

(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
2018年1月25日(25.01.2018)



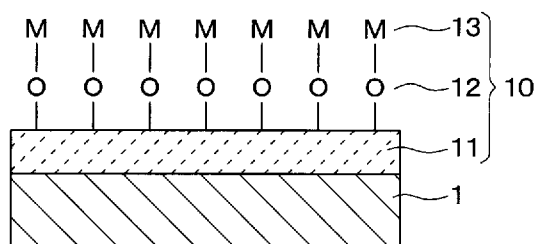
(10) 国際公開番号

WO 2018/016291 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 1/14 (2006.01) *H01J 45/00* (2006.01)
H01J 1/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/023982
- (22) 国際出願日: 2017年6月29日(29.06.2017)
- (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 2016-140962 2016年7月18日(18.07.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー (DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP). 国立大学法人静岡大
- 学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION SHIZUOKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4228529 静岡県静岡市駿河区大谷836 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 森岡直也 (MORIOKA Naoya); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 木村裕治 (KIMURA Yuji); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 片岡光浩(KATAOKA Mitsuhiro); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 荻野明久(OGINO Akihisa); 〒4328561 静岡県浜松市中区城北3丁目5-1 国立大学法人静岡大学内 Shizuoka (JP).

(54) Title: ELECTRON EMITTING MATERIAL AND ELECTRON EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: 電子放出材料および電子放出素子



(57) Abstract: One electron emitting material according to the present invention is provided with: a diamond film (11) which is an N-type diamond semiconductor doped with an impurity; oxygen (12) which is bonded to the surface of the diamond film; and a termination metal (13) which is bonded to the diamond film via the oxygen and contains at least one metal selected from among Na, K, Rb, Cs and Mg. Another electron emitting material according to the present invention is provided with: a diamond film (11) which is an N-type diamond semiconductor doped with an impurity; oxygen (12) which is bonded to the surface of the diamond film; a first metal layer (14) which is bonded to the diamond film via the oxygen and contains at least one metal selected from among Li, Na, K, Rb, Cs and Mg; and a second metal layer (15) which is laminated on the first metal layer and contains at least one metal selected from among Li, Na, K, Rb, Cs and Mg, said at least one metal being different from the metal contained in the first metal layer.

(57) 要約: 電子放出材料は、不純物をドーブしたN型ダイヤモンド半導体であるダイヤモンド膜(11)と、ダイヤモンド膜の表面に結合する酸素(12)と、酸素を介してダイヤモンド膜に結合すると共に、Na、K、Rb、Cs、Mgのうち少なくとも1つを含む終端金属(13)とを備える。電子放出材料は、不純物をドーブしたN型ダイヤモンド半導体であるダイヤモンド膜(11)と、ダイヤモンド膜の表面に結合する酸素(12)と、酸素を介して前記ダイヤモンド膜に結合すると共に、Li、Na、K、Rb、Cs、Mgのうち少なくとも1つを含む第1金属層(14)と、第1金属層の上に積層され、Li、Na、K、Rb、Cs、Mgのうち第1金属層とは異なる金属を少なくとも1つを含む第2金属層(15)と、を備える。



(74) 代理人: 特許業務法人 ゆうあい特許事務所
(YOU-I PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦一丁目6番5号 名古屋錦シティビル4階 Aichi (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))

明 細 書

発明の名称：電子放出材料および電子放出素子

関連出願への相互参照

[0001] 本出願は、2016年7月18日に出願された日本特許出願番号2016-140962号に基づくもので、ここにその記載内容が参照により組み入れられる。

技術分野

[0002] 本開示は、熱エネルギーや光エネルギーを電気エネルギーに変換する際に用いられる電子放出材料および当該電子放出材料を用いた電子放出素子に関する。

背景技術

[0003] 電子放出素子として、例えば、電界放出素子、熱電子発電素子が挙げられる。電界放出素子は、金属及び半導体材料に高電界を印加することにより電子が放出される現象を利用したものであり、カソード電極とアノード電極に電圧を印加することにより、カソード電極から電子が放出され、アノード電極に到達する。熱電子発電素子は、高温の電極表面から熱電子が放出される現象を利用して、熱エネルギーを電気エネルギーに変換するものであり、エミッタ電極を高温にすることで熱電子が放出され、コレクタ電極に到達する。

[0004] このような電子放出素子の特性を向上させるためには、電子を放出させるのに要する電界や熱などのエネルギーを下げる必要がある。

[0005] 例えば熱電子発電素子においては、発電出力を向上するために、様々な検討がなされている。具体的には、例えば負性電子親和力（以下「NEA」という。）を示し、仕事関数を低下させる効果（以下「低仕事関数化」という。）が得られるダイヤモンドを用いた熱電子発電素子が挙げられる。これによれば、NEAの効果によって、ダイヤモンドの伝導帯のエネルギー準位が真空準位を上回る。この状態においては、伝導帯にある電子自身が真空に飛

び出すのに十分なエネルギーを有していることから、伝導帯にある電子を容易に真空に放出させることができる。つまり、NEAの効果により真空準位とフェルミ準位との差、すなわち仕事関数を小さくすることで、電極表面からの極めて高効率な熱電子放出が可能となり、金属に比べて低温で高効率な発電が可能となる。

[0006] また、例えば低温で高効率な熱電子発電を行うために光により励起した電子を用いる光励起熱電子発電（以下「PETE」という。）なども挙げられる。光励起熱電子発電は、エミッタ電極に光を照射していったん光により電極材料の電子を励起させた後に加熱されることで、エミッタ電極から電子を放出する。つまり、光励起熱電子発電は、熱電子発電素子に比べて低温で電子を放出するため、さらに発電出力が向上する。

[0007] 加えて、近年では、シリコン基板上のダイヤモンド膜を用いたPETEの可能性も検討されており、シリコン基板中の電子が光励起され、この励起されたシリコン基板の電子がダイヤモンド膜からの熱電子放出に寄与していることが明らかにされている。さらに、特許文献1に示される電子放出材料においては、ダイヤモンド膜表面に酸素を介してリチウム（Li）により終端すると、ダイヤモンド表面が水素で終端されているものよりも仕事関数が小さくなることが知られている。このように低仕事関数化された電子放出材料は、電極材料表面から電子を放出させるために必要なエネルギーが低減されるため、さらに発電出力を向上させる効果が期待される。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：US8617651号公報

発明の概要

[0009] ここで、ダイヤモンド膜表面をLiなどのアルカリ金属で被覆することで、被覆されていないダイヤモンド膜表面よりも低仕事関数化される。しかし、その場合、アルカリ金属が化学結合によりダイヤモンド膜表面を終端していないため、ダイヤモンド膜とアルカリ金属との相互作用は弱い。そのため

