

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/130983

発行日 令和2年12月10日(2020.12.10)

(43) 国際公開日 令和1年7月4日(2019.7.4)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**CO1B 21/082 (2006.01)** CO1B 21/082 K

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2019-562891 (P2019-562891)	(71) 出願人	304036754 国立大学法人山形大学 山形県山形市小白川町1丁目4-12
(21) 国際出願番号	PCT/JP2018/044203	(74) 代理人	100129425 弁理士 小川 護晃
(22) 国際出願日	平成30年11月30日(2018.11.30)	(74) 代理人	100099623 弁理士 奥山 尚一
(31) 優先権主張番号	特願2017-248186 (P2017-248186)	(74) 代理人	100107319 弁理士 松島 鉄男
(32) 優先日	平成29年12月25日(2017.12.25)	(74) 代理人	100087505 弁理士 西山 春之
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74) 代理人	100142996 弁理士 森本 聡二
		(74) 代理人	100096769 弁理士 有原 幸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化炭素、その製造方法、及び半導体材料

## (57) 【要約】

グラファイト型窒化炭素( $g-C_3N_4$ )において、バンドギャップを2.7付近から0 eVまでの非常に広い領域で系統的に制御することが簡便かつ安価な方法によってできる窒化炭素、その製造方法、及び半導体材料を提供する。本発明の窒化炭素は、第1モノマーとしてジシアンジアミドと、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される2以上の同一若しくは異なる官能基を有する有機化合物、並びに環状カーボネートからなる群から選択される少なくとも1つの第2モノマーとの重合体からなる。第1モノマーと第2モノマーとのモル比は100:0.1~100:100である。なお、第2モノマーとしてはシュウ酸を除く。この窒化炭素は、いずれのモノマーも秤量後、混合し、加熱して重合することで得られる。バンドギャップが0.01~2.5 eVである窒化炭素は、半導体材料として利用できる。

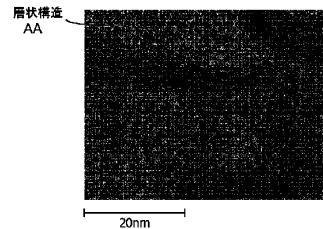


FIG. 3:  
AA Layered structure

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第 1 モノマーとしてジシアンジアミドと、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される 2 以上の同一若しくは異なる官能基を有する有機化合物、並びに環状カーボネートからなる群から選択される少なくとも 1 つの第 2 モノマーとを、秤量後、混合して混合物を調製する工程と、

前記混合物を加熱して前記第 1 モノマーと前記第 2 モノマーとを重合する工程と

を含み、前記混合物における前記第 1 モノマーと前記第 2 モノマーとのモル比が 100 : 0.1 ~ 100 : 100 であり、前記第 2 モノマーはシュウ酸を除く、窒化炭素の製造方法。

10

## 【請求項 2】

第 1 モノマーとしてジシアンジアミドと、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される 2 以上の同一若しくは異なる官能基を有する有機化合物、並びに環状カーボネートからなる群から選択される少なくとも 1 つの第 2 モノマーとを混合して混合物を調製する工程と、前記混合物を加熱して前記第 1 モノマーと前記第 2 モノマーとを重合する工程とを含む方法により得られる重合体からなる窒化炭素であって、

前記第 1 モノマーと前記第 2 モノマーとのモル比が 100 : 0.1 ~ 100 : 100 であり、前記第 2 モノマーはシュウ酸を除く、窒化炭素。

## 【請求項 3】

前記水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される 2 以上の同一若しくは異なる官能基を有する有機化合物が、下記一般式 (1)



(式中、A および B は、それぞれ独立して、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される官能基であって、同一であっても異なってもよく、R は、炭素数 0 ~ 20 の直鎖又は分岐したアルキレン基、芳香環、又はシクロアルカンである。)

で示される構造を有する、請求項 2 に記載の窒化炭素。

20

## 【請求項 4】

前記式 (1) において、R が芳香環であって、A 及び B が、前記芳香環のオルト位に結合している、請求項 2 に記載の窒化炭素。

30

## 【請求項 5】

前記第 1 モノマーが、ジシアンジアミドとメラミンとからなり、ジシアンジアミドとメラミンとの重量比が 10 : 90 ~ 30 : 70 である、請求項 2 に記載の窒化炭素。

