

(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
2021年12月9日(09.12.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/245923 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 27/24* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/022364
- (22) 国際出願日: 2020年6月5日(05.06.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日本電信電話株式会社 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野 陽子(ONO Yoko); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財

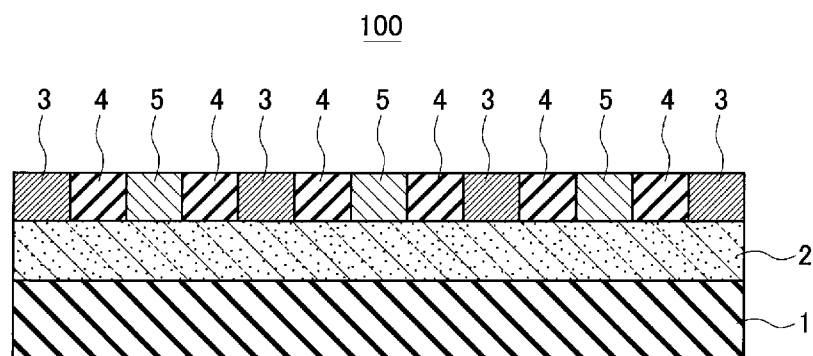
産センタ内 Tokyo (JP). 渦巻 裕也(UZUMAKI Yuya); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 里 紗弓(SATO Sayumi); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 小松 武志(KOMATSU Takeshi); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 NTT 知的財産センタ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (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,

(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体デバイス



(57) Abstract: A semiconductor device 100 comprises: a semiconductor layer 2 that is disposed on the surface of a substrate 1, and in which an oxidation reaction and a reduction reaction occur when irradiated with light; an oxide catalyst layer 3 that is disposed on part of the surface of the semiconductor layer 2, forms a Schottky junction with the semiconductor 2, and oxidizes an oxidation target material; a reduction catalyst layer 5 that is disposed separated from the oxidation catalyst 3 on part of the surface of the semiconductor layer 2 at which the oxidation catalyst layer 3 is not disposed, forms an ohmic junction with the semiconductor layer 2, and reduces a reaction target material; and an insulation layer 4 that is disposed in contact with the oxidation catalyst layer 3 and the reduction catalyst layer 5 over the entire surface of the semiconductor layer 2 where the oxidation catalyst layer 3 and the reduction catalyst layer 5 are not disposed, and transmits the light with which the semiconductor layer 2 is irradiated. The entire surface of the semiconductor layer 2 is covered by the oxidation catalyst layer 3, the reduction catalyst layer 5, and the insulation layer 4.

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, JP, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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))

(57) 要約: 半導体デバイス 100 は、基板 1 の表面に配置され、照射光により酸化反応及び還元反応を起こす半導体層 2 と、前記半導体層 2 の表面のうち一部の表面に配置され、前記半導体層 2 とショットキー接合を形成し、酸化ターゲット物質を酸化する酸化触媒層 3 と、前記酸化触媒層 3 が配置されていない前記半導体層 2 の表面のうち一部の表面に前記酸化触媒層 3 に離間して配置され、前記半導体層 2 とオーミック接合を形成し、還元ターゲット物質を還元する還元触媒層 5 と、前記酸化触媒層 3 及び前記還元触媒層 5 が配置されていない前記半導体層 2 の表面のうち全部の表面に前記酸化触媒層 3 と前記還元触媒層 5 とに接触して配置され、前記半導体層 2 に対する前記照射光を透過する絶縁層 4 と、を備え、前記半導体層 2 の表面全体は、前記酸化触媒層 3 と前記還元触媒層 5 と前記絶縁層 4 とで被覆されている。

明 細 書

発明の名称：半導体デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイスに関する。

背景技術

[0002] 従来、光照射により触媒機能を発揮して酸化ターゲット物質又は還元ターゲット物質との化学反応を引き起こす光触媒が知られている。例えば、光触媒は、太陽光を利用して、二酸化炭素の発生を伴うことなく水から水素を生成する酸化反応を行い、二酸化炭素から一酸化炭素、ギ酸、メタノール、メタン等を生成する還元反応を行う。生成した一酸化炭素等は、再資源エネルギーとして使用可能となる。

[0003] このとき、光触媒での光触媒反応の量子収率を向上するためには、酸化反応を促進する酸化反応サイト及び還元反応を促進する還元反応サイトを反応中間体又は生成物の逆反応を抑制可能に設置し、光触媒内で光励起した電子・正孔対を空間分離させ、その空間分離した正孔を酸化反応サイトへ移動させ、電子を還元反応サイトへ移動させる必要がある。

[0004] そこで、光触媒である酸化チタン粒子の表面に金属微粒子を担持させることで、水素生成反応を促進する方法が考えられる（非特許文献1，2参照）。非特許文献1では、酸化チタン微粒子の表面全体に銀ナノ微粒子をコーティングしたナノ粒子混合体を用い、銀ナノ微粒子の近傍において水の還元による水素生成を実現している。しかし、酸化チタン微粒子の表面で起こる水分解により酸素を生成する酸化サイトは制御されておらず、水素を生成する還元サイトの極めて近傍で酸素生成が起こる。また、光触媒内における電子・正孔対の空間分離についても制御されていない。このため、水素と酸素とが極めて近傍で生成してしまい、逆反応を阻止することは困難である。

[0005] 非特許文献2では、酸化チタン微粒子の表面にインジウム微粒子を担持させることで、インジウム微粒子の近傍で二酸化炭素の光還元を実現している

。しかし、量子収率は0.022%であり極めて低率である。これは、二酸化炭素を1つの電子で還元して CO_2^- を得た後は反応場が制御されていないため、複数の中間体による逆反応が起こるためである。

[0006] それ故、反応中間体又は生成物の逆反応を抑制するためには、酸化反応サイトと還元反応サイトとの両方の配置を制御する必要がある。例えば、非特許文献3では、二酸化炭素の還元反応の効率を向上させるため、二酸化炭素の還元反応サイトと水の酸化反応サイトとを分離し、それぞれを、金属(Cu)の陰極板と、光触媒(GaN)の表面に助触媒(NiO)を添加した陽極板と、で構成している。そして、陽極板と陰極板とを電氣的に接続し、酸化反応サイトにおいて光照射(UV)により光触媒内で空間分離した電子(e^-)を還元反応サイトへ流す方法を提案している。また、陽極板及び陰極板を電解液に浸漬させ、陽極板と陰極板との間をイオン交換膜(SEM)で分離することで逆反応の抑制を行っている。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1: Cunyu Zhao、外4名、“Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite photocatalysts for simultaneous H₂ production and CO₂ reduction”、International Journal of Hydrogen Energy 37、2012年、p.9967-p.9976

非特許文献2: Muhammad Tahir、外2名、“Photocatalytic CO₂ reduction and kinetic study over In/TiO₂ nanoparticles supported microchannel monolith photoreactor”、Applied Catalysis A: General 467、2013年、p.483-p.496

非特許文献3: Satoshi Yotsuhashi、外6名、“CO₂ Conversion with Light and Water by GaN Photoelectrode”、Japanese Journal of Applied Physics 51、2012年、p.02BP07-1-p.02BP07-3