、アルカリ金属で表面が被覆されたダイヤモンドを電極材料として用いた場合、その電極温度が高くなると、ダイヤモンド表面を被覆しているアルカリ金属は、ダイヤモンド表面から離脱してしまう。つまり、アルカリ金属で表面が被覆されたダイヤモンドは、高温においてその表面の仕事関数を低く維持することができない。

[0010] また、特許文献1の材料については、酸素を介してLiでダイヤモンド膜表面を終端することで高温におけるアルカリ金属のダイヤモンド表面からの離脱を抑制しつつ、仕事関数を低く維持できる。しかしながら、当該材料から熱電子を放出させ、十分な熱電子電流を得るためには高温で駆動する必要がある。このことから、酸素を介してLiで終端したダイヤモンド膜では、高温駆動時における安定性が得られるものの、ダイヤモンド膜表面の低仕事関数化についてはまだ十分ではないと考えられる。

[0011] 本開示は、上記の点に鑑みてなされたものであり、高温駆動時における仕事関数を低く維持できる電子放出材料および当該材料を使用した電子放出素子を提供することを目的とする。

[0012] 本開示の第1の観点による電子放出材料は、ダイヤモンド膜と、ダイヤモンド膜の表面に結合する酸素と、酸素を介してダイヤモンド膜に結合する終端金属と、を含む電子放出材料であって、ダイヤモンド膜は、不純物をドーピングしたN型ダイヤモンド半導体であり、終端金属は、Na、K、Rb、Cs、Mgのうち少なくとも1つを含む。

[0013] ダイヤモンド膜の表面に酸素を介してNa、K、Rb、Cs、Mgのうち少なくとも1つの金属で終端することにより、ダイヤモンド膜の仕事関数を低くすることができる。以降の説明において、ダイヤモンド膜を終端する金属を、便宜的に「終端金属」という。

[0014] また、終端金属が酸素を介してダイヤモンド膜と結合することにより、終端金属と酸素との間にクーロン力が働き、これらがクーロン結合する。その結果、終端金属が高温に加熱されても前述のクーロン結合により終端金属がダイヤモンド膜から離脱しにくくなる。よって、このような構成とされるこ

とにより、高温駆動時においても終端金属がダイヤモンド膜の表面から離脱せずに安定であり、表面の仕事関数を低く維持できる電子放出材料となる。なお、以降の説明において便宜的に、高温にされても終端金属がダイヤモンド膜の表面から離脱せずに安定な性質を「高温安定性」という。

[0015] 第2の観点による電子放出材料は、ダイヤモンド膜と、ダイヤモンド膜の表面に結合する酸素と、酸素を介してダイヤモンド膜に結合する結合する第1金属層と、第1金属層の上に積層された第2金属層と、を含む電子放出材料であって、ダイヤモンド膜は、不純物をドーピングしたN型ダイヤモンド半導体であり、第1金属層は、Li、Na、K、Rb、Cs、Mgのうち少なくとも1つを含み、第2金属層は、Li、Na、K、Rb、Cs、Mgのうち第1金属層とは異なる金属を少なくとも1つを含む。

[0016] ダイヤモンド膜の表面に上記の第1金属層を備え、第1金属層の上に上記の第2金属層を積層する。これに加えて、第1金属層のアルカリ金属、Mgのうち少なくとも1つを含む金属が酸素を介してダイヤモンド膜と結合することにより、高温安定性と低仕事関数化を両立できる。また、さらに第2金属層の終端金属により、第1金属層により高温安定性を確保しつつ、さらにダイヤモンド膜の表面を低仕事関数化した電子放出材料とできる。

[0017] 第3の観点による電子放出素子は、互いに対向するように配置されたエミッタ電極とコレクタ電極からなる一対の電極を備える。このような構成において、エミッタ電極は、電子放出を行う電極であって、例えば第1の観点による電子放出材料で構成される。

[0018] 高温安定性を確保しつつ、仕事関数を低く維持でき、例えば第1の観点による電子放出材料をエミッタ電極として適用することにより、エミッタ電極からの電子放出の効率を高くすることができる。これにより、電子放出効率の高い電子放出素子とすることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]第1実施形態の電子放出材料を備えた電極を示す断面図である。

[図2]ダイヤモンド半導体薄膜の表面を酸素で終端した場合と酸素を介してア

ルカリ金属で終端した場合のそれぞれのエネルギーバンド図である。

[図3]第2実施形態の電子放出材料を備えた電極を示す断面図である。

[図4]第3実施形態の熱電子発電素子を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本開示の実施形態について図に基づいて説明する。なお、以下の各実施形態相互において、互いに同一もしくは均等である部分には、同一符号を付して説明を行う。

[0021] (第1実施形態)

第1実施形態の電子放出材料10について、図1を参照して説明する。図1では、基板1に本実施形態の電子放出材料10を電極に対して適用した例を示している。基板1としては、例えばMoやSiなどを使用することができる。電子放出材料10は、材料表面から電子放出を行う材料であり、例えば熱電子発電素子、光励起電子放出素子、光励起熱電子発電素子などにおいて電子放出を行うエミッタ電極として用いることができる。

[0022] 本実施形態の電子放出材料10は、ダイヤモンド半導体であるダイヤモンド膜11と、ダイヤモンド膜11の表面に結合する酸素（以下「結合酸素12」という。）と、該酸素を介してダイヤモンド膜11と結合する終端金属13とにより構成されている。また、図1のMは、終端金属13を示している。

[0023] ダイヤモンド膜11は、例えば窒素やリンなどの不純物を高濃度、例えば $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ でドーピングしたN型のダイヤモンドの薄膜で構成されている。このドーピング濃度については、高いほうが好ましい。ドーピング濃度が低いと、励起される熱電子が少なく、電子放出の効率が低くなるためである。また、ダイヤモンド膜11に添加する半導体不純物としては、例えば、N（窒素）、P（リン）、As（ヒ素）、Sb（アンチモン）、S（硫黄）等が用いられる。

[0024] 次に、結合酸素12については、ダイヤモンド膜11を形成した時点では存在していないが、後述する製造工程のオゾン酸化処理または酸素プラズマ

表面処理、酸素ラジカル処理によりダイヤモンド膜 11 の表面に形成されたものである。

[0025] 次に、終端金属 13 については、ダイヤモンド膜 11 の表面に結合酸素 12 を形成した後、後述する製造工程の蒸着等を行うことで形成され、結合酸素 12 を介してダイヤモンド膜 11 を終端したものである。終端金属 13 は、例えば Na（ナトリウム）、K（カリウム）、Rb（ルビジウム）、Cs（セシウム）、Mg（マグネシウム）のうち少なくとも 1 つを含む金属である。なお、終端金属 13 は、2 種以上のアルカリ金属の組み合わせであってもよく、アルカリ金属と Mg の組み合わせであってもよく、2 種以上のアルカリ金属と Mg の組み合わせであってもよい。

