(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
2024年12月5日(05.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/247230 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/020524

(22) 国際出願日： 2023年6月1日(01.06.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

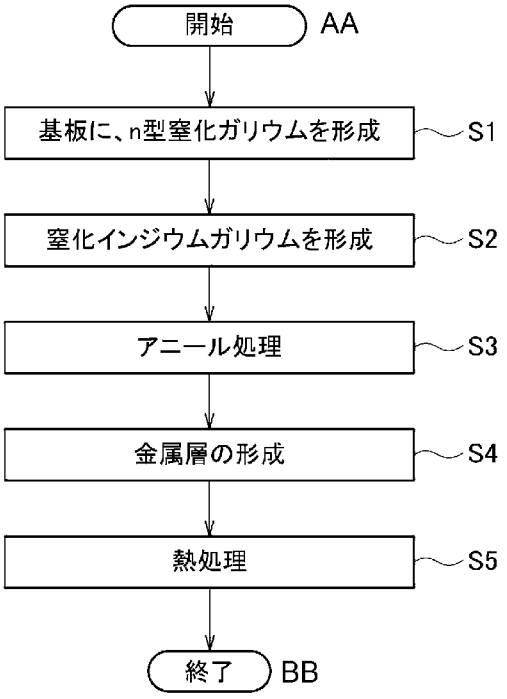
(71) 出願人: 日本電信電話株式会社 (**NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 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). 鴻野 晃洋(**KONO Akihiro**); 〒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). 蓑輪 浩伸(**MINOWA Hironobu**); 〒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). 荒武 淳(**ARATAKE Atsushi**); 〒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).

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR PHOTOELECTRODE

(54) 発明の名称： 半導体光電極の製造方法



S1 Formation of n-type gallium nitride on substrate
S2 Formation of indium gallium nitride
S3 Annealing treatment
S4 Formation of metal layer
S5 Heat treatment
AA Start
BB End

(57) **Abstract:** This method for producing a semiconductor photoelectrode includes: a step in which a first semiconductor thin film 12 of an n-type gallium nitride is formed on a substrate 11; a step in which a second semiconductor thin film of indium gallium nitride is grown on the surface of the first semiconductor thin film 12; a step in which the grown second semiconductor thin film 13 is subjected to an annealing treatment in a nitrogen or ammonia atmosphere; a step in which a metal layer 14 is formed on the surface of the second semiconductor thin film 13 after the annealing treatment; and a step

WO 2024/247230 A1

［続葉有］

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)）

in which the semiconductor thin film on which the metal layer 14 is formed is subjected to a heat treatment.

(57) 要約：半導体光電極の製造方法は、基盤１１に、ｎ型窒化ガリウムの第１の半導体薄膜１２を形成する工程と、前記第１の半導体薄膜１２の表面に、窒化インジウムガリウムの第２の半導体薄膜を成長する工程と、前記第２の半導体薄膜１３が成長すると、窒素またはアンモニア雰囲気で、アニール処理する工程と、アニール処理後の前記第２の半導体薄膜１３の表面に、金属層１４を形成する工程と、金属層１４が形成された半導体薄膜を、熱処理する工程を備える。

明　細　書

発明の名称 ： 半導体光電極の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、半導体光電極の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体光電極を用いた水の分解反応により水素を生成する装置がある（非特許文献１）。この装置は、酸化槽と還元槽を有する。酸化槽に、水溶液と酸化電極が入る。還元槽に、水溶液と還元電極が入る。酸化槽と還元槽は、プロトン交換膜を介して繋がる。酸化電極と還元電極とは、導線で電気的に接続される。

[0003] 光触媒を用いた水の分解反応は、水の酸化反応とプロトンの還元反応からなる。ｎ型の光触媒材料に光を照射すると、光触媒中で電子と正孔が生成分離する。正孔は光触媒材料の表面に移動し、水の酸化反応に寄与する。一方、電子は還元電極に移動し、プロトンの還元反応に寄与する。理想的には、このような酸化還元反応が進行し、水分解反応が生じる。