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、非特許文献3に開示された光電気化学反応系では、光照射により光触媒で生じた電子と正孔とが効率的に分離される一方で、一般的に反応抵抗が高いとされている酸化反応サイトである陽極板で正孔が蓄積し、目的反応のみならず副反応として陽極の自己酸化反応（腐食反応）も進行する。また、上記イオン交換膜で分離する系は溶液系の酸化還元反応には有効であるが、固体電極で気体の反応ターゲット物質を反応させる系には適用できない。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、光触媒における光触媒反応の量子収率を改善可能な技術を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の一態様の半導体デバイスは、基板の表面に配置され、照射光により酸化反応及び還元反応を起こす半導体層と、前記半導体層の表面のうち一部の表面に配置され、前記半導体層とショットキー接合を形成し、酸化ターゲット物質を酸化する酸化触媒層と、前記酸化触媒層が配置されていない前記半導体層の表面のうち一部の表面に前記酸化触媒層に離間して配置され、前記半導体層とオーミック接合を形成し、還元ターゲット物質を還元する還元触媒層と、前記酸化触媒層及び前記還元触媒層が配置されていない前記半導体層の表面のうち全部の表面に前記酸化触媒層と前記還元触媒層とに接触して配置され、前記半導体層に対する前記照射光を透過する絶縁層と、を備え、前記半導体層の表面全体は、前記酸化触媒層と前記還元触媒層と前記絶縁層とで被覆されている。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、光触媒における光触媒反応の量子収率を向上可能な技術を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、実施例1に係る半導体デバイスの断面を示す断面図である。

[図2]図2は、実施例1に係る半導体デバイスの上面を示す上面図である。

[図3]図3は、実施例1に係る半導体デバイスの作製方法を示す図である。

[図4]図4は、実施例1に係る半導体デバイスの作用効果を示す図である。

[図5]図5は、実施例1に係る酸化還元反応試験セルの構成を示す模式図である。

[図6]図6は、実施例1に係るガス生成量のグラフを示すグラフである。

[図7]図7は、比較例7に係る酸化還元反応試験セルの構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態を説明する。本発明は、本実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において変更を加えてもかまわない。

[0014] [発明の概要]

本発明は、光、特に太陽光により活性化される光触媒機能を有する半導体を用いて、酸化ターゲット物質又は還元ターゲット物質の化学反応（酸化反応、還元反応）を効率的に引き起こす高い耐久性を有する半導体デバイスの技術に関する。例えば、太陽光のエネルギーにより二酸化炭素を一酸化炭素、ギ酸、メタノール、メタン等に還元する半導体デバイス、水を光分解して水素を生成する半導体デバイスである。

[0015] 本発明は、光触媒反応の量子収率を改善するため、光触媒である半導体層の表面上に、酸化反応を起こすための触媒材料である酸化触媒層を半導体層とショットキー接合を形成するように担持させる。これにより、酸化触媒層との接合領域に向けて正孔を引き寄せる電場が半導体層内に形成されるので、半導体層内で光励起した電子・正孔対の空間分離が促進され、酸化反応を促進する酸化反応サイトへの正孔の移動が促進される。その結果、半導体層における光触媒反応の量子収率を向上できる。

[0016] また、本発明は、半導体層の同一表面上に、還元反応を起こすための触媒材料である還元触媒層を半導体層とオーミック接合を形成するように担持さ

せる。これにより、還元触媒層との接合領域に向けて電子を引き寄せる電場も半導体層内に形成されるので、還元反応を促進する還元反応サイトへの電子の移動も促進される。その結果、半導体層における光触媒反応の量子効率を一層向上できる。

[0017] このとき、酸化触媒層及び還元触媒層が担持されていない半導体層の露出表面から劣化反応（自己酸化反応）が進行するため、酸化還元反応を効率よく進行させることができない。そこで、本発明は、酸化触媒層及び還元触媒層が担持されていない半導体層の露出領域に、半導体層が吸収する波長領域の光を透過可能な絶縁層を形成する。これにより、半導体層の表面全体を被覆した構造になるので、半導体層による光吸収を阻害することなく半導体層の表面で進行する劣化反応を抑制でき、効率よく酸化還元反応を起こすことができる。その結果、半導体層における光触媒反応の量子効率をより一層向上できる。

[0018] [実施例 1]

[半導体デバイスの構成]

図 1 は、実施例 1 に係る半導体デバイス 100 の断面を示す断面図である。半導体デバイス 100 は、例えば、基板 1 と、半導体層 2 と、酸化触媒層 3 と、絶縁層 4 と、還元触媒層 5 と、を備える。

[0019] 基板 1 は、平板状の形状を有するサファイア基板である。基板 1 は、ガラス基板のような絶縁性基板でもよいし、シリコン（Si）基板や窒化ガリウム（GaN）基板のような導電性基板でもよい。

[0020] 半導体層 2 は、基板 1 の一表面に配置され、光照射により触媒機能を発揮して酸化ターゲット物質又は還元ターゲット物質との化学反応を引き起こす光触媒である。具体的には、半導体層 2 は、照射光により内部で電子・正孔対を空間分離させ、空間分離した正孔を用いて酸化反応を起こし、電子を用いて還元反応を起こす半導体薄膜である。本実施例では、窒化物半導体である窒化ガリウム（GaN）を用いる。半導体層 2 は、光触媒機能を有する酸化チタン（TiO₂）、酸化タングステン（WO₃）、酸化ガリウム（Ga₂O

3) 等の金属酸化物を用いてもよい。その他、半導体層2は、硫化カドミウム (CdS) 等の化合物半導体を用いてもよい。窒化ガリウム (GaN) を用いる場合には、n型窒化ガリウム (n-GaN) を単層で用いてもよいし、基板1側のn-GaNの上に伝導帯の底のエネルギー準位がn-GaNよりも負側に大きい半導体材料 (例えば、窒化アルミニウムガリウム (AlGaN)) を積層してもよい。AlGaN/n-GaNの場合は電荷分離が促進されるため、半導体層2としてより好ましい。

[0021] 酸化触媒層3は、半導体層2の表面のうち一部の表面に配置され、下層の半導体層2とショットキー接合を形成するように担持され、酸化ターゲット物質を酸化する酸化触媒である。すなわち、酸化触媒層3は、半導体層2で光励起した正孔を収集して酸化反応を行う光触媒の助触媒として機能する。本実施例では、酸化ニッケル (NiO) を用いる。酸化触媒層3は、チタン (Ti) やコバルト (Co) 等のように、後から酸素化することが可能な金属を形成後に熱処理することで得た金属酸化物を用いてもよい。酸化触媒層3は、酸化コバルト (CoO)、四酸化三コバルト (Co₃O₄)、酸化チタン (TiO₂) 等をスパッタ法や蒸着法で直接成膜してもよい。酸化触媒層3の膜厚は、半導体層2への光透過を阻害しない範囲内 (例えば、約1nm～約5nm) の膜厚が好ましい。

[0022] 絶縁層4は、酸化触媒層3及び還元触媒層5が配置されていない半導体層2の表面のうち全部の表面に、酸化触媒層3と還元触媒層5とに接触して配置され、半導体層2に対する照射光を透過する透過性の絶縁体である。本実施例では、酸化物である二酸化ケイ素 (SiO₂) を用いる。絶縁層4は、下層の半導体層2が吸収する波長の光を透過する材料の絶縁体であればよい。絶縁層4の膜厚は、半導体層2への光透過を阻害せず、かつ、半導体層2との間で連続膜を形成する範囲内 (約5nm～約50nm) の膜厚が好ましい。また、絶縁層4は、絶縁体であり、絶縁層4のバンドギャップは、半導体層2のバンドギャップよりも大きい。

