

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/043586

発行日 平成30年6月28日 (2018.6.28)

(43) 国際公開日 平成29年3月16日 (2017.3.16)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO1G 29/00	(2006.01)	CO1G	29/00	4G048
CO1B 19/00	(2006.01)	CO1B	19/00	M

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

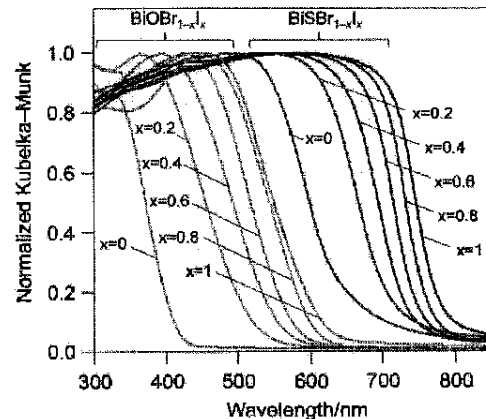
出願番号	特願2017-538507 (P2017-538507)	(71) 出願人	504132272 国立大学法人京都大学 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(21) 国際出願番号	PCT/JP2016/076477	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(22) 国際出願日	平成28年9月8日 (2016.9.8)	(72) 発明者	阿部 竜 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内
(31) 優先権主張番号	特願2015-177080 (P2015-177080)	(72) 発明者	東 正信 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内
(32) 優先日	平成27年9月8日 (2015.9.8)	(72) 発明者	国奥 広伸 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属オキシハライドを原料とした金属サルファハライド及び/又は金属セレンハライドの合成方法、並びに、それを利用した半導体部材の製造方法

(57) 【要約】

2種類以上のハロゲンを含む場合(例えば、BiSA A'及び/又はBiSeAA') ;ここでA, A'はハロゲン元素を示す)でもハロゲン組成を容易に制御でき、しかも簡便且つ穏やかな合成条件で合成可能な金属サルファハライド及び/又は金属セレンハライドの合成方法として、金属オキシハライドを硫化水素及び/又はセレン化水素と接触させることを特徴とする、金属サルファハライド及び/又は金属セレンハライドの合成方法を提供する。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

金属オキシハライドを硫化水素及び／又はセレン化水素と接触させることを特徴とする、金属サルファハライド及び／又は金属セレンハライドの合成方法。

**【請求項 2】**

100～600 の温度条件で前記金属オキシハライドを前記硫化水素及び／又は前記セレン化水素と接触させる、請求項 1 に記載の合成方法。

**【請求項 3】**

前記金属オキシハライドは、層状構造を有する、請求項 1 又は 2 に記載の合成方法。

**【請求項 4】**

前記金属オキシハライドに含まれる金属は、Bi, Sb 及び In からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項 1～3 のいずれかに記載の合成方法。

**【請求項 5】**

前記金属オキシハライドに含まれるハロゲン元素は、Cl, Br 及び I からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項 1～4 のいずれかに記載の合成方法。

**【請求項 6】**

基材上に金属オキシハライドを含有する被膜を形成後、前記被膜を硫化水素及び／又はセレン化水素と接触させることにより金属サルファハライド及び／又は金属セレンハライドを合成することを特徴とする、半導体部材の製造方法。

**【請求項 7】**

前記被膜の形成方法は、前記金属オキシハライドを含有するスラリーを前記基材上に塗布する工程を有する、請求項 6 に記載の半導体部材の製造方法。

**【請求項 8】**

前記被膜の形成方法は、前記金属オキシハライドを電気泳動により前記基材上に被覆する工程を有する、請求項 6 に記載の半導体部材の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、金属オキシハライドを原料とした金属サルファハライド及び／又は金属セレンハライドの合成方法、並びに、それを利用した半導体部材の製造方法に関する。

**【0002】**

上記金属サルファハライド及び金属セレンハライドは、例えば、太陽光エネルギーを利用して水を光分解することにより水素を得る光触媒、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電極（光電変換材料、太陽電池）等の用途に有用である。

**【背景技術】****【0003】**

再生可能エネルギーである太陽光エネルギーと資源豊富な水とを利用して安価で且つ高性能な光エネルギー変換システムを構築することは、省エネルギー、環境保全等の観点から特に重要な課題となっている。例えば、太陽光エネルギーを用いて水を分解して水素を得る技術は、水素燃料電池の早期実用化のために是非必要な技術であり、これに適した半導体光触媒の開発が世界中で活発に進められている。

**【0004】**

また、太陽エネルギーを直接電気エネルギーに変換する太陽電池の開発では、従来のシリコン系太陽電池に加えて近年では色素増感型太陽電池、各種化合物系太陽電池等の開発が活発に進められている。最近ではペロブスカイト系太陽電池の研究開発が過熱化している。特に鉛系ペロブスカイト系太陽電池は、約 800 nm までの太陽光を吸収し、太陽光エネルギー変換効率が 10% を超えることが報告されており、しかも簡単な手法で得られるため次世代の太陽電池として期待されている。しかしながら、鉛を含むことや水分に簡単に溶解するなどの点で実用化への課題は未だ大きい。

**【0005】**

10

20

30

40

50

太陽電池及び光触媒では、各種の半導体材料を用いて光エネルギーを電気エネルギー又は化学エネルギーに変換しているが、その高効率化及び応用範囲拡大のためには、半導体のバンド構造を自在に制御し、利用可能な光の波長をできるだけ長波長化するとともに、内在する化学反応とのポテンシャルのマッチングを図ることが必須である。そして、特に高価な装置などを用いずに穏和な条件でこれを実現することが望まれている。

【0006】

上記に関連し、例えば、金属カチオンと酸素アニオンとハロゲンアニオンとからなる金属オキシハライド ( $M_x M'_{1-x} O_y A_z A'_{1-z}$  : ここで、 $M, M'$  は金属カチオンを示し、 $A, A'$  はハロゲンアニオンを示す。  $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$  を示す。) ではそのハロゲン組成を連続的に変化させることにより、バンド構造及びポテンシャルを比較的自由に制御することが可能であり、これらは光触媒及び太陽電池への応用が注目されている材料群である。