## 【請求項 6】

バンドギャップが 0.01 ~ 2.5 eV である、請求項 2 に記載の窒化炭素。

## 【請求項 7】

C / N 原子数比が 0.77 以上で 3.23 以下の範囲であり、バンドギャップの値が 1.56 eV 以下である、請求項 6 に記載の窒化炭素。

## 【請求項 8】

C / N 原子数比が 0.77 以上で 0.83 未満の範囲であり、バンドギャップの値が 0.40 eV を超えて 1.56 eV 以下であるか、又は C / N 原子数比が 0.83 以上で 3.23 未満の範囲であり、バンドギャップの値が 0.40 eV 以下である、請求項 7 に記載の窒化炭素。

40

## 【請求項 9】

請求項 6 に記載の窒化炭素からなる、半導体材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、窒化炭素、その製造方法、及び半導体材料に関し、より詳しくは、グラファ

50

イト型窒化炭素( $g-C_3N_4$ )のドーピングによりバンドギャップを制御した窒化炭素、その製造方法、及び半導体材料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

トリアジンまたはトリストリアジン分子が無限に連結したグラファイト型窒化炭素( $g-C_3N_4$ )は、バンドギャップ2.7 eVに由来する可視光域である、460 nm付近に吸収帯が広がり、黄色を呈する物質である。グラファイト型窒化炭素は、資源の枯渇の心配がないユビキタス元素である炭素と窒素原子から構成される半導体材料として、その応用研究が進められている。特に、その価電子帯と伝導帯が、熱力学的に水分子を酸素と水素に光分解できるエネルギー領域にあるため、化学薬品、環境耐久性に優れるメタルフリー光触媒として注目を集めている。

10

【0003】

尿素、メラミン、あるいはジシアンジアミドなどの原料を550 程度で加熱することでグラファイト型窒化炭素が合成できる。従来、太陽光の幅広い可視光波長に応答するグラファイト型窒化炭素を合成するため、分子ドーピング法が開発されてきた。分子ドーピング剤としてバルビツール酸を用いジシアンジアミドを共重合させ(非特許文献1)、また、トリアミノピリミジンを用いメラミンと共重合させることで(非特許文献2)、バンドギャップを系統的に低下させることに成功している。芳香族や二重結合を有する炭素骨格にアミノ基あるいはシアノ基、又はその両方を含む分子との共重合によりバンドギャップが低減した窒化炭素が合成されている(非特許文献3)。キノリンが分子ドーピングされていることも報告されている(非特許文献4)。ホルミル置換基を有するフランやチオフェン等と、メラミンとで、シッフ塩基を形成させることで分子ドーピングを達成している(非特許文献5)。これら先行文献では、いずれも、炭素組成比が高い芳香族性分子のドーピングを狙い、バンドギャップの低減と、ドーピング量に依存したバンドギャップ制御をしている。

20

【0004】

一方で、非芳香族性分子のドーピングでは、エタノールとメラミンを水素結合させ(非特許文献6)、メラミンとシアヌル酸をエチレングルコールで水素結合させる方法(非特許文献7)が報告されている。

【0005】

また、バンドギャップ0 eVのグラフェンに窒素原子をドーピングし、欠陥構造を導入することでバンドギャップを1 eVまで拡張できることが理論的に分かっている。そのグラフェン由来の窒化炭素は、ナローバンドギャップ半導体としてのTFET素子機能や二次電池電極などへの応用も期待されている。

30

【0006】

バンドギャップ1 eVから0 eVまでの黒色の窒化炭素群は高い導電性を有するので、窒素部位が活性サイトとして機能する電気化学触媒の開発が進められている。燃料電池電極で使用する高価な白金触媒代替となるメタルフリーの酸素還元触媒の他に、最近では、二酸化炭素をエタノール等の炭素数2以上の有用物質に電気化学還元するメタルフリー窒化炭素の触媒機能が報告されている(非特許文献8)。銅ナノ結晶と窒化炭素を複合化した触媒により、二酸化炭素をエタノールに高効率、高選択的に変換する電気化学触媒機能が報告され(非特許文献9)、メタルフリーで二酸化炭素をエタノールに高効率、高選択的に変換する窒化炭素の電気化学触媒が報告されている(非特許文献10)。

40

【0007】

このように、ユビキタス元素のみで構成される窒化炭素群は、バンドギャップ2.7 から0 eVまで制御可能であり、その可視光に応答する光半導体触媒機能や、メタルフリーの電気化学触媒などの疑似的金属として、高い機能の開拓とその実用化が期待される材料である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