[0023] 還元触媒層5は、酸化触媒層3が配置されていない半導体層2の表面のう

ち一部の表面に酸化触媒層 3 に離間して配置され、下層の半導体層 2 とオーミック接合を形成するように担持され、還元ターゲット物質を還元する還元触媒である。すなわち、還元触媒層 5 は、半導体層 2 で光励起した電子を収集して還元反応を行う光触媒の助触媒として機能する。還元触媒層 5 は、単一の金属層であってもよいし、複数の金属を積層した層でもよい。半導体層 2 とオーミック接合を形成する金属を半導体層 2 との接触側に形成し、還元能を有する金属を最表面に形成する。本実施例では、半導体層 2 の表面側から順にチタン (T i) と白金 (P t) とを積層した金属層を用いる。還元触媒層 5 の膜厚は、T i と P t との各層においてピンホール等が生じず、その機能を発揮できればよいことから、いずれも 10 nm 以上の範囲の膜厚であればよい。

[0024] 図 2 は、図 1 に示した半導体デバイス 100 の上面図である。半導体層 2 (不図示) の表面全体は、酸化触媒層 3 と絶縁層 4 と還元触媒層 5 とで被覆されている。絶縁層 4 は、半導体層 2 の表面を平面視した平面視 (図 2 の正面視) において格子状の形状を備え、酸化触媒層 3 と還元触媒層 5 とは、半導体層 2 の表面において格子状の絶縁層 4 が形成する複数の絶縁層未形成領域 S のうち異なる絶縁層未形成領域 S にそれぞれ互い違いに形成されている。すなわち、絶縁層 4 を挟んで酸化触媒層 3 と還元触媒層 5 とが前後及び左右の両方向で交互に配置されるように形成されている。なお、図 1 及び図 2 に示した半導体デバイス 100 は一例である。酸化触媒層 3 と還元触媒層 5 とが互いに直接接触しないように絶縁層 4 を介して配置されていれば、同様の効果を発揮できる。例えば、酸化触媒層 3 と還元触媒層 5 との各形状は、例えば、長方形、円盤状でもよい。また、絶縁層 4 の形状は、千鳥格子状でもよい。

[0025] [半導体デバイスの作製方法]

次に、半導体デバイス 100 の作製方法について説明する。図 3 は、半導体デバイス 100 の作製方法を示す図である。

[0026] 第 1 の工程 ;

まず、サファイア（0001）基板1の上面に、Siをドーブしたn-GaN薄膜を有機金属気相成長法によりエピタキシャル成長させる。n-GaN薄膜の膜厚は、約2 μm とした。続いて、n-GaN薄膜の上面に、AlGaNを有機金属気相成長法により成長させる。Al組成は、約10%（Al_{0.1}Ga_{0.9}N）とした。AlGaN薄膜の膜厚は、約100 nmとした。これにより、AlGaN／n-GaN薄膜の半導体層2が形成される。

[0027] 第2の工程；

次に、AlGaN薄膜（半導体層2）の上面に、SiO₂をスパッタ法により約50 nmの膜厚で堆積させる。そして、フォトリソグラフィ法により線幅が約10 μm 、隣接線間のピッチが20 μm の格子状パターンを形成する。これにより、格子状パターンの形状を有するSiO₂薄膜の絶縁層4が形成される（図3（a））。

[0028] 第3の工程；

次に、AlGaN薄膜（半導体層2）の上面において、SiO₂薄膜の未形成領域の一部に、真空蒸着法によりTiとPtとをこの順に積層する。Ptは、還元ターゲット物質の還元触媒である。このとき、複数のSiO₂薄膜の未形成領域のうち前後及び左右で1つおきの未形成領域にそれぞれマスクすることにより、前後及び左右に1つおきにPt／Ti薄膜を形成する。このとき、真空蒸着法以外にスパッタ法を用いてもよい。Pt薄膜とTi薄膜との各膜厚は、いずれも約25 nmとした。その後、窒素雰囲気下で約600度、約10分熱処理することで、Tiと下層の半導体層2とのオーミック接合を形成する。これにより、10 μm ×10 μm の大きさを有するPt／Ti薄膜構造の還元触媒層5が形成される（図3（b））。

[0029] 第4の工程；

最後に、AlGaN薄膜（半導体層2）の上面において、SiO₂薄膜の未形成領域の残領域に、真空蒸着法により膜厚が約1 nmのNiを形成する。このとき、Pt／Ti薄膜（還元触媒層5）の各領域をマスクすることにより、前後及び左右に1つおきにNi薄膜を形成する。その後、大気雰囲気下

で約290度、約1時間熱処理することで、酸素化してNiOとし、NiOと下層の半導体層2とのショットキー接合を形成する。断面を透過顕微鏡（TEM）で分析した結果、NiOの膜厚は、約1.7nmであった。これにより、これにより、10 μ m×10 μ mの大きさを有するNiO薄膜構造の酸化触媒層3が形成される（図3（c））。

[0030] このようにして、図1及び図2に示したような、半導体層2の表面上で、正方形の酸化触媒層3と正方形の還元触媒層5とが互い違いに行列状に配置され、その間を格子状の絶縁層4で埋めた構造を備えた半導体デバイス100を形成した。

[0031] なお、本実施例では、酸化触媒層3と還元触媒層5とを一辺10 μ mの正方形としたが、円盤状、角の丸い多角形状の形状であっても、その形状の対称性から本実施例と同様の効果を得ることができる。つまり、正方形に限らず任意の形状であっても、高い光触媒活性と劣化抑制が可能な半導体デバイス100が期待できる。また、酸化触媒層3と還元触媒層5の各サイズは、半導体の光吸収特性や空乏層長さに合わせて、電子と正孔との生成が可能であり、電子と正孔とが移動可能な範囲内である直径約0.5 μ m～約100 μ mの範囲とし、互いに接触しなければ同様の効果が期待できる。

[0032] [半導体デバイスの作用効果]

このように、本実施例では、半導体層2の表面上に、酸化反応を起こす酸化触媒層3を半導体層2とショットキー接合を形成するように担持させたので、酸化触媒層3との接合領域に向けて正孔を引き寄せる電場が半導体層2内に形成され、半導体層2内で光励起した電子・正孔対の空間分離が促進され、酸化反応を促進する酸化反応サイトへの正孔の移動が促進される（図4）。その結果、半導体層2における光触媒反応の量子収率を向上できる。

[0033] また、本実施例では、半導体層2の同一表面上に、還元反応を起こす還元触媒層5を半導体層2とオーミック接合を形成するように担持させたので、還元触媒層5との接合領域に向けて電子を引き寄せる電場も半導体層2内に形成され、還元反応を促進するサイト還元反応サイトへの電子の移動も促進

される（図4）。その結果、光触媒反応の量子効率を一層向上できる。

[0034] さらに、本実施例では、酸化触媒層3及び還元触媒層5が担持されていない半導体層2の露出領域に、半導体層2が吸収する波長領域の光を透過可能な絶縁層4を形成したので、半導体層2の表面全体を被覆した構造となり、半導体層2による光吸収を阻害することなく半導体層2の表面で進行する劣化反応を抑制でき、効率よく酸化還元反応を起こすことができる。その結果、光触媒反応の量子効率をより一層向上できる。

[0035] [酸化還元反応試験及び光触媒活性評価]