[0026] ここで、ダイヤモンド膜 11 の表面に酸素を介してアルカリ金属および Mg のうち少なくとも 1 つの金属で終端することについての効果を、酸素で終端した場合と、アルカリ金属、例えば Cs で終端した場合とを比較して図 2 を参照して説明する。

[0027] 図 2（a）は電子放出材料を構成するダイヤモンド膜 11 の表面を酸素終端した場合、図 2（b）は電子放出材料を構成するダイヤモンド膜 11 の表面に酸素を介して Cs で終端した場合のエネルギーバンド図である。

[0028] まず、電子放出材料を構成するダイヤモンド膜 11 の表面を酸素で終端した場合、図 2（a）に示されるように、正の電子親和力により真空準位が伝導帯よりも高くなる（ $\Delta E > 0$ ）。このため、伝導帯にある電子を真空に放出するにはエネルギーが必要となり、この状態では、真空準位とフェルミ準位との差である仕事関数が高くなる。すなわち、この状態の電子放出材料は、電子を放出させるために要するエネルギーが高く、電子放出の効率が悪い。一方、図 2（b）に示されるように、電子放出材料を構成するダイヤモンド膜 11 の表面に酸素を介して例えば Cs で終端した場合、NEA により、真空準位が伝導帯よりも低くなる（ $\Delta E < 0$ ）。このため、伝導帯にある電子をエネルギー = 0 で真空に放出させることができ、この状態の電子放出材料は、その仕事関数が低い。言い換えれば、仕事関数が低くなるように調整

することで、高効率な電子放出が実現できる。

[0029] このように、電子放出材料 10 を構成するダイヤモンド膜 11 の表面の終端構造によって、電子親和力の極性を変えることができる。そして、ダイヤモンド膜 11 の表面に酸素を介してアルカリ金属および Mg のうち少なくとも 1 つを含む金属で終端したものを、終端構造とすると、極めて安定な NEA を得ることができ、高効率な熱電子放出を長時間において実現することが可能となる。

[0030] ここで、本発明者らは、ダイヤモンド膜表面の低仕事関数化と高温安定性との両立の観点から終端金属 13 についての鋭意検討を行った。その結果、終端金属 13 をアルカリ金属とした場合においては、Li、Na、K、Rb、Cs とその原子量が多くなるにつれて、ダイヤモンド膜 11 の仕事関数が低くなる傾向があり、Na、K、Rb、Cs を選択することで Li に比べて電子放出の効率が上がることを見出した。その一方で、終端金属 13 をアルカリ金属とした場合においては、Li、Na、K、Rb、Cs とその原子番号が多くなるにつれて、高温時においてアルカリ金属がダイヤモンド膜 11 から離脱しやすくなる傾向があることを見出した。つまり、低仕事関数化と高温安定性がトレードオフの関係となっており、駆動温度に合わせて終端金属 13 を適宜選択することで低仕事関数化でき、電子放出の効率に優れた電子放出材料 10 とすることができる。

[0031] 次に、本開示の電子放出材料の製造方法の一例について説明する。

[0032] ダイヤモンド膜 11 については、例えばマイクロ波 CVD (chemical vapor deposition の略) 法により、例えば窒素をドーピングした N 型ダイヤモンド膜として形成される。この際、反応ガスとして例えば CH_4 を H_2 で希釈した混合ガスを用い、ドーパントとしては例えば N_2 ガスを用いる。そして、これらのガス流量を調整することで窒素のドーピング量を調整する。

[0033] 具体的には、例えば Mo や Si などの基板 1 にダイヤモンド膜 11 を形成する場合、マイクロ波 CVD の真空チャンバー内に基板 1 をセットする。そ

して、真空チャンバーを減圧して、基板 1 を例えば $600 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ の範囲内で加熱する。その後、真空チャンバー内に、 CH_4 を H_2 で希釈した混合ガス (CH_4 濃度: $0.05 \sim 5\%$) と N_2 ガスを導入する。この際、 N_2 ガスと混合ガスとの混合の割合を、混合ガス中の CH_4 の炭素を 1 とした場合において N_2 の窒素が例えば $1 \sim 200$ となるように調整する。また、この際の成膜条件は、例えば、反応圧力が $40 \sim 150 \text{ Torr}$ の範囲内で調整され、マイクロ波電源の投入電力が $500 \sim 1500 \text{ W}$ の範囲内で調整される。そして、これらの混合ガスをマイクロ波で反応させながら例えば 100 nm の厚みのダイヤモンド膜 11 を成膜する。これにより、窒素が高濃度でドーピングされた N 型ダイヤモンドの薄膜が得られる。なお、燐をドーピングした N 型ダイヤモンドの薄膜でダイヤモンド膜 11 を形成する場合、上記の N_2 ガスを PH_3 ガスに置き換えることで燐を高濃度でドーピングした N 型ダイヤモンドの薄膜とすることができる。

[0034] なお、ダイヤモンド膜 11 は、熱電放出に対する膜厚依存性が確認されなかったことから特にその膜厚の上限はないが、少なくとも 100 nm 以上の膜厚であって基板の表面全面に偏り無く同じ厚みで形成されているのが好ましい。この理由は、 100 nm 未満の膜厚とされたダイヤモンド膜に膜として形成されない欠陥部位が生じ、エミッタ電極 3 として使用する場合に電子放出の効率が低下するおそれがあるためである。一方で、ダイヤモンド膜 11 は、その膜厚を必要以上に増加させる理由はなく、むしろ製造コストの増加につながるため、欠陥部位が生じない程度の膜厚であれば十分である。

[0035] 次に、例えば紫外線で酸素を分解して発生させたオゾンを用いてダイヤモンド膜 11 の表面の酸化処理を行い、ダイヤモンド膜 11 の表面を酸素で終端する。続けて、酸素で終端されたダイヤモンド膜 11 に、アルカリ金属、例えば Cs の真空蒸着を行い、酸素を介して Cs で終端された電子放出材料 10 を得る。

[0036] なお、終端金属 13 を複数の金属で構成する場合には、複数の蒸着源からアルカリ金属等を共蒸着することで、ダイヤモンド膜 11 の表面に複数の金

属を終端させることができる。

[0037] このような製造方法により、低仕事関数化をしつつ、高温安定性に優れた電子放出材料 10 を製造できる。

[0038] (第 2 実施形態)