10

【0007】

例えば、金属オキシハライドの一種であるビスマスオキシハライド ( $BiOAA'$  : ここで、 $A, A'$  は  $Cl, Br$  又は  $I$  を示す。) は、室温でのソフトケミカル手法によって、2種類のハロゲンアニオンの比率を任意に変化させ、その光吸収領域及びバンドレベルを比較的自由に変化させられることが報告されている(非特許文献1)。しかしながら、ビスマスオキシハライドが吸収可能な波長領域は、長波長まで吸収する  $BiOI$  において最大  $600\text{ nm}$  程度までと限定的であり、太陽電池などへの応用は困難である。

20

【0008】

これに対して、上記式中の酸素アニオンを硫黄アニオンに置き換えた金属サルファハライド ( $BiSAA'$ ) 又は酸素アニオンをセレンアニオンに置き換えた金属セレンハライド ( $BiSeAA'$ ) では、これらのアニオンの導入によって、その吸収波長が大幅に長波長化するため、太陽電池などへの応用が期待されている。

【0009】

しかしながら、金属サルファハライド系化合物及び金属セレンハライド系化合物の合成報告は少なく、例えば、ビスマスサルファハライド ( $BiSA$ ) については、前駆体溶液を加熱した基板の上に吹き付けて合成するスプレーパイロリシス法(非特許文献2, 3)、混合した材料をガラス管に真空封入して加熱する気相成長法(非特許文献4)、水溶媒中又は有機溶媒中でのソルボサーマル法(非特許文献5, 6)等に限定されている。

30

【0010】

詳細には、非特許文献2には、 $0.02\text{ M}$  相当の硝酸ビスマスと  $0.04\text{ M}$  相当のヨウ化アンモニウムとチオ尿素とをエチレングリコール中に溶解した前駆体溶液を  $225 \sim 300$  に加熱した基板の上に吹き付けて  $BiSI$  を得ることが記載されている。非特許文献3には、 $0.05\text{ M}$  塩化ビスマス水溶液と  $0.04\text{ M}$  ヨウ素とのエタノール溶液、及び  $0.1\text{ M}$  チオ尿素水溶液をそれぞれ別々に用意し、各ノズルから  $320$  に加熱した基板に塗布して  $BiSI$  を得ることが記載されている。非特許文献4には、ビスマス、硫黄及びヨウ素を量論比で混合し、ガラス管に真空封入後、 $540$  で2日間保持して  $BiSI$  を得ることが記載されている。非特許文献5には、純水に塩化ビスマスとチオ尿素とヨウ素とをモル比  $1 : 1 : 1$  で溶解し、 $160$  のオートクレーブ中、加圧条件下で30時間水熱合成することで  $BiSI$  を得ることが記載されている。また、非特許文献6には、エタノール溶媒中に塩化ビスマスとチオ尿素とヨウ化ナトリウムとをモル比  $1 : 1 : 2$  で溶解するか、又はヨウ化ビスマスと硫化ビスマスとをモル比  $1 : 1$  で溶解させ、 $180$  のオートクレーブ中、加圧条件下で一晩ソルボサーマル合成することで  $BiSI$  を得ることが記載されている。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】J. Phys. Chem. Solid 1985, 46, 325

【非特許文献2】J. Phys. Chem. C2012, 116, 24878

50

【非特許文献 3】Mater. Res. Bull, 2005, 40, 1781

【非特許文献 4】J. Mater. Sci. 1986, 21, 2835

【非特許文献 5】Russ. J. Inorg. Chem. 2006, 51, 1864

【非特許文献 6】Inorg. Chem. 2002, 41, 4560

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、スプレーパイロリシス法は最低でも 250 程度の温度が必要であり、導電性プラスチックフィルムなどの有機基材を用いる太陽電池への応用は困難であり、応用展開の妨げとなっている。気相成長法は大きな単結晶の生成は可能であるが、500 以上の高温が必要であり、上記同様の問題がある。また、ソルボサーマル法は低温合成が可能であるが、オートクレーブ中での長時間反応が必要であり、導電性基板上での直接合成は困難である。更に、いずれの合成方法でも合成物はハロゲンを 1 種類含むもののみであり、2 種類以上のハロゲン (A, A') を含む金属サルファハライド (例えば、BiSAA') 又は金属セレンハライド (例えば、BiSeAA') の合成は報告されていない。つまり、従来 of 合成方法では金属サルファハライド系化合物及び金属セレンハライド系化合物のバンド構造の自在制御が困難であり、半導体材料としての光触媒又は太陽電池への応用展開の妨げとなっている。

10

【0013】

よって、本発明は、従来技術の問題を改善すべく、金属サルファハライド及び / 又は金属セレンハライドの合成方法であって、2 種類以上のハロゲンを含む場合 (例えば、BiSAA' 及び / 又は BiSeAA' ; ここで A, A' はハロゲン元素を示す) でもハロゲン組成を容易に制御でき、しかも簡便且つ穏和な合成条件で合成可能な金属サルファハライド及び / 又は金属セレンハライドの合成方法を提供することを主な目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ハロゲン組成を任意に調整した金属オキシハライドを、硫化水素及び / 又はセレン化水素と接触させることにより、ハロゲン組成を保持して金属サルファハライド及び / 又は金属セレンハライドを簡便且つ穏和な合成条件で合成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0015】

即ち、本発明は、下記の金属サルファハライド及び / 又は金属セレンハライドの合成方法、並びに、それを利用した半導体部材の製造方法に関する。

1. 金属オキシハライドを硫化水素及び / 又はセレン化水素と接触させることを特徴とする、金属サルファハライド及び / 又は金属セレンハライドの合成方法。
2. 100 ~ 600 の温度条件で前記金属オキシハライドを前記硫化水素及び / 又は前記セレン化水素と接触させる、上記項 1 に記載の合成方法。
3. 前記金属オキシハライドは、層状構造を有する、上記項 1 又は 2 に記載の合成方法。
4. 前記金属オキシハライドに含まれる金属は、Bi, Sb 及び In からなる群から選択される少なくとも一種である、上記項 1 ~ 3 のいずれかに記載の合成方法。
5. 前記金属オキシハライドに含まれるハロゲン元素は、Cl, Br 及び I からなる群から選択される少なくとも一種である、上記項 1 ~ 4 のいずれかに記載の合成方法。
6. 基材上に金属オキシハライドを含有する被膜を形成後、前記被膜を硫化水素及び / 又はセレン化水素と接触させることにより金属サルファハライド及び / 又は金属セレンハライドを合成することを特徴とする、半導体部材の製造方法。
7. 前記被膜の形成方法は、前記金属オキシハライドを含有するスラリーを前記基材上に塗布する工程を有する、上記項 6 に記載の半導体部材の製造方法。
8. 前記被膜の形成方法は、前記金属オキシハライドを電気泳動により前記基材上に被覆する工程を有する、上記項 6 に記載の半導体部材の製造方法。