次に、半導体デバイスの酸化還元反応試験及び光触媒活性評価について説明する。

[0036] 図5は、本実施例に係る酸化還元反応試験セルの構成を示す模式図である。反応セル11に入れる水溶液12には、1M（モル）の水酸化ナトリウム（NaOH）の水溶液を用いた。その他、例えば、水酸化カリウム（KOH）、硫酸ナトリウム（Na₂SO₄）、炭酸水素カリウム（KHCO₃）等の電解液、純水を用いてもよい。

[0037] 光触媒活性の評価には、酸化ターゲット物質及び還元ターゲット物質を水とし、水の酸化反応による酸素生成、水の酸化により生じたプロトン（H⁺）の還元による水素生成を用いた。その他、酸化ターゲット物質及び還元ターゲット物質は水に限定されることはなく、例えば、二酸化炭素を還元ターゲット物質として一酸化炭素、ギ酸、メタノール、メタンの炭化水素類を生成する際にも、本発明を使用できる。また、酸化還元反応試験方法も本実施例に限定されることはなく、光電気化学反応が進行可能な、電解液と酸化電極及び還元電極とを含む反応セルを構成し、太陽光を光源としても同様の効果が得られる。

[0038] まず、内容量300mLの石英窓付き光透過性の反応セル11に1mol/LのNaOHの水溶液12を250mL入れ、上述の手順で作製した半導体デバイス100を完全に水溶液12内に浸漬して適当な位置に固定した。半導体デバイス100は、10mm×20mmのサイズにカットしたものを

用いた。ガス入力口13からアルゴンガスを200 mL/minで入れ、10分間バブリングして脱泡・置換した後、シリコンテフロンセプタム14で密閉した。反応セル11内の圧力は大気圧(1 atm)とした。

[0039] 酸化還元反応の光源15には太陽光の照度に調整した300 Wの高圧キセノンランプ(100 mW/cm²)を用い、反応セル11の石英窓の外側から半導体デバイス100の半導体層2の形成面全体に向けて均一に照射した。また、回転子やスターラー等の攪拌子16を用いて250 rpmの回転速度で反応セル11の底の中心位置で水溶液12を攪拌した。

[0040] 光照射後、1時間後、5時間後、10時間後、20時間後に、反応セル11内のガスをシリコンテフロンセプタム14のガス出力口17からシリンジで採取し、ガスクロマトグラフにて反応生成物を分析した。その結果、水素と酸素が生成していることを確認した。図6に、光照射時間に対する生成ガス量の変化を示す。時間経過に伴いガス生成量が線形的に増加しており、半導体層2に劣化(自己酸化)なく目的反応が進行していることが確認された。特に20時間後の水素生成量は26.0 μL/cm²、酸素生成量は12.5 μL/cm²であった。

[0041] [実施例2]

実施例2では、実施例1における絶縁層4の膜厚を約5 nmとした。それ以外は、実施例1と同様である。

[0042] [実施例3]

実施例3では、実施例1における絶縁層4の格子状パターンの線幅を約100 μm、隣接線間のピッチを約200 μmの格子状パターンとした。つまり、酸化触媒層3と還元触媒層5との間隔、酸化触媒層3の一辺のサイズ、還元触媒層5の一辺のサイズを、それぞれ、約100 μmとした。それ以外は、実施例1と同様である。

[0043] [実施例4]

実施例4では、実施例1の第3の工程において、スパッタ法により積層したTiとPtとの各膜をそれぞれ約6 nmとし、熱処理後の総膜厚(還元触

媒層 5 の膜厚) を約 10 nm とした。それ以外は、実施例 1 と同様である。

[0044] [実施例 5]

実施例 5 では、実施例 1 の第 4 の工程において、真空蒸着法により膜厚が約 2.5 nm の Ni を形成し、その後の熱処理による酸素化により形成した NiO の膜厚 (酸化触媒層 3 の膜厚) を約 5 nm とした。それ以外は、実施例 1 と同様である。

[0045] [比較例 1]

比較例 1 では、実施例 1 における絶縁層 4 の膜厚を約 1 nm とした。それ以外は、実施例 1 と同様である。

[0046] [比較例 2]

比較例 2 では、実施例 1 における絶縁層 4 の膜厚を約 200 nm とした。それ以外は、実施例 1 と同様である。

[0047] [比較例 3]

比較例 3 では、実施例 1 における絶縁層 4 の格子状パターンの線幅を約 200 μm 、隣接線間のピッチを約 400 μm の格子状パターンとした。つまり、酸化触媒層 3 と還元触媒層 5 との間隔、酸化触媒層 3 の一辺のサイズ、還元触媒層 5 の一辺のサイズを、それぞれ、約 200 μm とした。それ以外は、実施例 1 と同様である。

[0048] [比較例 4]

比較例 4 では、実施例 1 における絶縁層 4 の格子状パターンの線幅を約 300 μm 、隣接線間のピッチを約 600 μm の格子状パターンとした。つまり、酸化触媒層 3 と還元触媒層 5 との間隔、酸化触媒層 3 の一辺のサイズ、還元触媒層 5 の一辺のサイズを、それぞれ、約 500 μm とした。それ以外は、実施例 1 と同様である。

[0049] [比較例 5]

比較例 5 では、実施例 1 の第 3 の工程において、スパッタ法により積層した Ti と Pt との各膜をそれぞれ約 2 nm、約 3 nm とし、熱処理後の総膜厚 (還元触媒層 5 の膜厚) を約 4 nm とした。それ以外は、実施例 1 と同様

である。

[0050] [比較例 6]

比較例 6 では、実施例 1 の第 4 の工程において、真空蒸着法により膜厚が約 5 nm の Ni を形成し、その後の熱処理による酸素化により形成した NiO の膜厚（酸化触媒層 3 の膜厚）を約 10 nm とした。それ以外は、実施例 1 と同様である。

[0051] [比較例 7]

図 7 は、比較例 7 に係る酸化還元反応試験セルの構成を示す模式図である。還元反応サイトと水の酸化反応サイトを、それぞれ、金属の陰極板 8 と、半導体層 2 の一表面に酸化触媒層 3 と絶縁層 4 とを担持した半導体光電極 200 を陽極板として分離して設け、陽極板の半導体光電極 100' から陰極板 8 に電子が流れるように電氣的な接続をした光電気化学反応による試験を行った。

[0052] [陽極である半導体光電極の作製方法]

実施例 1 と同様の手順で n-GaN 上に AlGaN を成長した半導体層 2 を作製した。そして、半導体層 2 の上面に、真空蒸着法により実施例 1 と同様の手順で SiO₂ の絶縁層 4 を格子状に形成した。その後、絶縁層 4 の未形成領域の一部に NiO の酸化触媒層 3 を形成した。還元触媒層 5 は形成せず、酸化触媒層 3 が形成されていない残りの絶縁層 4 の未形成領域をエポキシ樹脂 6 で被覆した。

[0053] このように作成した半導体光電極 200 を 10 mm × 25 mm のサイズにカットし、表面の一部をダイヤモンドスクライバーで剥離し、半導体層 2 において下層の n-GaN を露出させた。n-GaN が露出した部分にはんだごてでインジウムを接着し、導線 7 を接合した。インジウム表面が露出しないようにエポキシ樹脂で被覆し、半導体光電極 200 の受光面を 10 mm × 20 mm とした。このようにして陽極に用いる半導体光電極 200 を作製した。

[0054] [酸化還元反応試験]