50

## 【 0 0 0 8 】

【非特許文献 1】Jinshui Zhang et al, "Synthesis of a Carbon Nitride Structure for Visible-Light Catalysis by Copolymerization", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 441-444

【非特許文献 2】Manas K. Bhunia et al, "Harvesting Solar Light with Crystalline Carbon Nitrides for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 11001-11005

【非特許文献 3】Jinshui Zhang et al, "Co-Monomer Control of Carbon Nitride Semiconductors to Optimize Hydrogen Evolution with Visible Light", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 3183-3187

【非特許文献 4】Xiangqian Fan et al, "Construction of Graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Intramolecular Donor-Acceptor Conjugated Copolymers for Photocatalytic Hydrogen Evolution", *ACS Catal.*, 2015, 5, 5008-5015

【非特許文献 5】Xiangqian Fan et al, "Constructing carbon-nitride-based copolymers via Schiff base chemistry for visible-light photocatalytic hydrogen evolution", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182, 68-73

【非特許文献 6】Guohui Dong et al, "Carbon self-doping induced high electronic conductivity and photoreactivity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", *Chem. Commun.*, 2012, 48, 6178-6180

【非特許文献 7】Feng-Yun Su et al, "Carbon Self-Doping Induced Activation of n-\* Electronic Transitions of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Nanosheets for Efficient Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution", *ChemCatChem*, 2016, 8, 3527-3535

【非特許文献 8】Bijandra Kumar et al, "Renewable and metal-free carbon nanofiber catalysts for carbon dioxide reduction", *Nat Commun*, 2013, 4, 2819

【非特許文献 9】Yang Song et al, "High-Selectivity Electrochemical Conversion of CO<sub>2</sub> to Ethanol using a Copper Nanoparticle/N-Doped Graphene Electrode", *Chemistry Select*, 2016, 1, 6055-6061

【非特許文献 10】Yanfang Song et al. "Metal-Free Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon for Electroreduction of CO<sub>2</sub> to Ethanol", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 10840-10844

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、非特許文献 1 及び 2 によれば、分子ドーピングによるバンドギャップ制御は 2.7 ~ 1 eV までが限界であることが分かる。また、そうしたドーピング分子がグラファイト型窒化炭素の原料である尿素、メラミン、ジシアンジアミドに比較して高価である点にも課題が残る。非特許文献 6 及び 7 についても、エタノールやエチレングリコールの導入でも、グラファイト型窒化炭素と比較してその炭素組成比の増大は殆ど起こっておらず、バンドギャップの低減も極めて僅かである。また、窒素原子ドーピングは、気体反応を含む特殊な合成設備が必要であるなど、産業応用には製造面での課題がある。

## 【 0 0 1 0 】

そこで本発明は、上記の課題に鑑み、グラファイト型窒化炭素 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) において、バンドギャップを 2.7 付近から 0 eV までの非常に広い領域で系統的に制御することが簡便かつ安価な方法によってできる窒化炭素、その製造方法、及び半導体材料を提供することを目的とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 1 】

上記目的を達成するため、本発明は、その一態様によれば、窒化炭素であって、この窒化炭素は、第 1 モノマーとしてジシアンジアミドと、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される 2 以上の同一若しくは異なる官能基を有する有機化合物、並びに環状カーボネートからなる群から選択される少なくとも 1 つの第 2 モノ

10

20

30

40

50

マーとの重合体からなり、前記第1モノマーと前記第2モノマーとのモル比は100:0.1~100:100である。なお、前記第2モノマーとしてはシュウ酸を除く。前記重合体は、後述する製造方法によって得ることができる。また、前記重合体は、前記第1モノマーと前記第2モノマーとの焼成物であることが好ましい。

【0012】

前記水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される2以上の同一若しくは異なる官能基を有する有機化合物は、下記一般式(1)



(式中、AおよびBは、それぞれ独立して、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される官能基であって、同一であっても異なってもよく、Rは、炭素数0~20の直鎖又は分岐したアルキレン基、芳香環、又はシクロアルカンである。)で示される構造を有するものであってよい。

10

【0013】

前記式(1)において、Rが芳香環である場合、A及びBは、前記芳香環のオルト位に結合していることが好ましい。

【0014】

前記第1モノマーは、ジシアンジアミドとメラミンとからなってもよく、この場合、ジシアンジアミドとメラミンとの重量比は10:90~30:70が好ましい。

【0015】

本発明に係る重合体からなる窒化炭素は、バンドギャップが0.01~2.5 eVであることが好ましい。バンドギャップの値は1.56 eV以下であることがより好ましく、この場合、窒化炭素のC/N原子数比は0.77以上で3.23以下の範囲であることが好ましい。バンドギャップの値は0.40 eVを超えて1.56 eV以下であることが更に好ましく、この場合、窒化炭素のC/N原子数比は0.77以上で0.83未満の範囲であることが好ましい。又は、バンドギャップの値は0.40 eV以下であることが更に好ましく、この場合、窒化炭素のC/N原子数比は0.83以上で3.23未満の範囲であることが好ましい。