[0004] 酸化反応： $2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$

還元反応： $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$

[0005] 酸化電極は、半導体薄膜である。酸化電極は、例えば、サファイア基板上に成長した窒化ガリウム薄膜である。水溶液中で窒化ガリウム薄膜に光が照射されると、窒化ガリウム表面において、目的とする水の酸化反応のほか、副反応として窒化ガリウム（GaN）のエッチング反応が進行する。エッチング反応が進行し、目的反応を進行できる反応場が減少することにより、太陽光エネルギー変換効率が、数時間で減少してしまう。

[0006] エッチング反応： $2GaN + 3H_2O + 6h^+ \rightarrow N_2 + Ga_2O_3 + 6H^+$

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1：S. Yotsuhashi, et al., “CO2Conversion with Light and Wa

ter by GaN Photoelectrode”, Japanese Journal of Applied Physics, The Japan Society of Applied Physics, 2012, Volume 51, pp. 02BP07-1-02BP07-3

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、窒化ガリウム薄膜上に保護層を形成することで、水溶液と窒化ガリウム薄膜との接触を極力防ぎ、エッチング反応を抑制する構造が考えられる。保護層の厚さを厚くすると、保護増の厚さに応じて光透過が妨げられる。保護層の厚さは、5nm以下程度などの、極力薄いものが好ましい。

[0009] また、窒化ガリウム系薄膜のなかでも、高インジウム組成の窒化インジウムガリウム薄膜は、可視光応答化による高効率化が期待されている。

[0010] しかしながら、高インジウム組成の窒化インジウムガリウム薄膜は、高品質な薄膜を形成することが難しい。高インジウム組成の窒化インジウムガリウム薄膜は、表面の粗さが大きい。表面荒さが数nmを超える場合、表面を極薄な保護層で均一にコーティングすることが、難しい場合がある。

[0011] 極薄な保護層で、高インジウム組成の窒化インジウムガリウム薄膜の表面を均一にコーティングするために、窒化インジウムガリウム薄膜の荒さを低減することが求められる。

[0012] 本開示は、上記事情に鑑みてなされたものであり、本開示の目的は、窒化インジウムガリウム薄膜の荒さを低減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

[0013] 本開示の一態様の半導体光電極の製造方法は、基盤に、ｎ型窒化ガリウムの第１の半導体薄膜を形成する工程と、前記第１の半導体薄膜の表面に、窒化インジウムガリウムの第２の半導体薄膜を成長する工程と、前記第２の半導体薄膜が成長すると、窒素またはアンモニア雰囲気で、アニール処理する工程と、

アニール処理後の前記第２の半導体薄膜の表面に、金属層を形成する工程と、金属層が形成された半導体薄膜を、熱処理する工程を備える。

発明の効果

[0014] 本開示によれば、窒化インジウムガリウム薄膜の荒さを低減可能な技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、本開示の半導体光電極の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図2]図２は、本開示の半導体光電極の構成の一例を示す断面図である。

[図3]図３は、酸化還元反応試験を行う装置の概要を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面を参照して、本開示の実施の形態を説明する。図面の記載において同一部分には同一符号を付し説明を省略する。

[0017] まず図３を参照して、酸化還元反応試験に用いられる装置１００を説明する。装置１００は、光源１０１、酸化槽１０２、還元槽１０３、プロトン交換膜１０４および導線１０６を備える。酸化槽１０２は、酸化電極１２１と、水溶液１２２を含む。酸化槽１０２には、受光窓１２４が設けられる。受光窓１２４は、光源１０１から酸化電極１２１への光を受ける。還元槽１０３は、還元電極１３１と水溶液１３２を含む。

[0018] 酸化槽１０２において、酸化電極１２１は水溶液１２２に接する。酸化電極１２１は、窒化物半導体や酸化チタン、またはアモルファスシリコンなどである。水溶液１２２は、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、または塩酸などである。