次に、第 2 実施形態の電子放出材料 10 について、図 3 を参照して説明する。図 3 では、図 1 と同様に基板 1 に本実施形態の電子放出材料 10 を電極として形成した例を示しており、M1 については後述する第 1 金属層 14、M2 については後述する第 2 金属層 15 を示している。本実施形態の電子放出材料 10 は、ダイヤモンド膜 11 と、ダイヤモンド膜 11 に結合する結合酸素 12 と、結合酸素 12 を介してダイヤモンド膜 11 と結合する第 1 金属層 14 と、該第 1 金属層 14 の上に積層された第 2 金属層 15 とにより構成されている。また、第 1 金属層 14 と第 2 金属層 15 は、互いに異なる後述する金属により構成されている。つまり、本実施形態の電子放出材料 10 は、ダイヤモンド膜 11 と結合酸素 12 を介して第 1 金属層 14 が結合しているだけでなく、それに加えて、第 2 金属層 15 を第 1 金属層 14 の上に積層した構成である点が上記第 1 実施形態と相違する。また、上記第 1 実施形態の電子放出材料 10 の終端金属 13 となりうる金属については、Na、K、Rb、Cs、Mg であったが、本実施形態の第 1 金属層 14 および第 2 金属層 15 については、これらに加えて Li を含む点も上記第 1 実施形態と相違する。本実施形態については、これらの相違点について主に説明する。

[0039] ここで、第 1 金属層 14 と第 2 金属層 15 に用いる金属についての制限はないが、第 1 金属層 14 については Li、Na、Mg などの高温安定性が高い金属を用い、第 2 金属層 15 については Rb、Cs などのより低仕事関数化できる金属を用いることが好ましい。本発明者らが鋭意検討した結果、より低仕事関数化できる Rb や Cs を終端金属とした第 1 実施形態の電子放出材料 10 に比べ、低仕事関数化しつつも高温安定性を向上できることを見出したからである。

[0040] 具体的には、例えばダイヤモンド膜 11 に結合酸素 12 を介して第 1 金属

層 1 4 として L i が結合され、この第 1 金属層 1 4 の上に第 2 金属層 1 5 として C s が積層された構造とされた場合を例に説明する。第 1 金属層 1 4 に L i を用いる場合には、低仕事関数化についてはまだ十分ではないが、高温安定性に優れる。さらに第 1 金属層 1 4 である L i の上に C s を第 2 金属層 1 5 として積層して終端することにより、表面をさらに低仕事関数化することができる。また、アルカリ金属の L i の上に、同じアルカリ金属の C s を積層することで、安定した仕事関数が得られる。つまり、同じ C s であっても、第 1 実施形態のように終端金属 1 3 とした場合よりも、本実施形態の第 2 金属層 1 5 とした場合のほうが、高温駆動時におけるダイヤモンド膜 1 1 の表面からの離脱が起きにくくなる。このようにして、本実施形態の電子放出材料 1 0 は、第 1 実施形態の電子放出材料 1 0 に比べて、低仕事関数化しつつ、より高温安定性を備える。

[0041] また、第 1 金属層 1 4 については、2 種以上のアルカリ金属の組み合わせであってもよく、アルカリ金属と M g の組み合わせであってもよく、M g と 2 種以上のアルカリ金属との組み合わせであってもよい。さらに、第 2 金属層 1 5 についても、第 1 金属層 1 4 と同様である。

[0042] なお、本実施形態の電子放出材料 1 0 については、第 1 実施形態の電子放出材料 1 0 を製造後に続けて第 2 金属層 1 5 を例えば蒸着などにより成膜することで製造される。

[0043] このような製造方法により、低仕事関数化をしつつ、高温安定性に優れた電子放出材料 1 0 を製造できる。

[0044] (第 3 実施形態)

次に、電子放出材料 1 0 を用いた第 3 実施形態の素子について、例えば熱電子発電素子とされた例について図 4 を参照して説明する。図 4 に示すように、本実施形態の熱電子発電素子 2 0 は、互いに対向するように配置された 2 つの基板 1、2 と、互いに離された状態で 2 つの基板 1、2 の間に配置され、該 2 つの基板にそれぞれ積層されたエミッタ電極 3 およびコレクタ電極 4 と、を備えている。

- [0045] 次に、電子放出材料 10 を熱電子発電素子 20 に適用する場合の具体的な構成例について説明する。
- [0046] 熱電子発電素子 20 の場合、基板 1 は、例えばモリブデン等で構成された導電性基板とされる。基板 2 は、例えば Al_2O_3 等で構成された絶縁基板とされる。ここで、絶縁基板とは、酸化物、窒化物、セラミック、高抵抗の半導体材料等の高抵抗材料で構成された基板をいう。
- [0047] 基板 1 は、図 4 に示すように、基板 1 にはエミッタ電極 3 が積層されている。エミッタ電極 3 は、熱をかけることにより電子を放出するカソード電極であり、ダイヤモンド半導体である電子放出材料 10 で構成されている。
- [0048] 基板 2 は、図 4 に示すように、基板 2 にはコレクタ電極 4 が積層されている。コレクタ電極 4 は、電極エミッタ 3 から放出された電子を捕獲するアノード電極であり、金属や低抵抗の半導体材料等の導電材料で構成されている。本実施形態では、コレクタ電極 4 は、モリブデンで構成されている。
- [0049] エミッタ電極 3 およびコレクタ電極 4 については、真空環境下において、図 4 に示されるように、互いに電極が向かい合うように一定間隔離間して対向配置されている。これらの電極間の間隔は、熱電子発電に適した間隔、例えば $5 \sim 50 \mu m$ とされている。この間隔は、エミッタ電極 3 とコレクタ電極 4 とを空間を空けて離れた配置にすることによって保たれるようにしてもよいが、これらの両電極間にスペーサーを介することにより保たれていてもよい。スペーサーを介する場合には、例えばこの間隔と対応する膜厚の図示しない絶縁体などをエミッタ電極 3 とコレクタ電極 4 もしくは基板 2 との間または基板 1 とコレクタ電極 4 もしくは基板 2 との間に挟み込む。このようにスペーサーを介して固定することで、より確実に間隔が保たれるようにすることができる。なお、スペーサーを用いる場合には、本実施形態の熱電子発電素子 20 は、エミッタ電極 3 とコレクタ電極 4 とが電氣的に絶縁される構造となっていればよい。
- [0050] ここで、熱電子発電素子 20 の作動原理について説明する。図 2 (b) で説明したように、熱電子発電素子 20 は、電極表面から熱電子が放出される