作製した半導体光電極 200 を用いて酸化還元反応試験を行った。

[0055] 内容量 250 mL の光透過性の反応セル 11 に 1 M (モル) の NaOH の水溶液 120 mL を入れ、上述の手順で作製した半導体光電極 200 を完全に水溶液 12 内に浸し、対極電極 (陰極板) として Pt 線 (BAS 製、型番 002222) 8 を浸し、電流計 18 を介して半導体光電極 200 の導線 7 を Pt 線 8 に接続した。ガス入力口 13 から窒素ガスを 200 mL/min で入れ、30 分間バブリングして脱泡・置換した後、5 mL/min でフローした。酸化還元反応の光源 15 は実施例 1 と同様のものを用い、反応セル 11 の石英窓の外側から半導体光電極 200 の半導体層 2 の形成面全体に向けて均一に照射した。回転子とスターラー等の攪拌子 16 を用いて 250 rpm の回転速度でセル底の中心位置で水溶液 12 を攪拌した。その結果、光照射中において、反応セル 11 内のガス出力口 17 に直接ガスクロマトグラフを導入することで反応セル 11 内のガスを分析した。

[0056] [半導体デバイスの評価]

実施例 1～5 及び比較例 1～7 のそれぞれの半導体デバイス 100 の構造の特徴、光照射時間 1 時間後、5 時間後、20 時間後における水素と酸素との積算生成量を表 1 及び表 2 に示す。

[0057]

[表1]

	絶縁体の膜厚 (nm)	酸化触媒と還元触媒の間隔 (酸化触媒と還元触媒の1辺のサイズ) (μm)	還元触媒の膜厚 (nm)	酸化触媒の膜厚 (nm)	水素生成量 ($\mu\text{L}/\text{cm}^2$)			酸素生成量 ($\mu\text{L}/\text{cm}^2$)		
					1h	5h	20h	1h	5h	20h
実施例1	50	10	40	1.7	1.6	6.4	26.0	0.9	6.1	12.5
実施例2	5	10	40	1.7	2.1	8.0	28.6	1.2	7.6	13.8
実施例3	50	100	40	1.7	1.4	5.8	24.7	0.8	5.8	10.9
実施例4	50	10	10	1.7	1.5	6.3	25.0	0.8	5.9	12.1
実施例5	50	10	40	5	1.3	5.1	20.8	0.7	4.8	10.1
比較例1	1	10	40	1.7	2.0	2.1	2.0	0.9	0.9	0.8
比較例2	200	10	40	1.7	0.8	3.0	12.0	0.4	3.0	6.0
比較例3	50	200	40	1.7	0.4	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1
比較例4	50	500	40	1.7	0.1	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0
比較例5	50	10	4	1.7	1.5	5.0	9.8	0.8	2.2	3.9
比較例6	50	10	40	10	0.5	1.1	2.6	0.2	0.6	1.3

[0058] [表2]

	酸化電極	還元電極	水素生成量 ($\mu\text{L}/\text{cm}^2$)			酸素生成量 ($\mu\text{L}/\text{cm}^2$)		
			1h	5h	20h	1h	5h	20h
比較例7 (従来技術)	NiO, SiO ₂ /AlGAn/n-GaN	白金線	3.0	5.6	21.0	1.3	1.9	2.0

[0059] 実施例1～5のいずれの半導体デバイス100を用いた場合であっても、光照射を開始してから20時間経過するまで線形的に水素と酸素が生成していることが確認され、実施例1～5におけるガス生成量に顕著な差が見られなかった。20時間後の積算水素生成量は、いずれの実施例についても、 $20\mu\text{m}/\text{cm}^2$ 以上であり、積算酸素生成量は $10\mu\text{m}/\text{cm}^2$ 以上であった。これに対し、比較例1～7におけるガス生成量は、20時間後の時点で水素と酸素のいずれも実施例1～5より低かった。この結果から、実施例1～5の半導体デバイス100が高い光触媒反応の量子効率を示すことがわかった。

[0060] また、比較例 1 ～ 7 におけるガス生成量は、水素と酸素ともに時間経過に伴う線形的な増加がみられなかった。これにより、絶縁層 4 の膜厚が小さい比較例 1 においては、半導体層 2 のエッチング反応（つまり、自己酸化による劣化反応）が進行していることが示唆された。また、絶縁層 4 の膜厚が大きな比較例 2 においては、絶縁層 4 の下層の半導体層 2 による光吸収が阻害され、電子と正孔の発生量が減少したため、ガス生成量が低下したことが示唆された。

[0061] 従って、実施例 1, 2 と比較例 1, 2 との結果から、半導体デバイス 100 における絶縁層 4 の膜厚は、約 5 nm ～ 約 50 nm の範囲において効率・寿命ともに良好であると考えられる。比較例 2 のように膜厚 200 nm とした場合は、ガス生成量が低かったことから、照射光の透過の阻害要因となっていると考えられる。絶縁層 4 の膜厚の上限値は使用する材料により異なるが、下層の半導体層 2 における光吸収が阻害されない程度の光の透過性を有する厚みであれば適用可能である。

[0062] また、実施例 1, 3 と比較例 3, 4 との結果から、半導体デバイス 100 における酸化触媒層 3 と還元触媒層 5 との間隔は、約 100 μm 以下において効率・寿命ともに良好であると考えられる。酸化触媒層 3 と還元触媒層 5 とが接触すると短絡するので、作製工程のプロセス上で接触しない可能な距離を考えると酸化触媒層 3 と還元触媒層 5 との間隔の下限値は、数 10 nm 程度と考えられる。比較例 3, 4 のように酸化触媒層 3 と還元触媒層 5 との間隔を 200 μm 以上とした場合は、ガス生成量が低かったことから、光照射により半導体層 2 内で生じた電子と正孔が効率よく分離されず、再結合したと考えられる。

[0063] また、実施例 1, 4 と比較例 5 との結果から、半導体デバイス 100 における還元触媒層 5 の膜厚は約 10 nm ～ 約 40 nm の範囲において効率・寿命ともに良好であると考えられる。この膜厚の範囲では十分に連続した膜が形成されているため、寿命が良好であり、下層の半導体層 2 で生成した電子が還元触媒層 5 の表面まで移動可能であり、光触媒反応の量子効率が良好で

あると考えられる。

[0064] また、実施例 1, 5 と比較例 6 との結果から、半導体デバイス 100 における酸化触媒層 3 の膜厚は 5 nm 以下において効率・寿命ともに良好であると言える。半導体層 2 が劣化しないためには連続膜構造に形成する必要があり、断続又は島状構造にならないようにするためには、1 nm 以上の膜厚が必要である。一方、比較例 6 のように酸化触媒層 3 の膜厚を 10 nm とした場合は、光の透過性が低下して効率が低下したと考えられる。

[0065] 最後に、実施例 1 と比較例 7 との結果から、本発明の半導体デバイスは、半導体光電極 200 を用いた反応系と比較し、20 時間後において線形的に水素と酸素ガスを生成していることから、従来技術よりも高い耐久性を有することが確認された。半導体層 2 を陽極板として設けた比較例 7 の場合は、1 時間後における初期のガス生成量は実施例 1 の場合よりも高い結果が得られたが、20 時間後は実施例 1 よりも少なかった。この要因としては、半導体層 2 を陽極板として設けた場合は、光照射による電化分離が促進される一方で、反応に消費しきれない分の正孔が半導体層 2 に蓄積し、結果として半導体層 2 の自己酸化（劣化）を起こしたことが考えられる。

[0066] 以上の結果より、本発明の半導体デバイス 100 は、高い光触媒活性を示すとともに、半導体表面が露出しないように酸化触媒と還元触媒間に絶縁体を形成することで、半導体層 2 の劣化反応も抑制可能なデバイスであることが示された。