[0019] 還元槽１０３において、還元電極１３１は水溶液１３２に接する。還元電極１３１は、金属または金属化合物であり、例えば、ニッケル、鉄、金、白金、銀、銅、インジウムまたはチタンなどである。水溶液１３２は、例えば、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム水溶液、塩化カリウム水溶液、または塩化ナトリウム水溶液などである。

[0020] プロトン交換膜１０４は、酸化槽１０２と、還元槽１０３の間に挟まれる。酸化槽１０２で、プロトンが生成される。生成されたプロトンは、プロト

ン交換膜１０４を介して、還元槽１０３へ拡散する。プロトン交換膜１０４は、例えば、パーフルオロカーボン材料などである。パープルオロカーボン素材は、炭素－フッ素からなる疎水性テフロン（登録商標）骨格と、スルホン酸基を持つパーフルオロ側鎖から構成される。プロトン交換膜１０４は、例えば、ナフィオン（登録商標）である。

[0021] 酸化電極１２１と還元電極１３１は、導線１０６により電気的に接続される。酸化電極１２１から還元電極１３１へ、導線１０６を介して電子が移動する。

[0022] 光源１０１は、例えば、キセノンランプ、水銀ランプ、ハロゲンランプ、疑似太陽光源、太陽光、またはこれらの組み合わせである。光源１０１から、酸化電極１２１を構成する材料が吸収可能な波長の光が、照射される。例えば、窒化ガリウムで構成される酸化電極１２１の場合、酸化電極１２１が吸収可能な波長は、365 nm以下である。

[0023] 図３において酸化電極１２１は、例えば、サファイア基板上に成長した窒化ガリウム薄膜が用いられる。水溶液中で窒化ガリウム薄膜に光が照射されると、窒化ガリウム表面において、目的とする水の酸化反応のほか、副反応として窒化ガリウム（GaN）のエッチング反応が進行する。エッチング反応が進行し、目的反応を進行できる反応場が減少することにより、太陽光エネルギー変換効率が、数時間で減少してしまう。

[0024] そこで、窒化ガリウム薄膜上に保護層を形成することで、水溶液と窒化ガリウム薄膜との接触を極力防ぎ、エッチング反応を抑制する構造が考えられる。光透過を実現するために、保護層の厚さは、5nm以下程度などの、極力薄いものが好ましい。

[0025] また、窒化ガリウム系薄膜のなかでも、高インジウム組成の窒化インジウムガリウム薄膜は、可視光応答化による高効率化が期待されている。

[0026] 本開示に係る半導体光電極の製造方法、高インジウム組成の窒化インジウムガリウム薄膜を、高品質な薄膜になるように形成する。これにより、窒化インジウムガリウム薄膜に、極薄かつ均一な保護層を形成することが可能に

なる。また、窒化インジウムガリウム薄膜に、極薄かつ均一な保護層が形成されることにより、太陽光エネルギー変換効率の長寿命化が可能になる。

[0027] 図１および図２を参照して、本開示に係る半導体光電極の製造方法を説明する。

[0028] まずステップＳ１において、基盤１１に、ｎ型窒化ガリウムの第１の半導体薄膜１２を形成する。ステップＳ２において、ステップＳ１で形成した第１の半導体薄膜１２の表面に、窒化インジウムガリウムの第２の半導体薄膜１３を成長する。ステップＳ１およびステップＳ２の工程は、有機金属気相成長法（MOCVD：Metal Organic Chemical Vapor Deposition）で行われる。

[0029] ステップＳ２において第２の半導体薄膜１３が成長すると、ステップＳ３において、窒素またはアンモニア雰囲気で、アニール処理する。ステップＳ３は、窒素雰囲気炉、アンモニア雰囲気炉内、あるいは、MOCVD成長用炉内で行われる。アニール処理は、温度７００度から１１００度の範囲、かつ１分から３０分の間で行われることが好ましい。