現象を利用して、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する。具体的には、外部の熱源から熱がエミッタ電極3に加わると、電子がエミッタ電極3であるダイヤモンド半導体の不純物準位から伝導帯に励起される。図2（b）に示されるように、ダイヤモンド半導体の伝導帯がNEAによって真空準位よりエネルギー準位が高くなっているため、伝導帯に励起された熱電子は、障壁なく真空中へ飛び出す。このように、高温になったエミッタ電極3の表面から熱電子が放出され、コレクタ電極4に到達する。このようにして、コレクタ電極4に到達した熱電子が負荷5を介してエミッタ電極3に戻る際に起電力を生じるため、熱電子発電素子20は、負荷5に対して電力を供給することができる。

[0051] このように、本実施形態では、高温であっても仕事関数を低く維持する電子放出材料10をエミッタ電極3として用いていることから、高温であっても熱電子の放出量の低下が抑制され、発電の効率や出力の高い熱電子発電素子20となる。

実施例

[0052] 次に、第1、第2、第3実施形態にて示した電子放出材料10を用いた場合の効果を、次の各実施例1～5、比較例1～4および表1を参照して、より具体的に述べることとする。表1では、基板1にMoを用い、基板1に構成別の電子放出材料を熱電子放出素子のエミッタ電極3として形成し、所定の電極温度における熱電子電流を測定した結果を示している。

[0053] なお、表1における「終端原子」とは、ダイヤモンド膜11の表面を終端する原子である。また、表1の「電極温度（℃）」とは、熱電子電流を測定した際の基板の電極温度である。さらに、表1の「熱電子電流（A/cm²）」とは、真空蒸着機の真空チャンバー内に一对の電極基板を対向して配置し、真空下においてダイヤモンド膜11を形成した一方のMo基板を加熱し、当該温度における当該電極間の電流の測定値である。加えて、表1の実施例5における終端原子の欄における「Rb+Cs」とは、第1金属層14としてRb、第2金属層15としてCsを成膜した積層状態を意味する。また、

表 1 の比較例 1 の終端原子の欄における「O」とは、ダイヤモンド膜 11 の表面に結合酸素 12 を形成しただけの状態であることを意味する。さらに、表 1 の比較例 4 の終端原子の欄における「H」とは、ダイヤモンド膜 11 の表面を水素終端した状態であることを意味する。また、表 1 の熱電子電流の欄における「測定不可」とは、測定限界値である $1.0 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 未満であることを意味する。

[0054] [表1]

	終端原子	熱電子電流 (A/cm^2)	電極温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例 1	Na	7.1×10^{-8}	500
実施例 2	K	2.3×10^{-6}	500
実施例 3	Rb	3.6×10^{-4}	500
実施例 4	Cs	4.0×10^{-3}	500
実施例 5	Rb + Cs	2.7×10^{-3}	500
比較例 1	O	測定不可	室温 ~ 730
比較例 2	Li	測定不可	500
比較例 3	Li	5.7×10^{-7}	730
比較例 4	H	2.2×10^{-7}	500

[0055] (実施例 1)

実施例 1 の電子放出材料は、Mo からなる基板 1 上に形成され、ダイヤモンド膜 11 と、ダイヤモンド膜 11 の表面に結合した結合酸素 12 と、結合酸素 12 を終端する終端金属 13 として用いられた Na とにより構成されている。具体的には、ダイヤモンド膜 11 を形成して、ダイヤモンド膜 11 の表面にオゾン酸化処理により結合酸素 12 を設けた上で、基板を 500°C に加熱し Na を供給することにより該結合酸素 12 に対して Na を供給して終端することで作製した。そして、実施例 1 の電子放出材料を形成した基板と対向する電極に電圧を印加し、これらの電極間に流れる熱電子電流を測定した。その結果、電極温度 500°C における熱電子電流は、 $7.1 \times 10^{-8} \text{ A}$

／ cm^2 であった。

[0056] また、実施例 1 の電子放出材料を用いた場合、後述する比較例 4 のダイヤモンド膜 11 の表面を水素終端したものと同程度の熱電子電流が流れた。このことから、実施例 1 の電子放出材料は、水素終端した場合と同程度に低仕事関数化できていることが確認された。また、 500°C の高温においても安定して電子放出すること、すなわち低仕事関数化を維持できることが確認された。

[0057] なお、ダイヤモンド膜 11 の表面をマイクロ波プラズマによる酸化処理によって作製したものであっても、同等の測定結果を得られた。

[0058] (実施例 2)

実施例 2 の電子放出材料は、実施例 1 と同様の手順により K を供給した結果、結合酸素 12 を介してダイヤモンド膜 11 の表面が K で終端されたものである。そして、実施例 2 の電子放出材料を形成した基板を 500°C で加熱し、その際に前述の一对の電極間に流れる熱電子電流を測定した。その結果、電極温度 500°C における熱電子電流は、 $2.3 \times 10^{-6} \text{ A} / \text{cm}^2$ であった。

[0059] これにより、実施例 2 の電子放出材料を用いた場合、実施例 1 を超える熱電子電流が流れ、Na 終端の場合に比べてさらに低仕事関数化できることが確認された。また、実施例 1 と同様に低仕事関数化と高温安定性を両立できることが確認された。

[0060] (実施例 3)

実施例 3 の電子放出材料は、実施例 1 と同様の手順により Rb を供給した結果、ダイヤモンド膜 11 の表面が結合酸素 12 を介して Rb で終端されたものである。そして、実施例 3 の電子放出材料を形成した基板を 500°C で加熱し、その際に前述の一对の電極間に流れる熱電子電流を測定した。その結果、電極温度 500°C における熱電子電流は、 $3.6 \times 10^{-4} \text{ A} / \text{cm}^2$ であった。

[0061] これにより、実施例 3 の電子放出材料を用いた場合、実施例 2 をさらに超

える熱電子電流が流れ、K 終端の場合に比べてさらに低仕事関数化できることが確認された。また、実施例 1 と同様に低仕事関数化と高温安定性を両立できることが確認された。

[0062] (実施例 4)

実施例 4 の電子放出材料は、実施例 1 と同様の手順により Cs を供給した結果、ダイヤモンド膜 11 の表面が結合酸素 12 を介して Cs で終端されたものである。そして、実施例 4 の電子放出材料を形成した基板を 500℃で加熱し、常に Cs を供給してその際に前述の一对の電極間に流れる熱電子電流を測定した。その結果、電極温度 500℃における熱電子電流は、 $4.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ であった。

[0063] これにより、実施例 4 の電子放出材料を用いた場合、実施例 3 をさらに超える熱電子電流が流れ、Rb 終端の場合に比べてさらに低仕事関数化できることが確認された。また、実施例 1 と同様に低仕事関数化と高温安定性を両立できることが確認された。

[0064] (実施例 5)