40

【発明の効果】

50

## 【0016】

本発明の金属サルファハライド及び／又は金属セレンハライドの合成方法は、原料の金属オキシハライドを硫化水素及び／又はセレン化水素と接触させることにより、簡便且つ穏和な合成条件で金属サルファハライド及び／又は金属セレンハライドを合成することができる。原料の金属オキシハライドは、2種類以上のハロゲンを含む場合でも公知のソフトケミカル手法によって種々のハロゲン組成のものが合成可能であり、本発明の合成方法では、当該ハロゲン組成を保持したまま金属オキシハライドを金属サルファハライド及び／又は金属セレンハライドを合成することができる。また、好適な実施態様では150程度の低温条件で目的物を合成することができるため、導電性プラスチックフィルムなどの有機基材上で直接合成することも可能である。本発明で得られた金属サルファハライド及び金属セレンハライドは、光触媒、光電極（光電変換材料、太陽電池）等の用途に有用である。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0017】

【図1】比較例1で合成した $\text{BiOBr}_{1-x}\text{I}_x$ 及び実施例1で合成した $\text{BiSBr}_{1-x}\text{I}_x$ （但し $x=0, 0.4$ 及び $1.0$ ）の各試料のX線回折パターンを示す図である。

【図2】比較例1で合成した $\text{BiOBr}_{1-x}\text{I}_x$ 及び実施例2で合成した $\text{BiSeBr}_{1-x}\text{I}_x$ （但し $x=0$ 及び $1.0$ ）の各試料のX線回折パターンを示す図である。

【図3】比較例1で合成した $\text{BiOBr}_{1-x}\text{I}_x$ 及び実施例1で合成した $\text{BiSBr}_{1-x}\text{I}_x$ （但し $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 及び $1.0$ ）の各試料の吸収波長を示す図である。

20

【図4】比較例1で合成した $\text{BiOBr}_{1-x}\text{I}_x$ 及び実施例1で合成した $\text{BiSBr}_{1-x}\text{I}_x$ （但し $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 及び $1.0$ ）の各試料を用いて光電極を作製して光電流密度を測定した結果を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0018】

本発明の金属サルファハライド及び／又は金属セレンハライドの合成方法（以下、「本発明の合成方法」ともいう）は、金属オキシハライドを硫化水素及び／又はセレン化水素と接触させることを特徴とする。

30

## 【0019】

上記特徴を有する本発明の合成方法は、原料の金属オキシハライドを硫化水素及び／又はセレン化水素と接触させることにより、簡便且つ穏和な合成条件で金属サルファハライド及び／又は金属セレンハライドを合成することができる。原料の金属オキシハライドは、2種類以上のハロゲンを含む場合でも公知のソフトケミカル手法によって種々のハロゲン組成のものが合成可能であり、本発明の合成方法では、当該ハロゲン組成を保持したまま金属オキシハライドを金属サルファハライド及び／又は金属セレンハライドを合成することができる。また、好適な実施態様では150程度の低温条件で目的物を合成することができるため、導電性プラスチックフィルムなどの有機基材上で直接合成することも可能である。本発明で得られた金属サルファハライド及び金属セレンハライドは、光触媒、光電極（光電変換材料、太陽電池）等の用途に有用である。

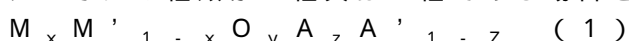
40

## 【0020】

原料の金属オキシハライドは、目的物である金属サルファハライド及び金属セレンハライドの種類（金属の種類、ハロゲンの種類及びこれらの組成）に応じて種々の金属オキシハライドを使用することができる。

## 【0021】

金属オキシハライドは、例えば、金属カチオンの種類が1種又は2種、並びに、ハロゲンアニオンの種類が1種又は2種である場合を例示すると一般式（1）：



〔但し、式（1）中、 $\text{M}$ 、 $\text{M}'$ は金属カチオンを示し、 $\text{A}$ 、 $\text{A}'$ はハロゲンアニオンを示

50

す。  $0 < x < 1$ 、  $0 < y < 1$ 、  $0 < z < 1$ を示す。]

の通りに示すことができる。なお、金属カチオンの種類及びハロゲンアニオンの種類について、ここでは1種又は2種の場合について例示的に説明するが、本発明で使用可能な金属オキシハライド、並びに、それを原料として得られる金属サルファハライド及び金属セレンハライドの金属カチオン及びハロゲンアニオンの種類は、1種又は2種に限定されず3種以上であってもよい。金属オキシハライドは、室温下でのソフトケミカル反応など公知の合成方法により合成されたもの又は市販品を使用することができる。

#### 【0022】

金属カチオン (M, M') の種類は限定的ではないが、例えば、Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Ce等が挙げられる。これらの金属カチオンの中でも、特に良好な半導体性質の観点からはBi, Sb及びInからなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。

10

#### 【0023】

ハロゲンアニオン (A, A') の種類は限定的ではないが、例えば、Cl, Br及びIからなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。これらのハロゲンアニオンの中でも、特に吸収波長の長波長化の観点からはBr及びIが好ましい。

#### 【0024】

本発明では、金属オキシハライドとしては、基材への塗布性 (特にスラリー塗布性) の観点からは層状構造を有するものが好ましい。層状構造を有する金属オキシハライドの場合には、分散剤を添加せずともスラリーを基材に容易に塗布することができる。

