-11
A	US 2017/0139017 A1 (LOCKHEED MARTIN CORPORATION) 2017.05.18, & WO 2016/118756 A1 & CA 2974688 A1 & KR 10-2017-0140156 A	1-11