[0067] [効果]

各実施例 1～5 によれば、半導体層 2 の同一平面上に、正孔を収集する酸化触媒層 3 と電子を収集する還元触媒層 5 とを配置したので、半導体層 2 内で光励起した電子・正孔対を速やかに空間分離可能となり、正孔を酸化反応サイトに移動させ、電子を還元反応サイトへ移動させることができる。例えば、水から水素を生成などの反応に適用すると、反応の中間体や生成物の逆反応が抑制されるため、高い光触媒活性を得ることが可能となる。さらに、各実施例 1～5 によれば、半導体層 2 の表面が露出しないように酸化触媒層

3と還元触媒層5との間に絶縁層4を形成するので、半導体層2の劣化反応の抑制も可能となる。

符号の説明

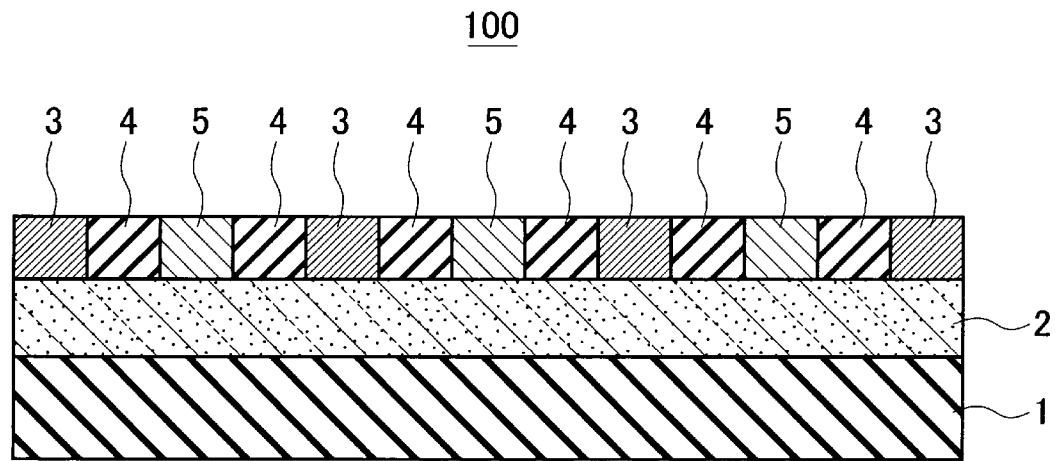
- [0068] 1 : 基板
 2 : 半導体層
 3 : 酸化触媒層
 4 : 絶縁層
 5 : 還元触媒層
 6 : エポキシ樹脂
 7 : 導線
 8 : Pt線
 11 : 反応セル
 12 : 水溶液
 13 : ガス入力口
 14 : シリコンテフロンセプタム
 15 : 光源
 16 : 攪拌子
 17 : ガス出力口
 18 : 電流計
 100 : 半導体デバイス
 200 : 半導体光電極

請求の範囲

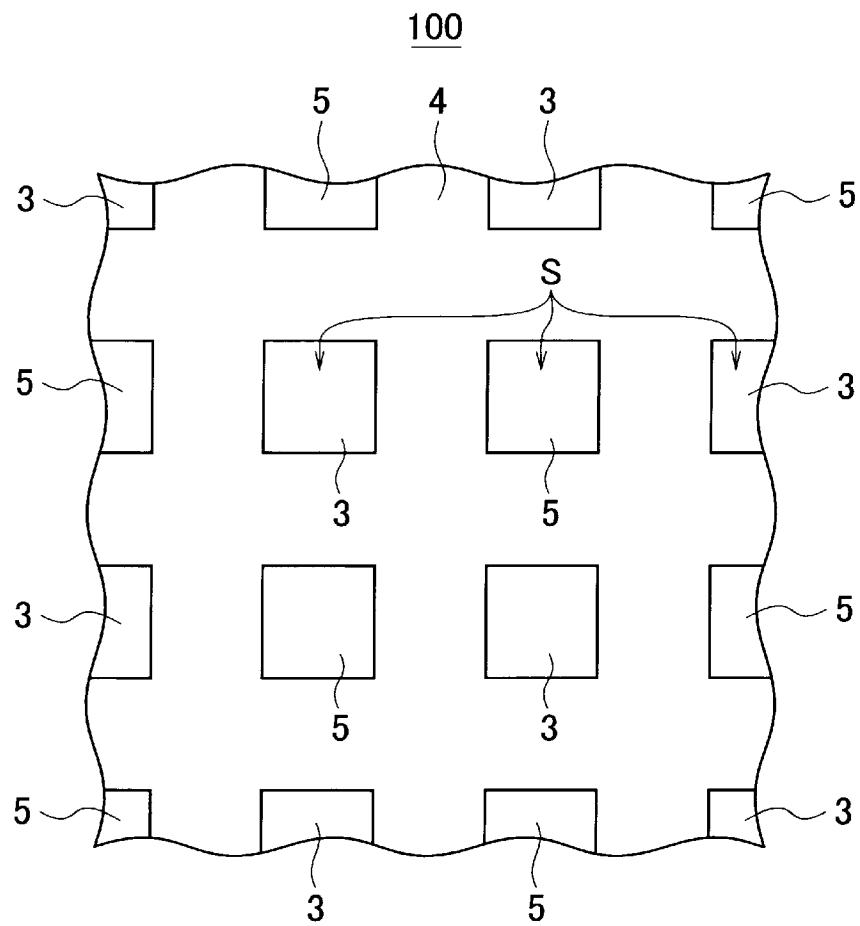
- [請求項1] 基板の表面に配置され、照射光により酸化反応及び還元反応を起こす半導体層と、
- 前記半導体層の表面のうち一部の表面に配置され、前記半導体層とショットキー接合を形成し、酸化ターゲット物質を酸化する酸化触媒層と、
- 前記酸化触媒層が配置されていない前記半導体層の表面のうち一部の表面に前記酸化触媒層に離間して配置され、前記半導体層とオーミック接合を形成し、還元ターゲット物質を還元する還元触媒層と、
- 前記酸化触媒層及び前記還元触媒層が配置されていない前記半導体層の表面のうち全部の表面に前記酸化触媒層と前記還元触媒層とに接触して配置され、前記半導体層に対する前記照射光を透過する絶縁層と、を備え、
- 前記半導体層の表面全体は、
- 前記酸化触媒層と前記還元触媒層と前記絶縁層とで被覆されている半導体デバイス。
- [請求項2] 前記絶縁層は、前記半導体層の表面を平面視した平面視において格子状の形状を備え、
- 前記酸化触媒層と前記還元触媒層とは、
- 前記半導体層の表面において前記格子状の絶縁層により形成される複数の絶縁層未形成領域のうち異なる絶縁層未形成領域にそれぞれ形成されている請求項1に記載の半導体デバイス。
- [請求項3] 前記絶縁層のバンドギャップは、
- 前記半導体層のバンドギャップよりも大きい請求項1又は2に記載の半導体デバイス。
- [請求項4] 前記半導体層は、窒化物半導体の層であって、n型窒化ガリウムの層、又は、前記基板側にn型窒化ガリウムの層を有する複数の窒化物半導体を積層した層であり、

前記酸化触媒層は、金属酸化物の層であり、
前記還元触媒層は、単一の金属層又は複数の金属を積層した層であり、
前記絶縁層は、
酸化物の層である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の半導体デバイス。