20

#### 【0025】

層状構造を有する金属オキシハライドとしては、例えば、LaOCl, CeOCl, PrOCl, NdOCl, PmOCl, SmOCl, EuOCl, GdOCl, TbOCl, DyOCl, HoOCl, ErOCl, LaOBr, CeOBr, PrOBr, NdOBr, PmOBr, SmOBr, EuOBr, GdOBr, TbOBr, DyOBr, HoOBr, ErOBr, TmOBr, YbOBr, LuOBr, LaOI, CeOI, PrOI, NdOI, PmOI, SmOI, EuOI, GdOI, TbOI, DyOI, HoOI, ErOI, TmOI, YbOI, LuOI, BaBiO<sub>2</sub>Cl, BaBiO<sub>2</sub>Br, CaBiO<sub>2</sub>I, SrBiO<sub>2</sub>Br, NaBi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, NaBi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, NaBi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>I<sub>2</sub>, LiBi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, LiBi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, LiBi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>I<sub>2</sub>, PbBiO<sub>2</sub>Cl, PbBiO<sub>2</sub>Br, PbBiO<sub>2</sub>I, Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Cl, Bi<sub>4</sub>NbO<sub>8</sub>Br, Bi<sub>4</sub>TaO<sub>8</sub>Cl, Bi<sub>4</sub>TaO<sub>8</sub>Br, Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>, Sb<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>, InOCl, InOI等が挙げられる。これらの層状構造を有する金属オキシハライドの中でも、特に金属カチオンとしてBi, Sb及びInからなる群から選択される少なくとも一種を含有するものが好ましい。

30

#### 【0026】

金属オキシハライドの平均粒子径は限定的ではないが、球状粒子の場合には平均粒子径は0.01~10 μm程度が好ましい。また、層状構造を有する場合には平面部分の平均粒子径は0.01~10 μm程度が好ましく、厚さは0.01~1 μm程度が好ましい。なお、金属オキシハライドの平均粒子径、平均径及び厚さは、走査電子顕微鏡を用いた直接観察により測定した値、又はX線回折における各回折ピークの半値幅をシェラー式に代入して推定した値である。

40

#### 【0027】

本発明の合成方法は、原料の金属オキシハライドを硫化水素及び/又はセレン化水素と接触させることにより、目的物である金属サルファハライド及び/又は金属セレンハライドを合成する。

#### 【0028】

金属オキシハライドを硫化水素及び/又はセレン化水素と接触させる方法としては、例

50

えば、金属オキシハライドの粉末をアルミナボードなどの基板上に静置し、パイレックス（登録商標）製の反応管内に設置し、硫化水素及び／又はセレン化水素を反応管内に流通させることにより行える。セレン化水素を発生させる方法としては、例えば、セレン化亜鉛に強酸を加えることにより発生させることができる。

【0029】

硫化水素及びセレン化水素の濃度は限定的ではないが、適宜アルゴンガスなどの不活性ガスと混合することにより希釈して用いることができる。硫化水素及びセレン化水素をそれぞれ単独で使用する場合には、各濃度は、希釈後に0.1～50体積％程度が好ましく、1～5体積％程度がより好ましい。なお、硫化水素とセレン化水素は必要に応じて希釈した後に適宜混合して用いることもできる。

10

【0030】

金属オキシハライドを硫化水素及び／又はセレン化水素と接触させる際の温度条件は限定的ではないが、100～600の範囲で設定することが好ましい。この中でも、100～200（更には100～150）の低温範囲を採用する場合には、基材として導電性プラスチックフィルムなどの有機基材が採用でき、基材上で直接目的物を合成することにより基材付きの半導体部材を直接製造することができる点で好ましい。圧力条件は限定されず、通常は大気圧下で実施することができる。

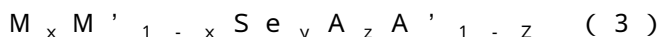
【0031】

金属オキシハライドと硫化水素及び／又はセレン化水素との接触時間は、温度条件や硫化水素及び／又はセレン化水素の流速に応じて適宜設定することができるが、一般に数十分から数時間の間で設定できる。本発明の合成方法では、このような接触により、金属オキシハライドのハロゲン組成を保持したまま、一般式（2）：

20



〔但し、式（1）中、M、M'は同一又は異なって金属カチオンを示し、A、A'は同一又は異なってハロゲンアニオンを示す。0 < x < 1、0 < y < 1、0 < z < 1を示す。〕  
で示される金属サルファハライド、一般式（3）：



〔但し、式（1）中、M、M'は同一又は異なって金属カチオンを示し、A、A'は同一又は異なってハロゲンアニオンを示す。0 < x < 1、0 < y < 1、0 < z < 1を示す。〕  
で示される金属セレンハライド、並びに、一般式（4）：

30



〔但し、式（1）中、M、M'は同一又は異なって金属カチオンを示し、A、A'は同一又は異なってハロゲンアニオンを示す。0 < x < 1、0 < y < 1、0 < z < 1を示す。〕  
で示される金属サルファセレンハライドが合成される。

【0032】

本発明の合成方法によれば、金属オキシハライドと硫化水素及び／又はセレン化水素とを接触させることにより、目的物である金属サルファハライド及び／又は金属セレンハライド（金属サルファセレンハライドの場合を含む）を簡便且つ穏和な合成条件で得ることができる。特に温度条件については100～200程度の低温条件でもアニオン交換（O S及び／又はS e）を行うことが可能であり、また圧力条件についても限定されず大気圧下で実施することが可能である。しかも本発明の合成方法では、原料の金属オキシハライドのハロゲン組成を保持したまま上記アニオン交換を実施できるため金属種及びハロゲン組成に応じた所望のバンド構造及びポテンシャルを有する金属サルファハライド及び／又は金属セレンハライドを合成することができる。

40

【0033】

本発明の合成方法によれば、上記の通り、簡便且つ穏和な合成条件で実施することができるため、導電性プラスチックフィルムなどの有機基材を使用し、前記基材上で直接アニオン交換を行うことも可能である。例えば、原料の金属オキシハライドを含有する塗膜又は被膜を前記基材上に形成し、当該塗膜又は被膜に硫化水素及び／又はセレン化水素を接触させることにより前記基板上で半導体部材を直接作製することが可能である。

50

## 【0034】

即ち、本発明は、基材上に金属オキシハライドを含有する塗膜又は被膜を形成後、前記塗膜又は被膜を硫化水素及び/又はセレン化水素と接触させることにより金属サルファハライド及び/又は金属セレンハライドを合成することを特徴とする半導体部材の製造方法の発明も包含する。

## 【0035】

ここで、前記塗膜を形成する方法としては、例えば、金属オキシハライドと水とを混合したスラリーを基材上に塗布する方法や、金属オキシハライドを電気泳動により基材上に被覆して被膜を形成する方法等が挙げられる。有機基材、及びその他の無機基材については半導体や太陽電池の分野で公知の種々の基材が幅広く使用できる。