[0030] ステップＳ４において、ステップＳ３のアニール処理後の第２の半導体薄膜１３の表面に、保護層となる金属層１４を形成する。ステップＳ４は、真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的気相成長法、有機金属気相成長法等の化学的気相成長法等、または液相成長法で行われる。本開示において金属層に、ニッケル（Ni）を用いたが、これに限定はされない。金属層は、ニッケル、コバルト（Co）、銅（Cu）、タングステン（W）、タンタル（Ta）、パラジウム（Pd）、ルテニウム（Ru）、鉄（Fe）、亜鉛（Zn）、ニオブ（Nb）のうち１種類以上の金属が用いられても良い。膜厚は、1nmから10nmである。膜厚は、特に、光を十分に透過することができる1nmから3nmが望ましい。

[0031] ステップＳ５において、ステップＳ４で金属層が形成された半導体薄膜を、熱処理する。本開示において熱処理は、ホットプレート上で実施したが、これに限らない。熱処理は、電気炉中で実施されても良い。本開示において、熱処理雰囲気は、空気中であったが、酸素雰囲気中でも良い。

[0032] 次に、本開示に係る装置を用いて、酸化還元反応試験を行った結果を説明

する。試験では、表１に示すように、酸化電極１２１を生成する際のアニール処理における温度、時間および雰囲気の条件を変えて、所定時間後の水素生成量を計測した。

[0033] なお、下記の酸化還元反応試験に用いる水溶液は、水酸化ナトリウム以外に、水酸化カリウム水溶液、または塩酸でも良い。還元槽１０３の水溶液１３２は、炭酸水素カリウム以外に炭酸水素ナトリウム水溶液、塩化カリウム水溶液または塩化ナトリウム水溶液でも良い。実施例では目的生成物を水素としたが、これに限らない。還元電極、またはセル内の雰囲気を変えることで、二酸化炭素の還元反応による炭素化合物の生成、または窒素の還元反応によるアンモニアの生成も可能である。還元電極は、例えば、Ni、Fe、Au、Pt、Ag、Cu、In、Ti、Co、またはRuに変えることができる。

[0034] ＜実施例１＞

実施例１において、基板として、n-GaN基板を用いた。2インチのn-GaN基板上に、シリコンをドープしたn-GaN半導体薄膜を、MOCVD法によりエピタキシャル成長させた。成長原料に、アンモニアガス、トリメチルガリウムが用いられた。n型不純物源に、シランガスが用いられた。成長炉内に送るキャリアガスに、水素が用いられた。n-GaNの膜厚は、光を吸収するに十分足る2μmとした。キャリア密度は、3×1018 cm-3であった。

[0035] その後、インジウムの組成比を10%とした窒化インジウムガリウムInGaNを成長した。成長原料に、アンモニアガス、トリメチルガリウム、トリメチルインジウムを用いた。成長炉内に送るキャリアガスに、水素を用いた。膜厚は、光を十分に吸収するに足る500 nmとした。その後、成長炉内においてアンモニア雰囲気下にて、温度700℃度で1分間晒して、アニール処理を行った。その後、炉内から取り出し、2インチの半導体薄膜を4等分にへき開し、そのうちの1枚を電極作製に使用した。原子間力顕微鏡（AFM：Atomic Force Microscope）で表面を観察した。表面の平均算術粗さは、1nm以下であった。

[0036] 次に、半導体薄膜上にNiを真空蒸着した。厚さを1nmとした。その後、300℃に設定したホットプレート上に置き、空気中で1時間熱処理を施し、NiO保

護層を形成した。試料断面を透過電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）で観察した。NiOの膜厚は、2 nmであった。

[0037] ＜酸化還元反応試験＞

露出したn-GaN表面の一部に、導線を接続し、Inを用いてはんだ付けした。その後、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た。これを図３の酸化電極１２１として設置した。酸化層内の水溶液１２２は、1 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液とした。ここで、還元槽１０３内の水溶液１３２は、0.5 mol/lの炭酸水素カリウム水溶液とした。還元電極１３１は、白金（ニラコ製）を用いた。プロトン交換膜１０４は、ナフィオン（登録商標）を用いた。