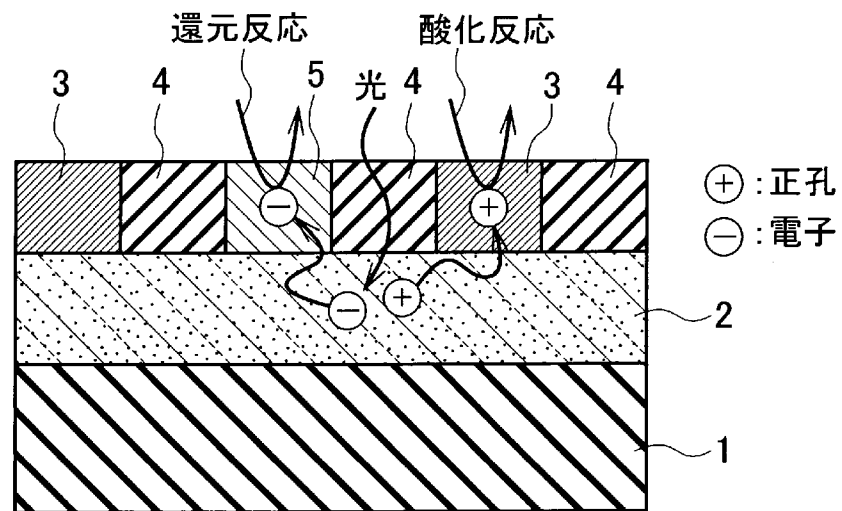
[図1]



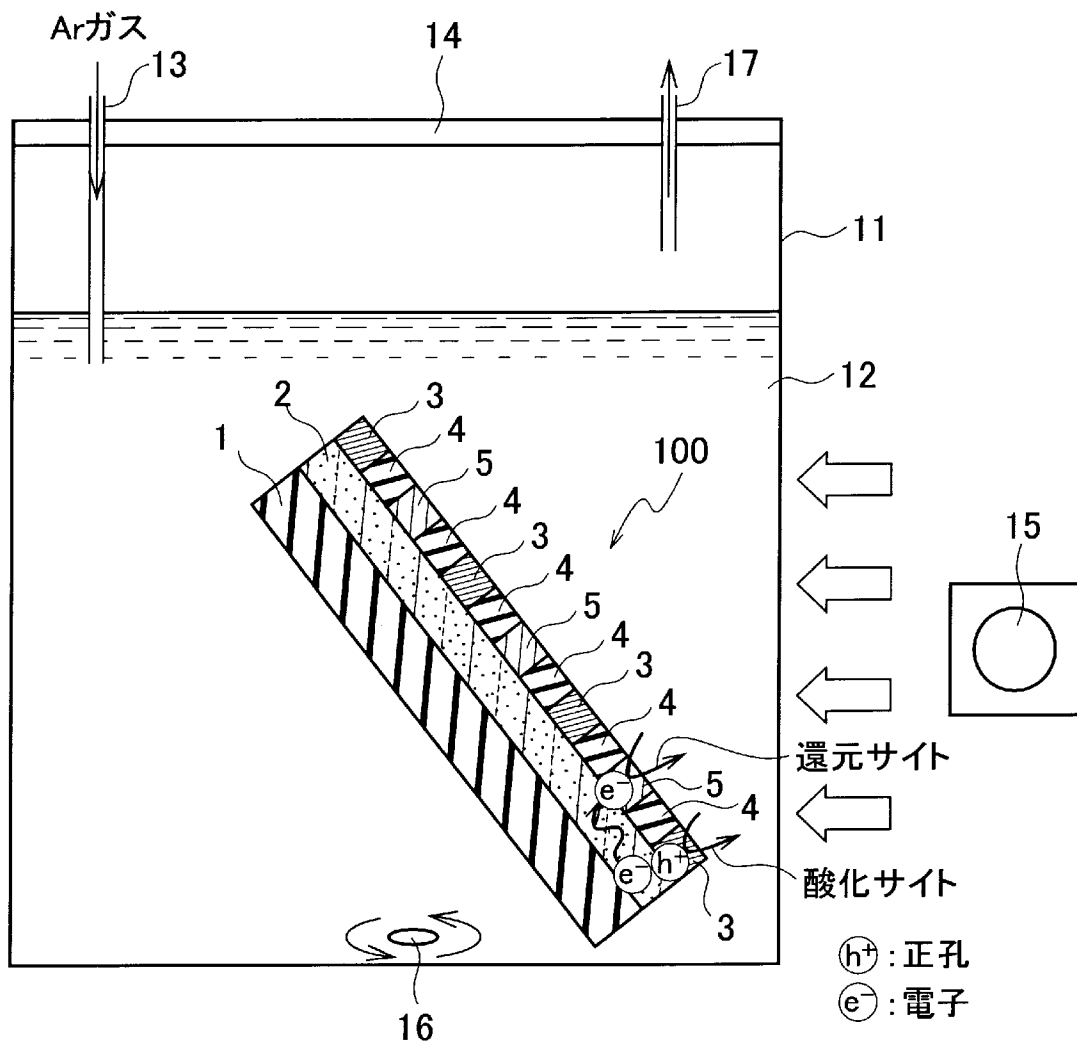
[図2]



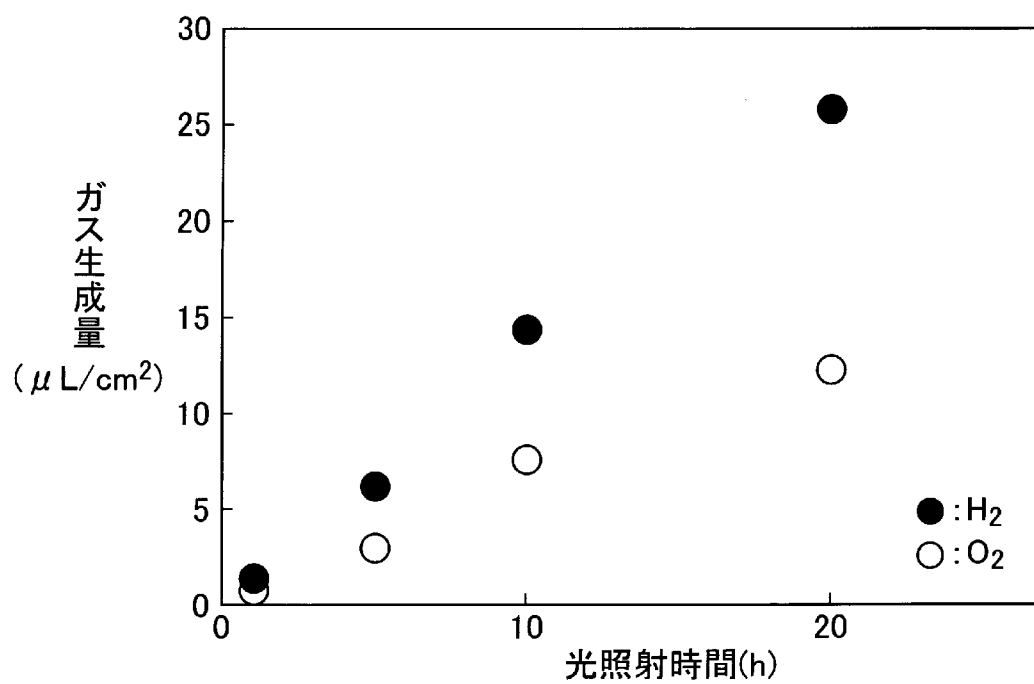
[図4]