10

## 【0036】

本発明の合成方法で得られる金属サルファハライド及び/又は金属セレンハライド、並びに本発明の合成方法を利用して得られる半導体部材はともに半導体であり、太陽光エネルギーを利用して水を光分解することにより水素を得る光触媒、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電極（光電変換材料、太陽電池）等の用途に有用である。特に好適な実施態様においては、光吸収可能な波長領域が最大960nm程度まで長波長化されており（実施例2参照）、従来品に比して多大な優位性を有する。

## 【実施例】

## 【0037】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。

20

## 【0038】

なお、実施例及び比較例において合成した試料（金属オキシハライド、金属サルファハライド及び金属セレンハライド）の物性評価（結晶構造解析、光吸収特性、元素組成及び形状観察）並びに当該試料を用いた光電極の光電流密度の測定方法は下記の通りである。

## 【0039】

## &lt; 結晶構造解析 &gt;

各試料の結晶構造解析は、X線回折装置（Rigaku, MiniFlexII）を用いて行い、30kV、15mAで発生したCuK $\alpha$ 線を炭素モノクロメーターで単色化し、10deg/minの走査速度で2 $\theta$  = 3 ~ 70degの範囲を測定した。

30

## 【0040】

この際、角度補正を行うため、試料に10重量%の塩化カリウム（KCl）を混合し、KClの（200）面の回折ピークの位置を2 $\theta$  = 28.45degに合わせることで、試料全体の回折ピークの2 $\theta$ 値を補正した。

## 【0041】

## &lt; 光吸収特性 &gt;

各試料の光吸収特性は、紫外可視分光光度計（JASCO, V-670）を用いて評価した。

## 【0042】

標準反射板（BaSO $_4$ ）を参照として積分球を用いて測定を行い、走査範囲200 ~ 1000nm、走査速度1000nm/min、サンプリング間隔0.5nmの条件において試料粉末を測定した。

40

## 【0043】

## &lt; 元素組成 &gt;

各試料の元素組成（特にI, Br）は、エネルギー分散型X線分光装置（Oxford, XMAX）を用いて評価した。加速電圧を20kVとして特性X線を検出した。

## 【0044】

## &lt; 形状観察 &gt;

各試料の粉末形状は、走査電子顕微鏡（VE-9800, KEYENCE）を使用し、真鍮製の試料台に貼付したカーボンテープ上に試料粉末を散布し、観察を行った。

## 【0045】

50



## &lt; 光電流密度の測定 &gt;

光電流密度の測定は、パイレックス（登録商標）硝子製のセル（内容積約 100 mL）を用いた。

## 【0046】

作成した光電極を作用極として用い、対極には白金ワイヤー電極を、参照電極には塩橋を介した銀 - 塩化銀（Ag / AgCl）電極を用いた。脱水アセトニトリルに 0.1 mol / L 相当のヨウ化ナトリウムを溶かして反応溶液とした。これをセル内に 80 mL 入れて、アルゴンガスによるバブリングを 30 分行うことによって、セル内の溶液に溶存する空気をアルゴンに置換した。

## 【0047】

ポテンシostat（Princeton Applied Research社製，PARSTAT2263）を用いて作用極に印加する電位を負から正に走査しながら可視光照射を行い、この際に対極との間に流れた電流値を測定し、これを作用極の面積あたりの電流密度（mA / cm<sup>2</sup>）とした。

## 【0048】

光源には紫外線カットオフフィルター（L-42，HOYA製）を装着したキセノンランプ（300W，Cemax社製）を用いて波長 400 nm 以上の可視光のみを照射した。

## 【0049】

以下、各実施例及び比較例について説明する。

## 【0050】

## 比較例 1：ビスマスオキシハライドの合成及びその物性評価

下記手順によりビスマスオキシハライド（BiOBr<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>）を合成した。

## 【0051】

酢酸ナトリウム（CH<sub>3</sub>COONa，6.5 mmol）を超純水に溶解した。臭化ナトリウム（NaBr）とヨウ化ナトリウム（NaI）とを所定の比率（1-x : x）で且つ総量が 3.25 mmol となるように秤量し、先の酢酸ナトリウム水溶液に添加し、マグネチックスターラーを用いて攪拌、溶解した。なお、x の値は、0，0.2，0.4，0.6，0.8 及び 1 とした。

## 【0052】

上記とは別に、3.25 mmol の硝酸ビスマス（Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・5H<sub>2</sub>O）を 2.5 mL の氷酢酸に添加、攪拌した溶液を用意し、先の水溶液と混合し、室温で 20 時間攪拌した。溶液中に生成した微粉末を遠心分離（4500 rpm，10 分）によって沈降回収し、超純水で 3 回洗浄した後、80℃ で 5 時間乾燥させてビスマスオキシハライドの各粉末を得た。

## 【0053】

x の値と比較例番号との関係は、下記の通りである。

## 【0054】

## 【表 1】

	x の値	ビスマスオキシハライド組成式
比較例 1-1	x=0	BiOBr
比較例 1-2	x=0.2	BiOBr <sub>0.8</sub> I <sub>0.2</sub>
比較例 1-3	x=0.4	BiOBr <sub>0.6</sub> I <sub>0.4</sub>
比較例 1-4	x=0.6	BiOBr <sub>0.4</sub> I <sub>0.6</sub>
比較例 1-5	x=0.8	BiOBr <sub>0.2</sub> I <sub>0.8</sub>
比較例 1-6	x=1	BiOI

## 【0055】

## &lt; ビスマスオキシハライドの物性評価 &gt;

比較例 1-1 ~ 1-6 で得られたビスマスオキシハライド粉末の X 線回折結果から、いずれも

10

20

30

40

50

同じ結晶構造を有し、c軸の格子定数は、xの値が0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1と増加するに従って、それぞれ8.092, 8.363, 8.676, 8.880, 9.041, 9.150と比例して増大し、イオン半径の大きなヨウ化物イオンが臭化物イオンと置換して固溶体を形成していることが示唆された。

【0056】

また、エネルギー分散型X線分光法による元素分析からも、調製時と同じ比率のハロゲン組成となっていることが確認された。これらの試料の吸収端は、xの値0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1に対して、それぞれ410nm、515nm、555nm、570nm、610nmとなり、xの値の増加とともに吸収が長波長化した。これらの物性評価の結果は、従来の既報における結果とよく一致した(図3参照)。