実施例 5 の電子放出材料は、実施例 3 と同様の手順により Rb を供給してダイヤモンド膜 11 の表面に結合酸素 12 を介して Rb を結合させ、さらに Cs を供給し当該 Rb の上に Cs を積層して終端して得られたものである。そして、実施例 5 の電子放出材料を形成した基板を 500℃で加熱し、常に Cs を供給しその際に前述の一对の電極間に流れる熱電子電流を測定した。その結果、電極温度 500℃における熱電子電流は、 $2.7 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ であった。

[0065] これにより、実施例 5 の電子放出材料を用いた場合、実施例 3 を超える熱電子電流が流れ、Rb で終端した場合に比べてさらに低仕事関数化できることが確認された。また、実施例 1 と同様に低仕事関数化と高温安定性を両立できることが確認された。

[0066] (比較例 1)

比較例 1 の電子放出材料は、実施例 1 とは異なり、アルカリ金属等の蒸着

を行わなかった結果、ダイヤモンド膜 11 の表面が酸素で終端されたものである。そして、実施例 1 の電子放出材料を形成した基板を 500℃で加熱し、その際に前述の一对の電極間に流れる熱電子電流を測定した。その結果、電極温度 500℃における熱電子電流は、測定限界の $1.0 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 未満であった。さらに電極温度を 730℃にまで上げた場合であっても、730℃における熱電子電流を測定することができなかった。

[0067] このことから、ダイヤモンド膜 11 の表面を酸素で終端した電子放出材料を用いた場合、図 2 (a) での説明のように当該電子放出材料では NEA が起きておらず、仕事関数が大きいために、熱電子電流が流れなかったと考えられる。

[0068] (比較例 2、3)

比較例 2、3 の電子放出材料は、実施例 1 と同様の手順により Li を蒸着してダイヤモンド膜 11 の表面に結合酸素 12 を介して Li で終端されたものである。比較例 2 と比較例 3 との違いは、電極温度である。まず、比較例 2 については、電子放出材料を形成した基板を 500℃で加熱し、その際に前述の一对の電極間に流れる熱電子電流を測定した。その結果、電極温度 500℃における熱電子電流は、測定限界の $1.0 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 未満であった。比較例 3 ではさらに電極温度を上げて 730℃にしたところ、電極温度 730℃における熱電子電流は、 $5.7 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ であった。

[0069] 比較例 2 および比較例 3 の構成の電子放出材料を用いた場合、電極温度が 500℃においては測定できるほどの熱電子電流が流れず、熱電子電流を測定するためには電極温度を 730℃にまで上げる必要があった。このことから、Li で終端した電子放出材料については、酸素終端した場合に比べると低仕事関数化できているものの、電極温度を実施例 1～5 に比べて高温にしなければ同等の熱電子電流が流れないため、低仕事関数化が十分でないと考えられる。

[0070] (比較例 4)

比較例 4 の電子放出材料は、比較例 1 と同様の手順により作製され、アル

カリ金属を蒸着せず、ダイヤモンド膜 11 の表面が水素で終端されたものである。比較例 4 の電子放出材料を形成した基板を 500℃で加熱し、その際に前述の一对の電極間に流れる熱電子電流を測定した。その結果、電極温度 500℃における熱電子電流は、 $2.2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ であった。

[0071] このことから、水素終端した電子放出材料を用いた場合、実施例 1～5 の場合に比べると熱電子電流が同等以下であるため、比較例 1 の電子放出材料よりも低仕事関数化できているものの、低仕事関数化が十分でないと考えられる。

[0072] これにより、第 1 実施形態、第 2 実施形態および第 3 実施形態で説明したように、ダイヤモンド膜 11 に結合酸素 12 を介してアルカリ金属で終端した電子放出材料 10 は、低仕事関数化しつつ、高温安定性に優れることが確認された。

[0073] なお、表 1 には表していないが、実施例 1 ないし 5 の電子放出材料 10 において、アルカリ金属の蒸着量をさらに上げたところ、熱電子電流が増加する現象が確認された。この結果は、ダイヤモンド膜 11 の表面積に対して終端金属 13 が覆う面積の割合、すなわち被覆率が十分に最適な状態ではないことを示していると考えられる。つまり、表 1 における終端金属 13 については、ダイヤモンド膜 11 の表面の被覆率を上げることで電子放出を行う部位が増え、熱電子電流の増加に繋がったと考えられる。このことは、ダイヤモンド膜 11 の表面を終端金属 13 で 100%被覆しなくても高温安定性を確保しつつ、低仕事関数化した電子放出材料 10 となり、被覆率を適正化することにより電子放出材料 10 の電子放出特性をさらに向上できることを示唆している。

[0074] (他の実施形態)

なお、本開示は、上記した実施形態に限定されるものではなく、適宜変更が可能である。

[0075] 例えば、電子放出素子については、熱電子発電素子を例として挙げたが、他にも光励起電子放出素子、光励起熱電子発電素子などが挙げられ、電子放

出材料 10 をこれらの素子におけるエミッタ電極 3 として適用することができる。電子放出材料 10 は、高温駆動時においても仕事関数を低く維持することができるため、光励起電子放出素子や光励起熱電子発電素子などのエミッタ電極 3 として適用することにより、電子放出効率や発電効率の高い素子とすることができる。この場合の光励起電子放出素子などの構成については、公知の素子の構成をとることができる。

[0076] また、ダイヤモンド膜 11 は、上記の成膜方法に限られず、例えば CVD 法やスパッタ法にて行われ、RF プラズマ CVD、DC プラズマ CVD、RF プラズマスパッタ、DC プラズマスパッタ等により形成されてもよい。また、ダイヤモンド膜 11 の薄膜を構成する N 型ダイヤモンドは、単結晶と多結晶のいずれであっても構わない。例えば、高圧合成によって生成したダイヤモンド基板を用いる場合、その上にダイヤモンド膜 11 を例えば CVD 法にて形成すると単結晶となる。

[0077] ダイヤモンド膜 11 の酸化処理方法として、上記第 1 実施形態では、オゾン処理を挙げたが、ダイヤモンド膜 11 の表面を酸化できればよく、酸素プラズマ処理、酸素ラジカル処理、熱混酸処理などであってもよく、他の方法であってもよい。

[0078] 酸素プラズマ処理として、例えば真空プラズマによる方法について説明する。減圧下の容器中において酸素または酸素混合ガスをプラズマ化し、ダイヤモンド膜 11 に照射することで、ダイヤモンド膜 11 の表面を酸素で終端する。具体的には、アルゴンと酸素の混合ガス圧を 30 Pa とした処理室内に、マイクロ波電力 300 W を導入することでこれらのガスをプラズマ化し、処理室内に置いたダイヤモンド膜 11 を成膜した基板を処理する。ダイヤモンド膜基板とプラズマ生成部の間には、荷電粒子と中性粒子を分離するための電極が設置されており、電氣的に中性な分子、原子あるいはラジカルを電極に設けられた複数の開口部を通して基板表面へ輸送できる。これに対し、プラズマ中のイオンは基板側にはほとんど拡散しない。