[0038] 各反応槽において窒素ガスを10 ml/min.で流す。酸化電極１２１への光照射面積を1 cm^2とした。水溶液は、撹拌子とスターラーを用いて。250rpmの回転速度で、各反応槽の底の中心位置で、攪拌した。反応槽内が窒素ガスに十分に置換された後、光源１０１を、上述の手順で作製した半導体光電極のNiO保護層が形成されている面に向くように固定した。光源１０１には300Wの高圧キセノンランプ（照度5mW/cm^2）を用いて、半導体光電極に均一に光を照射した。光照射中任意の時間に、各反応槽内のガスを採取し、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、酸化槽１０２では酸素が、還元槽１０３では水素が生成していることを確認した。

[0039] ＜実施例２＞

成膜後、炉内にて、温度800℃、1分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは1nm以下であった。

[0040] ＜実施例３＞

成膜後、炉内にて、温度900℃、1分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは1nm以下であった。

[0041] ＜実施例４＞

成膜後、炉内にて、温度1000℃、1分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは1nm以下であった。

[0042] ＜実施例５＞

成膜後、炉内にて、温度1100℃、1分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは1nm以下であった。

[0043] ＜実施例６＞

成膜後、炉内にて、温度1100℃、5分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは1nm以下であった。

[0044] ＜実施例７＞

成膜後、炉内にて、温度1100℃、10分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは1nm以下であった。

[0045] ＜実施例８＞

成膜後、炉内にて、温度1100℃、30分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは1nm以下であった。

[0046] ＜実施例９＞

成膜後、窒素雰囲気下で、温度700℃、1分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは1nm以下であった。

[0047] ＜比較対象例１＞

成膜後、炉内にて、温度600℃、1分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは約10nm程度であった。

[0048] ＜比較対象例２＞

成膜後、炉内にて、温度600℃、30分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは約10nm程度であった。

[0049] ＜比較対象例３＞

成膜後、炉内にて、温度1200℃、1分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは約15nm程度であった。

[0050] ＜比較対象例４＞

成膜後、炉内にて、温度1100℃、60分間にてアニール処理を行った。以降は、実施例１と同様に行った。AFMで表面を観察したところ、表面の平均算術粗さは約15nm程度であった。

[0051] 実施例および比較対象例における、光照射時間に対する水素ガスの生成量を表１に示す。

[0052]

[表1]

例	温度/℃	時間/分	雰囲気	水素生成量/ μmol/cm2/h	
				光照射1時間後	光照射100時間後
実施例1	700	1	アンモニア	24.2	21.5
実施例2	800	1	アンモニア	24.5	21.7
実施例3	900	1	アンモニア	24.1	21.3
実施例4	1000	1	アンモニア	24.6	21.5
実施例5	1100	1	アンモニア	23.7	21.0
実施例6	1100	5	アンモニア	23.5	20.9
実施例7	1100	10	アンモニア	23.4	21.0
実施例8	1100	30	アンモニア	23.5	21.1
実施例9	700	1	窒素	24.3	21.0
比較対象例1	600	1	アンモニア	24.5	17.2
比較対象例2	600	30	アンモニア	24.2	17.1
比較対象例3	1200	1	アンモニア	10.3	5.2
比較対象例4	1100	60	アンモニア	15.8	8.2

[0053] 各ガスの生成量は、半導体光電極の表面積で規格化して示した。どの例でも光照射時に、水素が生成していることがわかった。

[0054] 実施例１から４と、比較対象例1および２の水素生成量を比較する。光照射

直後の生成量に大きな差は無い。光照射開始から時間が経つにつれ、生成量に差が見られた。比較対象例１および２では、光照射から100時間後に水素のそれぞれの生成量は、約30％減である。一方、実施例１から４では、光照射から100時間後に水素のそれぞれの生成量は、約10％減に維持されている。比較対象例1に比べて、温度の高い実施例１から４は、表面の平坦性が向上し、均一な保護層が形成されたことによるエッチング反応の抑制ができていると考えられる。また、比較対象例２のように、アニール処理時間を長時間にしても効果は見られなかった。