10

【0057】

<光電極の作製及び光電流密度の測定>

比較例1-1~1-6で得られた各ビスマスオキシハライド粉末を超純水と混合し、メノウ乳鉢を用いてよく分散した。市販の透明導電性ガラス電極(FTO, 長さ50mm、幅15mm、厚さ1mm)上に各分散液を滴下し、ガラス棒で均一になるよう塗り広げた。この際、塗布面積は、長さ40mm、幅15mmとした。塗布後、室温にて乾燥させた。上記の手法により、平均で2~3mgの粉末が積層され、走査電子顕微鏡による観察から、その膜厚はおよそ2.5~3.5μmと確認された。

【0058】

上記一連の手法によって得られた各光電極を用いて光電流値測定を行った。銀-塩化銀参照極に対して+0.15Vにおける光電流密度は下記の通りとなった。

20

【0059】

【表2】

	xの値	光電極の光電流密度
比較例 1-1	x=0	0.04 mA cm <sup>-2</sup>
比較例 1-2	x=0.2	0.24 mA cm <sup>-2</sup>
比較例 1-3	x=0.4	0.30 mA cm <sup>-2</sup>
比較例 1-4	x=0.6	0.53 mA cm <sup>-2</sup>
比較例 1-5	x=0.8	0.84 mA cm <sup>-2</sup>
比較例 1-6	x=1	1.24 mA cm <sup>-2</sup>

30

【0060】

実施例1：ビスマスサルファハライドの合成及びその物性評価

比較例1-1~1-6で得られた各ビスマスオキシハライド粉末をアルミナボード上に静置し、これをパイレックス(登録商標)製の反応管(長さ約40cm, 内径約4cm内)内に設置した。

【0061】

反応管内に、アルゴン(99.99%)で5vol%に希釈した硫化水素(H<sub>2</sub>S)を約60mL/minの流速で流しながら、各粉末を150℃で1時間加熱し、次に反応管内をアルゴンで置換しながら自然冷却し、ビスマスサルファハライドの各粉末を得た。

40

【0062】

xの値と実施例番号との関係は、下記の通りである。

【0063】

【表 3】

	x の値	ビスマスサルファハライド組成式
実施例 1-1	x=0	B i S B r
実施例 1-2	x=0.2	B i S B r <sub>0.8</sub> I <sub>0.2</sub>
実施例 1-3	x=0.4	B i S B r <sub>0.6</sub> I <sub>0.4</sub>
実施例 1-4	x=0.6	B i S B r <sub>0.4</sub> I <sub>0.6</sub>
実施例 1-5	x=0.8	B i S B r <sub>0.2</sub> I <sub>0.8</sub>
実施例 1-6	x=1	B i S I

10

## 【0064】

<ビスマスサルファハライドの物性評価>

実施例1-1~1-6で得られたビスマスサルファハライド粉末のX線回折パターンは、原料のビスマスオキシハライド粉末とは大きく異なり、既報のBiSBrの結晶構造と一致し、また不純相に由来する回折ピークは見られなかったことから、硫化水素処理によって結晶構造が完全に变化したことが示された(図1参照)。

## 【0065】

ビスマスサルファハライド粉末のc軸の格子定数は、xの値が0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1と増加するに従って、それぞれ4.064, 4.079, 4.060, 4.127, 4.145, 4.167と比例して増大し、イオン半径の大きなヨウ化物イオンが臭化物イオンと置換して固溶体を形成していることが示唆された。

20

## 【0066】

また、エネルギー分散型X線分光法による元素分析からも、比較例1におけるビスマスオキシハライド調製時と同じ比率のハロゲン組成となっていることが確認された。これらの試料の吸収端は、xの値0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1に対して、それぞれ650nm, 715nm, 735nm, 750nm, 765nm, 780nmとなり、xの値の増加とともに吸収波長が長波長化し、特に原料のビスマスオキシハライドとの関係で同じx値で比較すると大幅に吸収波長が長波長化した(図3参照)。

## 【0067】

<光電極の作製及び光電流密度の測定>

実施例1-1~1-6で得られた各ビスマスサルファハライド粉末を超純水と混合し、メノウ乳鉢を用いてよく分散した。

30

## 【0068】

市販の透明導電性ガラス電極(FTO, 長さ50mm、幅15mm、厚さ1mm)上に各分散液を滴下し、ガラス棒で均一になるよう塗り広げた。この際、塗布面積は、長さ40mm、幅15mmとした。塗布後、室温にて乾燥させた。上記の手法により、平均で2~3mgの粉末が積層され、走査電子顕微鏡による観察から、その膜厚はおおよそ2.5~3.5μmと確認された。

## 【0069】

上記一連の手法によって得られた各光電極を用いて光電流値測定を行った。銀-塩化銀参照極に対して+0.15Vにおける光電流密度は下記の通りとなった。

40

## 【0070】

【表 4】

	x の値	光電極の光電流密度
実施例 1-1	x=0	1. 10 mA cm <sup>-2</sup>
実施例 1-2	x=0.2	1. 95 mA cm <sup>-2</sup>
実施例 1-3	x=0.4	2. 40 mA cm <sup>-2</sup>
実施例 1-4	x=0.6	2. 53 mA cm <sup>-2</sup>
実施例 1-5	x=0.8	2. 87 mA cm <sup>-2</sup>
実施例 1-6	x=1	3. 06 mA cm <sup>-2</sup>

10

## 【0071】

上記表 2 及び表 4 の結果を図 4 にまとめて示す。図 4 の結果から明らかな通り、比較例 1 のビスマスオキシハライドと実施例 1 のビスマスサルファハライドとを比較すると、ハロゲン組成が同じ場合を対比した場合に実施例 1 のビスマスサルファハライドの方が顕著に光電流密度が向上していることが分かる。

## 【0072】

実施例 2 : ビスマスセレンハライドの合成及びその物性評価

比較例 1-1 で得た BiOBr 粉末及び比較例 1-6 で得た BiOI 粉末をそれぞれバイアル瓶 A (15 mL) に静置した。バイアル瓶 A にテフロン (登録商標) チューブを取り付け、セレン化亜鉛 0.6 g が入った別のバイアル瓶 B (15 mL) をつなげた。

20

## 【0073】

セレン化亜鉛が入ったバイアル瓶 B をアルゴンガスにより 10 分間パージを行った後、4 M の塩酸 3 mL を加えてホットプレートスターラー上で 140 °C に加熱した。これによりバイアル瓶 B からセレン化水素を発生させてバイアル瓶 A に流通した。