20

【0016】

本発明は、別の態様として、半導体材料であって、この半導体材料は、上述した本発明に係る窒化炭素からなるものである。

30

【0017】

本発明は、また別の態様として、窒化炭素の製造方法であって、この製造方法は、第1モノマーとしてジシアンジアミドと、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される2以上の同一若しくは異なる官能基を有する有機化合物、並びに環状カーボネートからなる群から選択される少なくとも1つの第2モノマーとを、秤量後、混合して混合物を調製する工程と、前記混合物を加熱して前記第1モノマーと前記第2モノマーとを重合する工程とを含み、前記混合物における前記第1モノマーと前記第2モノマーとのモル比は100:0.1~100:100である。なお、前記第2モノマーとしてはシュウ酸を除く。本発明に係る製造方法における前記第1モノマー、前記第2モノマーは、上述した本発明に係る窒化炭素における前記第1モノマー、前記第2モノマーを用いることができる。

40

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、グラファイト型窒化炭素の原材料であるジシアンジアミドを第1モノマーとし、このグラファイト型窒化炭素に炭素(分子)ドーピングを行うために、所定の2以上の同一若しくは異なる官能基を有する有機化合物、並びに環状カーボネートからなる群から選択される少なくとも1つを第2モノマーとしてこれらを重合することで、得られる重合体からなるグラファイト型窒化炭素のバンドギャップは、第1モノマーと第2モノマーとのモル比を変化させたり、第2モノマーの化合物を選択する等によって簡便かつ安価に2.7付近から0 eVまでと非常に広い領域で系統的に制御することができる。な

50

お、第1モノマーとしてジシアンジアミドにメラミンを加えても同等の効果を得ることができる。また、バンドギャップが0.01~2.5 eVである重合体は、窒素が平面構造内に存在することで、n型半導体としての性能を持ち、半導体材料として非常に有益である。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】ジシアンジアミドと炭酸プロピレンとをモル比100:0~100:100の範囲で反応させて得られた重合体の赤外線吸収スペクトルのグラフを示す。

【図2】ジシアンジアミドと炭酸プロピレンとをモル比100:0~100:100の範囲で反応させて得られた重合体の粉末X線解析(XRD)のグラフを示す。

【図3】ジシアンジアミドと炭酸プロピレンとをモル比100:10で反応させて得られた重合体の走査型電子顕微鏡の写真を示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明に係る窒化炭素、その製造方法、及び半導体材料の一実施の形態について説明する。

【0021】

本実施の形態の窒化炭素は、以下に詳細を説明する所定の第1モノマーと第2モノマーとを所定のモル比で重合した重合体からなるものである。

【0022】

(第1モノマー)

第1モノマーは、基本的に、グラファイト型窒化炭素( $g-C_3N_4$ )の原材料として用いられるジシアンジアミドであり、示性式： $H_2N-CN(H)-NH-CN$ で示される。ジシアンジアミドの融点は209、沸点は252であり、融点以上に加熱するとアンモニアを発生してメラミンなどを生じる。

【0023】

第1モノマーとして、上記のジシアンジアミドに加えて、メラミンを用いることもできる。メラミンを加える場合、ジシアンジアミドとメラミンとの重量比は、10:90~30:70の範囲が好ましい。このような範囲で第1モノマーとしてメラミンを加えることで、第2モノマーとの重合体からなる窒化炭素のバンドギャップを低下させることができ、ジシアンジアミドよりも安価なメラミンを使うことで、さらに材料コストを低くできるというメリットがある。

【0024】

(第2モノマー)

第2モノマーとしては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される2以上の同一若しくは異なる官能基を有する有機化合物を用いることができる。この有機化合物は、1種類で用いても2種類以上の混合物として用いてもよい。より具体的には、例えば、下記一般式(1)で表わされる有機化合物が好ましく用いられる。



【0025】

上式(1)において、AおよびBは、それぞれ独立して、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される官能基であり、同一であっても異なってもよい。