[0079] 酸素プラズマ処理後のダイヤモンド膜表面の原子組成を XPS により測定

した結果、酸素比率は約 7 %であった。なお、プラズマ処理は、上記の方法および処理条件に限られず、例えば、RF プラズマ、DC プラズマ等であってもよい。

[0080] また、酸素ラジカル処理として、例えば大気圧プラズマによる方法について説明する。誘電体管内のガスを誘電体バリア放電により電離し、大気圧下において誘電体管から噴出するプラズマジェットをダイヤモンド膜 11 に照射し、ダイヤモンド膜 11 の表面を酸素で終端する。具体的には、内径 4 mm の石英管に He ガスを流し、石英管の外側に巻き付け密着させた銅電極に 5 ~ 10 kV を印加しプラズマを生成する。放電部で生成された He イオンおよび準安定状態の He 原子が大気中の酸素と反応することで生成される酸素ラジカルにより、膜表面が酸素で終端される。

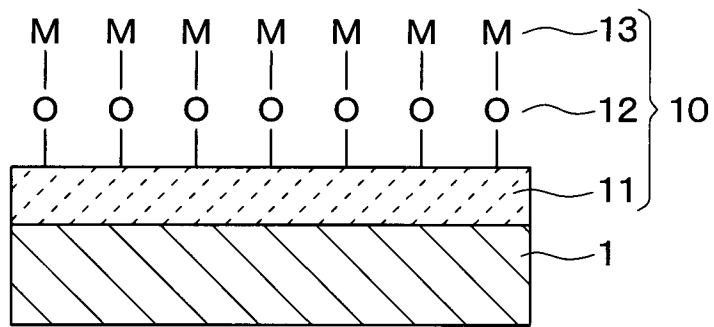
[0081] 石英管先端から下流 20 mm の位置で処理したダイヤモンド膜表面の原子組成を XPS により測定した結果、酸素比率は約 25 %であった。なお、プラズマ化するガスについては、He に限られず、アルゴンなどの不活性ガスや、酸素または大気、それらの混合ガスを用いてもよい。

請求の範囲

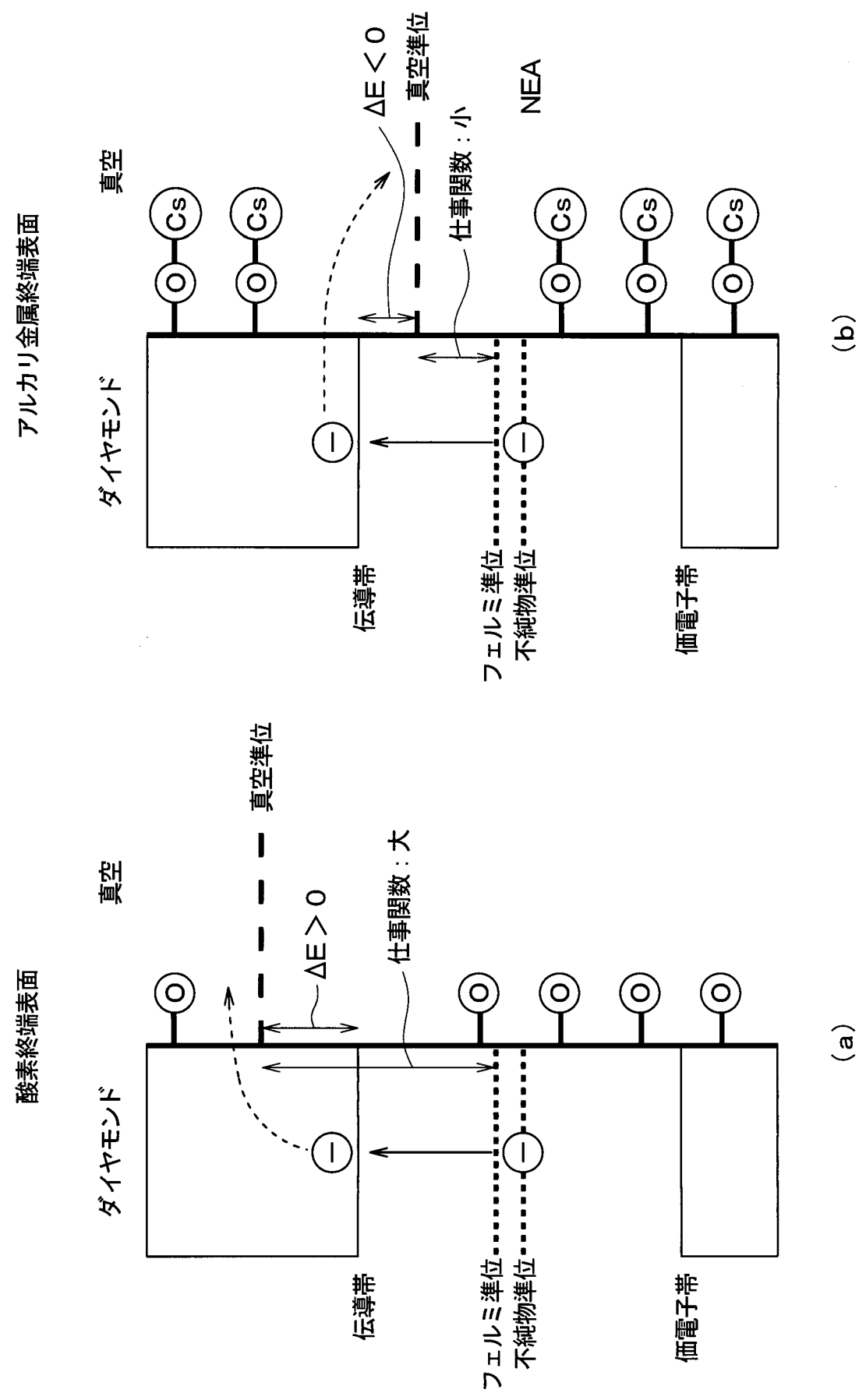
- [請求項1] ダイヤモンド膜（11）と、
前記ダイヤモンド膜の表面に結合する酸素（12）と、
前記酸素を介して前記ダイヤモンド膜に結合する終端金属（13）
と、を含む電子放出材料であって、
前記ダイヤモンド膜は、不純物をドーピングしたN型ダイヤモンド半導体であり、
前記終端金属は、Na、K、Rb、Cs、Mgのうち少なくとも1つを含む電子放出材料。
- [請求項2] 前記終端金属は、Na、K、Rb、Cs、Mgのうち少なくとも2つを含む請求項1に記載の電子放出材料。
- [請求項3] ダイヤモンド膜（11）と、
前記ダイヤモンド膜の表面に結合する酸素（12）と、
前記酸素を介して前記ダイヤモンド膜に結合する結合する第1金属層（14）と、
前記第1金属層の上に積層された第2金属層（15）と、を含む電子放出材料であって、
前記ダイヤモンド膜は、不純物をドーピングしたN型ダイヤモンド半導体であり、
前記第1金属層は、Li、Na、K、Rb、Cs、Mgのうち少なくとも1つを含み、
前記第2金属層は、Li、Na、K、Rb、Cs、Mgのうち前記第1金属層とは異なる金属を少なくとも1つを含む電子放出材料。
- [請求項4] 互いに対向するように配置されたエミッタ電極（3）とコレクタ電極（4）からなる一対の電極を備え、
前記エミッタ電極は、電子放出を行う電極であって、請求項1ないし3のいずれか1つに記載の電子放出材料で構成される電子放出素子。