## 【0074】

BiOBr 粉末及び BiOI 粉末が入ったバイアル瓶 A をそれぞれ 180 °C で 1 時間加熱した。Ar ガスによるパージを行った後、バイアル瓶をアルゴンガスで置換させながら自然冷却し、各ビスマスセレンハライド粉末を得た。これにより、実施例 2-1 では BiSeBr が得られ、実施例 2-2 では BiSeI が得られた。

30

## 【0075】

## &lt; ビスマスセレンハライドの物性評価 &gt;

各ビスマスセレンハライド粉末の X 線回折ピークは、既報の BiSeBr および BiSeI と良く一致し、不純物に由来する回折ピークは認められなかった (図 2 参照)。

## 【0076】

また、それぞれの吸収端は、それぞれ 820 nm、960 nm となり、同じハロゲン組成のビスマスサルファハライドの場合 (実施例 1-1、1-6) よりも、更に吸収波長が長波長化した。

## 【0077】

## &lt; 光電極の作製及び光電流密度の測定 &gt;

実施例 2-1 及び 2-2 で得られた各ビスマスセレンハライド粉末を用いて、実施例 1 と同様に光電極を作製して光電流密度を測定した。光電流密度は下記の通りとなった。

40

## 【0078】

【表 5】

	ビスマスセレンハライド	光電極の光電流密度
実施例 2-1	BiSeBr	1. 07 mA cm <sup>-2</sup>
実施例 2-2	BiSeI	1. 27 mA cm <sup>-2</sup>

## 【0079】

50

実施例 3：基板上でのビスマスサルファハライドの直接合成

比較例1-1で作製した光電極 (BiOBr) と比較例1-6で作製した光電極 (BiOI) とを、それぞれ硫化水素気流中で加熱することにより、基板上で直接ビスマスサルファハライドの合成を行った。

【0080】

具体的には、各光電極をパイレックス (登録商標) 製の反応管 (長さ約 40 cm, 内径約 4 cm 内) 内に設置した。この反応管内に、アルゴン (99.99%) で 5 vol% に希釈した硫化水素 ( $H_2S$ ) を約 60 mL/min の流速で流しながら、各光電極を 150 で 1 時間加熱し、その後反応管内をアルゴンで置換しながら自然冷却した。これにより、実施例3-1では BiSBr が得られ、実施例3-2では BiSI が得られた。

10

【0081】

X線回折パターン及び光吸収特性評価の結果から、実施例3-1では BiOBr から BiSBr への構造変化が進行していることが確認された。また、実施例3-2では BiOI から BiSI への構造変化が進行していることが確認された。

【0082】

実施例3-1及び3-2で作製した光電極を用いて、実施例 1 と同様にして光電流密度を測定した。光電流密度は下記の通りとなった。

【0083】

【表 6】

	ビスマスサルファハライド (基板上で直接合成)	光電極の光電流密度
実施例 3-1	BiSBr	1.10 mA cm <sup>-2</sup>
実施例 3-2	BiSI	2.80 mA cm <sup>-2</sup>

20

【0084】

実施例 4：電気泳動法を用いたビスマスサルファハライドの合成

比較例1-1で得た BiOBr 粉末 40 mg をアセトン 50 mL に加えて、超音波洗浄機内において 10 分静置させることにより粉末を分散させた。ここに、市販の透明導電性ガラス電極 (FTO, 長さ 50 mm、幅 15 mm、厚さ 1 mm) を 2 枚、約 8 mm の間隔を持って垂直に浸し、両者の間にポテンシオスタット (Princeton Applied Research 社製, PARSTAT2263) を用いて 10 V の電圧を 3 分間印加させて、電気泳動により陽極側又は陰極側の FTO 電極上に粉末を積層させた。このとき、粉末を積層させる面積は長さ 40 mm、幅 15 mm とした。

30

【0085】

次に粉末が積層した FTO 電極を溶液から取り出してアセトンで洗浄した後、室温にて乾燥させた。上記の手法により、平均で 2 ~ 3 mg の粉末が積層され、走査電子顕微鏡による観察から、その膜厚はおよそ 1.5 ~ 2.0 μm と確認された。

【0086】

得られた BiOBr 電極そのものを硫化水素気流中で加熱することにより、基板上で直接アニオン交換を行った。具体的には、基板をアルミナボード上に静置し、これをパイレックス (登録商標) 製の反応管 (長さ約 40 cm, 内径約 4 cm 内) 内に設置した。この反応管内にアルゴン (99.99%) で 5 vol% に希釈した硫化水素 ( $H_2S$ ) を約 60 mL/min の流速で流しながら 150 で 1 時間加熱し、次に反応管内をアルゴンで置換しながら自然冷却した。

40

【0087】

X線回折パターンおよび光吸収特性評価の結果から、BiOBr から BiSBr への構造変化が進行していることが確認された。これにより、実施例4-1の光電極を得た。また、実施例4-1と同様に、比較例1-1で得た BiOI 粉末を出発材料として実施例4-2の光電極を得た。更に、これらと同様に、比較例1-3で得た BiOBr<sub>0.6</sub>I<sub>0.4</sub> 粉末を原

50

料として実施例4-3の光電極を得た。

【 0 0 8 8 】

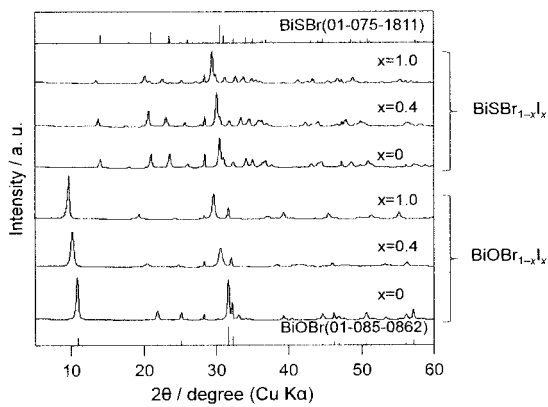
実施例4-1~4-3で作製した光電極を用いて、実施例1と同様にして光電流密度を測定した。光電流密度は下記の通りとなった。