[0055] 比較対象例３の場合、光照射直後の生成量が低かった。これは、高温でアニール処理を行ったことにより、半導体薄膜の結晶性を寧ろ悪化させたものと考えられる。

[0056] 比較対象例４の場合でも、光照射直後の生成量が低かった。これは、アニール処理時間が長かったことにより、半導体薄膜の結晶性を寧ろ悪化させたものと考えられる。

[0057] 実施例９でも、実施例１と同様な効果が得られた。InGaNの高品質化に有効なN原料は、アンモニアまたは窒素が好ましいと考えられる。

[0058] 以上のことから、本開示の半導体光電極の製造方法は、高インジウム組成の窒化インジウムガリウム薄膜を成長した後、アニール処理を施す。これにより半導体光電極の表面粗さを低減し、極薄かつ均一な保護層を形成することが可能となる。本開示の半導体光電極の製造方法は、太陽光エネルギー変換効率の長寿命化を実現することができる。

[0059] なお、本開示は上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で数々の変形が可能である。

符号の説明

[0060] １１ 基盤

１２ ｎ型窒化ガリウムの半導体薄膜

１３ 窒化インジウムガリウムの半導体薄膜

１４ 金属層

１００　装置

１０１　光源

１０２　酸化槽

１０３　還元槽

１０４　プロトン交換膜

１０６　導線

１２１　酸化電極

１２２、１３２　水溶液

１３１　還元電極

請求の範囲