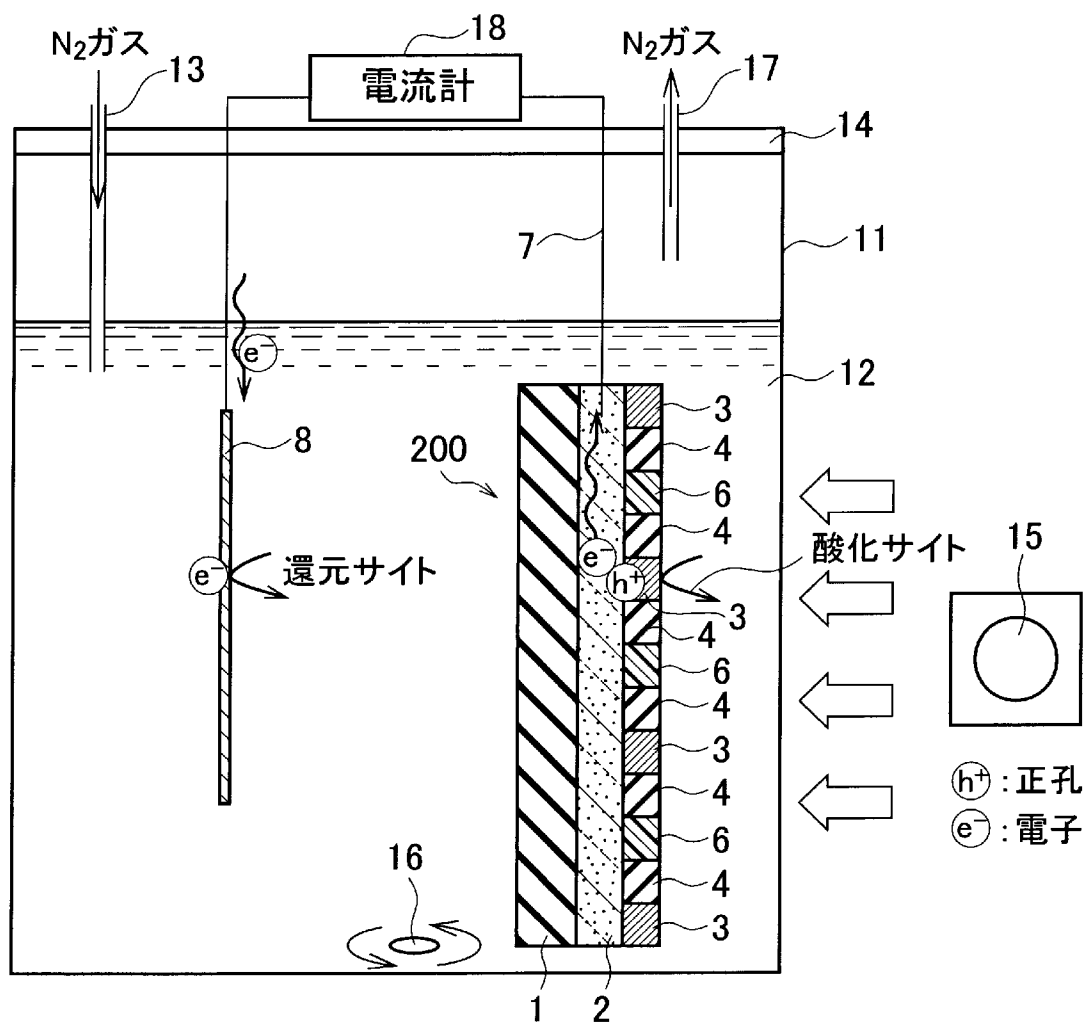
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/022364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01J35/02 (2006.01) i, B01J27/24 (2006.01) i

FI: B01J35/02J, B01J27/24M

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. B0121/00-38/74, C30B1/00-35/00

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
Y	JP 2016-43304 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 04 April 2016 (2016-04-04), claims, paragraphs [0017]-[0024], [0033], [0048], fig. 1, 2	1-4
Y	JP 2010-247109 A (SONY CORPORATION) 04 November 2010 (2010-11-04), claims, paragraphs [0012], [0015], [0016], [0022]-[0034], fig. 1-3	1-4
Y	JP 2018-90863 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 14 June 2018 (2018-06-14), paragraphs [0001], [0015]-[0029], [0047], [0054], fig. 1	4
Y	JP 2017-121598 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 13 July 2017 (2017-07-13), paragraphs [0001], [0017]-[0038], fig. 1	4
A	JP 2007-239048 A (UNIV OF ELECTRO-COMMUNICATIONS) 20 September 2007 (2007-09-20), paragraphs [0011], [0013], [0021]-[0026], fig. 2	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

"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

"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

16 July 2020

Date of mailing of the international search report

28 July 2020

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/JP2020/022364

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-89604 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 14 June 2018 (2018-06-14), paragraphs [0027]-[0040], fig. 1	1-4
A	JP 2018-204044 A (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 27 December 2018 (2018-12-27), claims, paragraphs [0015]-[0025], fig. 1	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/022364

JP 2016-43304 A	04 April 2016	(Family: none)
JP 2010-247109 A	04 November 2010	(Family: none)
JP 2018-90863 A	14 June 2018	(Family: none)
JP 2017-121598 A	13 July 2017	(Family: none)
JP 2007-239048 A	20 September 2007	(Family: none)
JP 2018-89604 A	14 June 2018	(Family: none)
JP 2018-204044 A	27 December 2018	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 35/02(2006.01)i; B01J 27/24(2006.01)i FI: B01J35/02 J; B01J27/24 M														
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）） B0121/00-38/74; C30B1/00-35/00 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
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												
Y	JP 2016-43304 A（日本電信電話株式会社）04.04.2016（2016-04-04） 特許請求の範囲, [0017]-[0024], [0033], [0048], 図1, 2	1-4												
Y	JP 2010-247109 A（ソニー株式会社）04.11.2010（2010-11-04） 特許請求の範囲, [0012], [0015]-[0016], [0022]-[0034], 図1-3	1-4												
Y	JP 2018-90863 A（日本電信電話株式会社）14.06.2018（2018-06-14） [0001], [0015]-[0029], [0047], [0054], 図1	4												
Y	JP 2017-121598 A（日本電信電話株式会社）13.07.2017（2017-07-13） [0001], [0017]-[0038], 図1	4												
A	JP 2007-239048 A（国立大学法人電気通信大学）20.09.2007（2007-09-20） [0011], [0013], [0021]-[0026], 図2	1-4												
A	JP 2018-89604 A（日本電信電話株式会社）14.06.2018（2018-06-14） [0027]-[0040], 図1	1-4												
A	JP 2018-204044 A（日本電信電話株式会社）27.12.2018（2018-12-27） 特許請求の範囲, [0015]-[0025], 図1	1-4												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 16.07.2020	国際調査報告の発送日 28.07.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 安齋 美佐子 4G 9439 電話番号 03-3581-1101 内線 3416													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/022364

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-43304	A	04.04.2016	(ファミリーなし)	
JP	2010-247109	A	04.11.2010	(ファミリーなし)	
JP	2018-90863	A	14.06.2018	(ファミリーなし)	
JP	2017-121598	A	13.07.2017	(ファミリーなし)	
JP	2007-239048	A	20.09.2007	(ファミリーなし)	
JP	2018-89604	A	14.06.2018	(ファミリーなし)	
JP	2018-204044	A	27.12.2018	(ファミリーなし)	