- [請求項5] 前記電子放出素子は、前記一对の電極間を移動する熱電子を利用する熱電子発電素子である請求項4に記載の電子放出素子。
- [請求項6] 前記電子放出素子は、前記エミッタ電極から光励起により放出される電子を利用する光励起電子放出素子である請求項4に記載の電子放出素子。
- [請求項7] 前記電子放出素子は、前記一对の電極間を移動する熱電子を利用する光励起熱電子発電素子である請求項4に記載の電子放出素子。

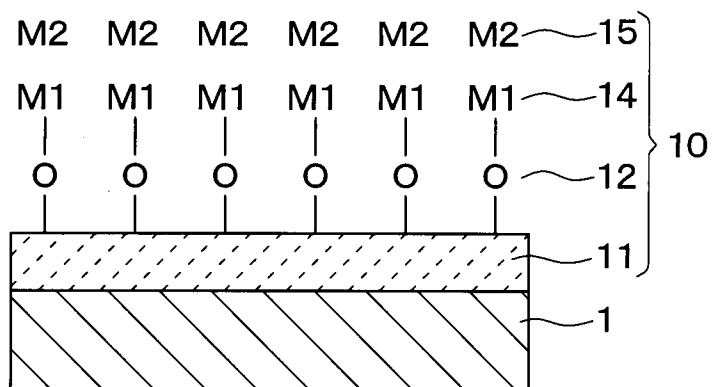
[図1]



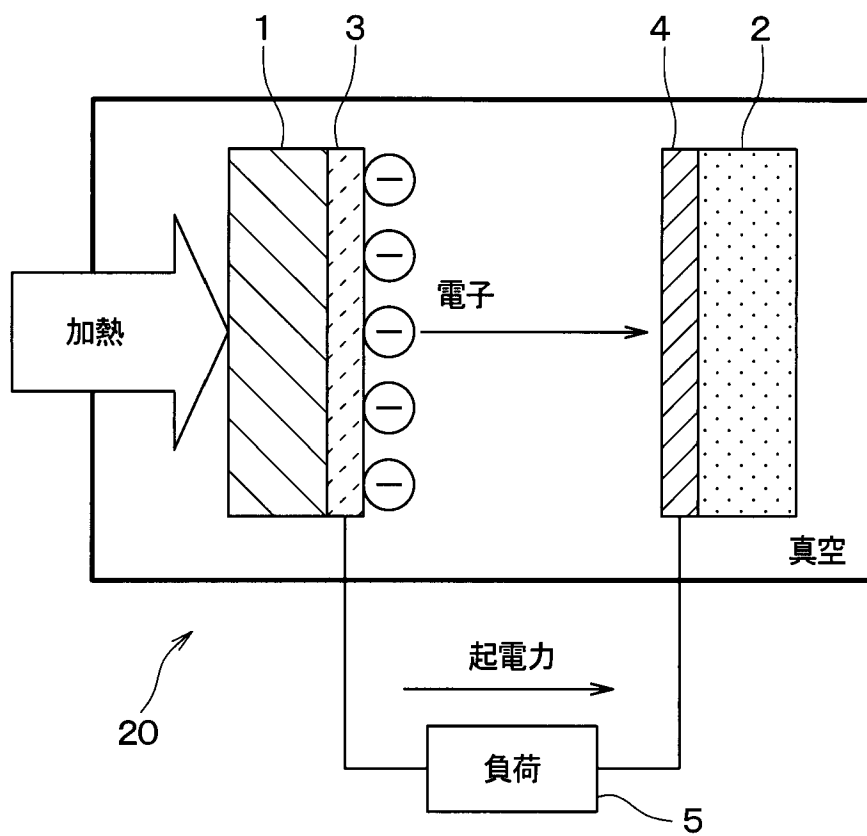
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/023982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J1/14(2006.01)i, H01J1/34(2006.01)i, H01J45/00(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)

H01J1/14, H01J1/34, H01J45/00, H01L37/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	US 5463271 A (SILICON VIDEO CORP.), 31 October 1995 (31.10.1995), fig. 1; column 1, lines 12 to 15; column 4, line 9 to column 5, line 62 & AU 7320294 A	1-2 3-7
Y	JP 2005-228935 A (Nagoya Institute of Technology), 25 August 2005 (25.08.2005), paragraphs [0012], [0016] to [0017] (Family: none)	3
Y	JP 2012-248369 A (Denso Corp.), 13 December 2012 (13.12.2012), fig. 1; paragraphs [0019], [0024] to [0025] (Family: none)	4-7

☒ 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
29 August 2017 (29.08.17)

Date of mailing of the international search report
12 September 2017 (12.09.17)

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/JP2017/023982

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 2015-27207 A (National University Corporation Shizuoka University), 05 February 2015 (05.02.2015), paragraphs [0007] to [0008] (Family: none)	6-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01J1/14(2006.01)i, H01J1/34(2006.01)i, H01J45/00(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. H01J1/14, H01J1/34, H01J45/00, H01L37/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	US 5463271 A (SILICON VIDEO CORP.) 1995.10.31,	1-2
Y	図1, 1欄12-15行, 4欄9行-5欄62行 & AU 7320294 A	3-7
Y	JP 2005-228935 A (国立大学法人 名古屋工業大学) 2005.08.25, [0012], [0016] - [0017] (ファミリーなし)	3
Y	JP 2012-248369 A (株式会社デンソー) 2012.12.13, 図1, [0019], [0024] - [0025] (ファミリーなし)	4-7

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

「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

29.08.2017

国際調査報告の発送日

12.09.2017

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)

右▲高▼ 孝幸

2G

9808

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

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 2015-27207 A (国立大学法人静岡大学) 2015. 02. 05, [0007] - [0008] (ファミリーなし)	6-7