【 0 0 8 9 】

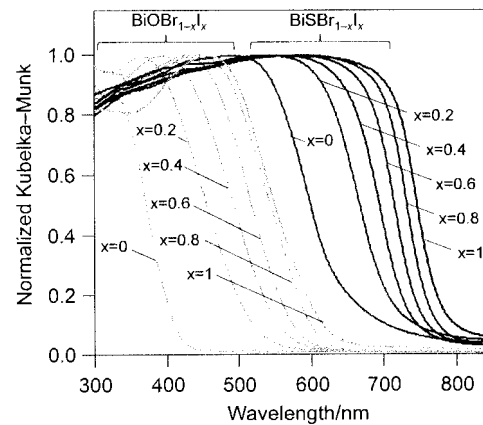
【表7】

	ビスマスサルファハライド (電気泳動を経て合成)	光電極の光電流密度
実施例 4-1	BiSBr	2.00 mA cm <sup>-2</sup>
実施例 4-2	BiSI	3.00 mA cm <sup>-2</sup>
実施例 4-3	BiSBr <sub>0.6</sub> I <sub>0.4</sub>	2.79 mA cm <sup>-2</sup>

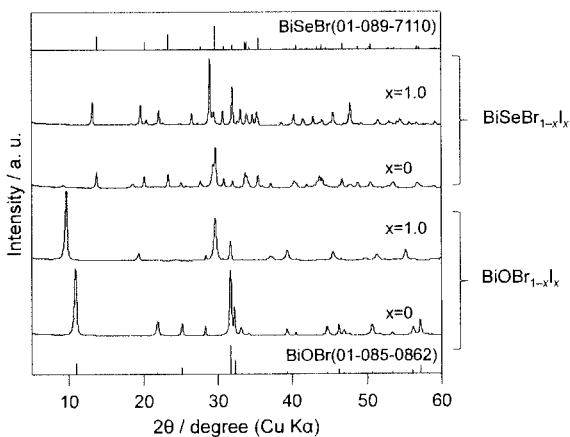
【 図 1 】



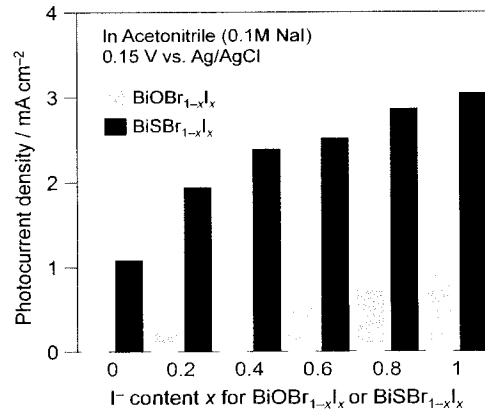
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2016/076477
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C01G29/00(2006.01)i, B01J27/08(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/20(2006.01)i, B01J37/34(2006.01)i, C01B19/00(2006.01)i, H01G9/20(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G29/00, B01J27/08, B01J35/02, B01J37/02, B01J37/20, B01J37/34, C01B19/00, H01G9/20 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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Fang FANG et al., Syntheses, Morphologies and Properties of BiOI Nanolamellas and BiSI Nanorods, Chinese Journal of Structural Chemistry, 2009.11, Vol.28, No.11, p.1399-1406	1-8
A	JP 50-087989 A (Hitachi, Ltd.), 15 July 1975 (15.07.1975), entire text (Family: none)	1-8
A	Fang PU et al., Preparation of Surface-Sulfurized Nanoflake-Like BiOCl Layered Semiconductor Films with Interbedded S <sup>2-</sup> for Enhanced Photoelectrochemical Performances, Journal of the Electrochemical Society, 2014.03.05, Vol.161, No.5, p.H269-H275	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 04 October 2016 (04.10.16)		Date of mailing of the international search report 18 October 2016 (18.10.16)
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/JP2016/076477

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 2000-061309 A (Institut Francais du Petrole), 29 February 2000 (29.02.2000), example 5 & US 2002/0045539 A1 example 5 & EP 967010 A1	1-8
P,X	Hironobu KUNIOKU et al., Low-Temperature Synthesis of Bismuth Chalcogenides: Candidate Photovoltaic Materials with Easily, Continuously Controllable Band gap, Scientific Reports [online], 2016.09.07, DOI: 10.1038/srep 32664	1-8
P,A	Hironobu KUNIOKU et al., "Bismuth-kei Mix Anion Kagobutsu no Gosei to Kodenki Kagaku Tokusei", Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 09 September 2015 (09.09.2015), vol.116, page 489	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 7 6 4 7 7	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G29/00(2006.01)i, B01J27/08(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B01J37/20(2006.01)i, B01J37/34(2006.01)i, C01B19/00(2006.01)i, H01G9/20(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. C01G29/00, B01J27/08, B01J35/02, B01J37/02, B01J37/20, B01J37/34, C01B19/00, H01G9/20			
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 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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) CAplus/REGISTRY (STN), JSTplus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)			
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	
A	Fang FANG et al., Syntheses, Morphologies and Properties of BiOI Nanolamellas and BiSI Nanorods, Chinese Journal of Structural Chemistry, 2009.11, Vol.28, No.11, p.1399-1406	1-8	
A	JP 50-087989 A (株式会社日立製作所) 1975.07.15, 全文 (ファミリーなし)	1-8	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 04.10.2016		国際調査報告の発送日 18.10.2016	
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) 磯部 香	4G 3637
		電話番号 03-3581-1101	内線 3416

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 7 6 4 7 7
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
A	Fang PU et al., Preparation of Surface-Sulfurized Nanoflake-Like BiOCl Layered Semiconductor Films with Interbedded S <sup>2-</sup> for Enhanced Photoelectrochemical Performances, Journal of the Electrochemical Society, 2014.03.05, Vol.161, No.5, p.H269-H275	1-8
A	JP 2000-061309 A (アンステイテュ フランセ デュ ペトロール) 2000.02.29, 実施例 5 & US 2002/0045539 A1, 実施例 5 & EP 967010 A1	1-8
P, X	Hironobu KUNIOKU et al., Low-Temperature Synthesis of Bismuth Chalcogenides: Candidate Photovoltaic Materials with Easily, Continuously Controllable Band gap, Scientific Reports [online], 2016.09.07, DOI: 10.1038/srep32664	1-8
P, A	国奥広伸他, ビスマス系ミックスアニオン化合物の合成と光電気化学特性, 触媒討論会討論会 A 予稿集, 2015.09.09, Vol.116, p.489	1-8

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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

Fターム(参考) 4G048 AA02 AA06 AA07 AB02 AB05 AC06 AC08 AD03 AD06 AE06  
AE07 AE08

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。