[請求項1] 基盤に、ｎ型窒化ガリウムの第１の半導体薄膜を形成する工程と、

前記第１の半導体薄膜の表面に、窒化インジウムガリウムの第２の半導体薄膜を成長する工程と、

前記第２の半導体薄膜が成長すると、窒素またはアンモニア雰囲気で、アニール処理する工程と、

アニール処理後の前記第２の半導体薄膜の表面に、金属層を形成する工程と、

金属層が形成された半導体薄膜を、熱処理する工程

を備える半導体光電極の製造方法。

[請求項2] 前記第１の半導体薄膜を形成する工程および前記第２の半導体薄膜を成長する工程は、有機金属気相成長法で行われる

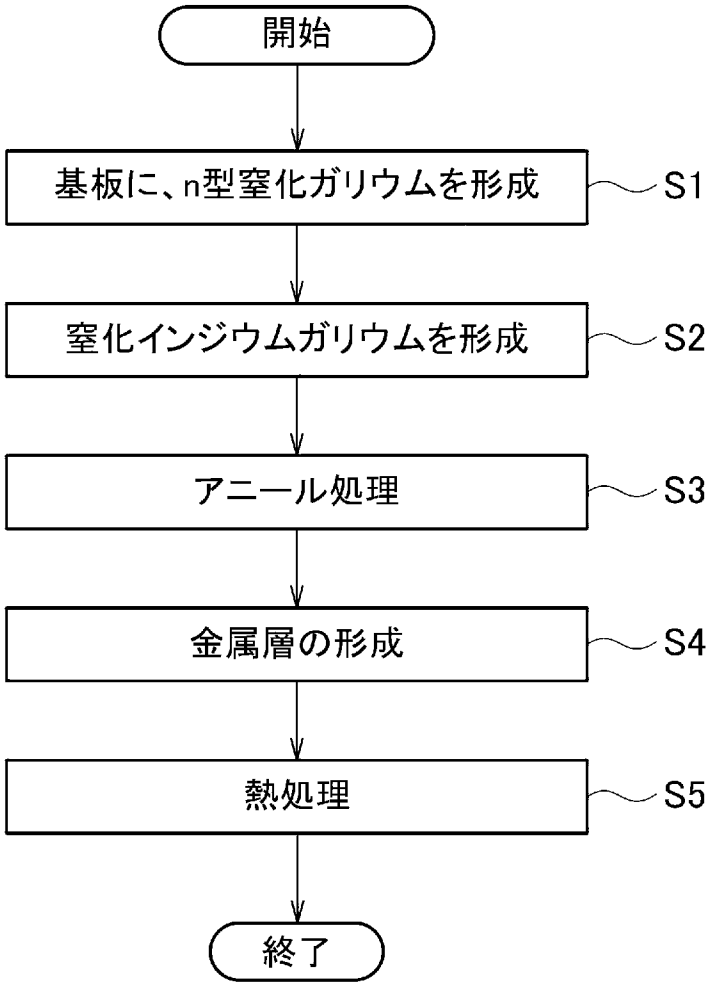
請求項１に記載の半導体光電極の製造方法。

[請求項3] 前記アニール処理は、温度７００度から１１００度の範囲、かつ１分から３０分の間で行われる

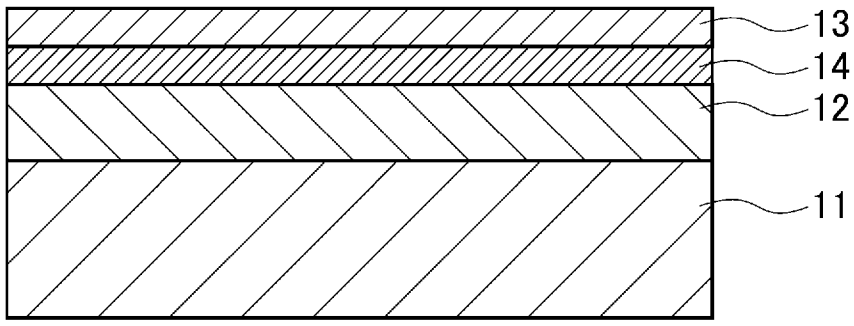
請求項１に記載の半導体光電極の製造方法。

WO 2024/247230 PCT/JP2023/020524

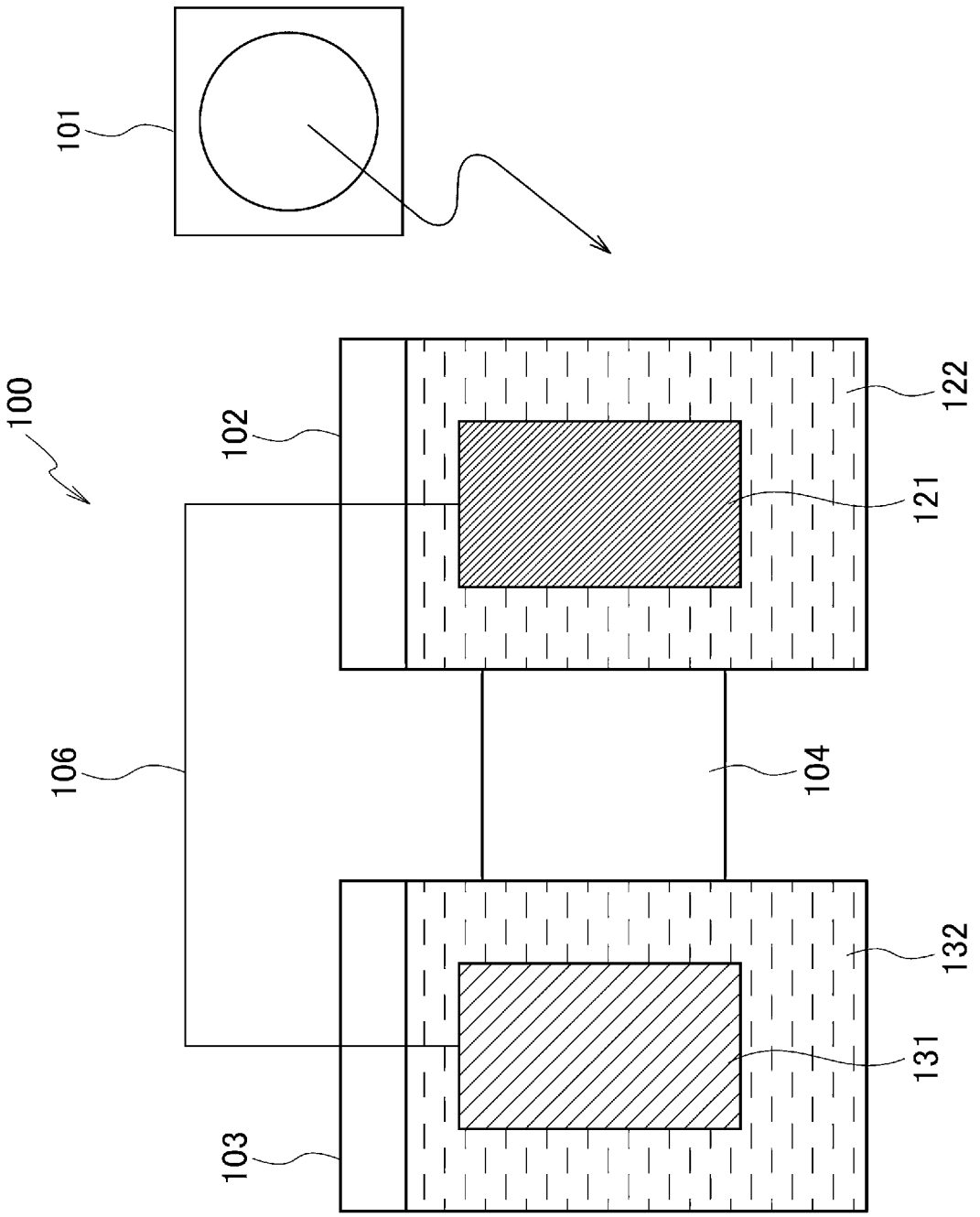
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/020524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 5/00(2006.01)i
FI: C25B5/00

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)

C25B5/00

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	WO 2020/116151 A1 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 11 June 2020 (2020-06-11) paragraphs [0009], [0017]-[0019]	1-3
Y	JP 2013-84955 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 09 May 2013 (2013-05-09) paragraphs [0046]-[0048]	1-3
Y	WO 2021/236382 A1 (NANOSYS, INC.) 25 November 2021 (2021-11-25) paragraph [0044]	1-3

☐ 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
"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	Date of mailing of the international search report
12 July 2023	**25 July 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/020524

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/116151 A1	11 June 2020	US 2022/0002886 A1 paragraphs [0012], [0023]-[0025]	
JP 2013-84955 A	09 May 2013	US 2013/0087820 A1 paragraphs [0060]-[0062] CN 103035798 A TW 201316554 A	
WO 2021/236382 A1	25 November 2021	US 2021/0359186 A1 paragraph [0043] KR 10-2023-0013072 A TW 202209626 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/020524

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25B 5/00(2006.01)i
FI: C25B5/00

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））

C25B5/00

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
Y	WO 2020/116151 A1 (日本電信電話株式会社) 11.06.2020 (2020-06-11) 段落０００９、００１７－００１９	1-3
Y	JP 2013-84955 A (ツィンファ ユニバーシティ) 09.05.2013 (2013-05-09) 段落００４６－００４８	1-3
Y	WO 2021/236382 A1 (NANOSYS, INC.) 25.11.2021 (2021-11-25) 段落００４４	1-3

☐ 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
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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
“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）
“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
“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
“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
“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
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
12.07.2023	25.07.2023

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）

関口　貴夫 4E 6110

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

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/JP2023/020524

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/116151 A1	11.06.2020	US 2022/0002886 A1 段落００１２、００２３－００２５	
JP 2013-84955 A	09.05.2013	US 2013/0087820 A1 段落００６０－００６２ CN 103035798 A TW 201316554 A	
WO 2021/236382 A1	25.11.2021	US 2021/0359186 A1 段落００４３ KR 10-2023-0013072 A TW 202209626 A	