【0026】

上式(1)において、Rは、炭素数0から20の直鎖又は分岐したアルキレン基、芳香環、又はシクロアルカンであってもよい。アルキレン基の炭素数の上限は、20以下がより好ましく、10以下が更に好ましい。アルキレン基の炭素数の下限は、1以上としてもよい。

【0027】

更に具体的には、この有機化合物としては、ジアミン化合物、アミノアルコール化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物、アミノカルボン酸化合物、ジオール化合物、多価アルコール化合物、ジアミド化合物、または芳香族化合物が好ましく用いられる。

【0028】

ジアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノペンタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、若しくは1,20-ジアミノエイコサン等の炭素数1~20の直鎖アルキレンを有するジアミン化合物、又は、1,2-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、2-メチル-1,3-ジアミノプロパン等の炭素数1~20の分岐したアルキレンを有するジアミン化合物が挙げられる。

10

【0029】

アミノアルコール化合物としては、エタノールアミン、3-アミノプロパノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、7-アミノペンタノール、8-アミノオクタノール、9-アミノノナノール、10-アミノデカノール、12-アミノドデカノール、若しくは20-アミノエイコサノール等の炭素数1~20の直鎖アルキレンを有するアミノアルコール化合物、又は、イソブタノールアミン、1,2-ジアミノプロパノール、1,2-ジアミノブタノール、1,3-ジアミノブタノール、1,2-ジアミノプロパノール、若しくは2-メチル-1,3-ジアミノプロパノール等の炭素数1~20の分岐したアルキレンを有するアミノアルコール化合物が挙げられる。

20

【0030】

ヒドロキシカルボン酸化合物としては、グリコール酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、4-ヒドロキシ酪酸、6-ヒドロキシカプロン酸、8-ヒドロキシカプリル酸、10-ヒドロキシカプリン酸、12-ヒドロキシライリン酸、18-ヒドロキステアリン酸、若しくは20-ヒドロキアラキジン酸などの炭素数1~20の直鎖アルキレンを有するヒドロキシカルボン酸化合物、又は、3-ヒドロキシ酪酸などの炭素数1~20の分岐したアルキレンを有するヒドロキシカルボン酸化合物が挙げられる。

【0031】

アミノカルボン酸化合物としては、グリシン、3-アミノプロピオン酸、4-アミノ酪酸、6-アミノカプロン酸、8-アミノカプリル酸、10-アミノカプリン酸、12-アミノライリン酸、18-アミノステアリン酸、若しくは20-アミノアラキジン酸などの炭素数1~20の直鎖アルキレンを有するアミノカルボン酸化合物、又は、3-アミノ酪酸などの炭素数1~20の分岐したアルキレンを有するアミノカルボン酸化合物が挙げられる。

30

【0032】

ジオール化合物としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、若しくは1,20-エイコサンジオール等の炭素数1~20の直鎖アルキレンを有するジオール化合物、又は、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、若しくは2-メチル-1,3-プロパンジオール等の炭素数1~20の分岐したアルキレンを有するジオール化合物が挙げられる。

40

【0033】

多価アルコール化合物としては、1,2,3-プロパントリオール(すなわち、グリセロール)、1,2,3-ブタントリオール、オリゴビニルアルコール(重合度が10~20)、ポリビニルアルコール(重合度が21以上)、若しくは1,2,3,4,5,6-シクロヘキサンヘキサオール(すなわち、イノシトール)等が挙げられる。

【0034】

50

ジアミド化合物としては、オキサミド、マロンアミド、2-メトキシプロパンジアミド、1,6-ヘキサンジアミド、又は1,8-オクタンジアミド等が挙げられる。

【0035】

芳香族化合物としては、芳香環のオルト位に、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、及びアミド基からなる群から選択される2以上の同一若しくは異なる官能基を有する芳香族化合物が挙げられ、例えば、カテコール、無水フタル酸、オルトフェニレンジアミン、オルトアミノフェノール、サリチル酸、若しくはオルトアミノ安息香酸などが挙げられる。

【0036】

また、第2モノマーとしては、上述した有機化合物に替えて又は加えて、環状カーボネートを用いることができる。環状カーボネートは、炭素数2~4のアルキレンジオールと炭酸とのエステルであり、例えば、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、又は炭酸イソブチレン等が挙げられる。

10

【0037】

なお、第2モノマーとしては、シュウ酸を除く。

【0038】

(窒化炭素の製造方法)

本実施の形態の窒化炭素の製造方法は、上述した第1モノマーと第2モノマーとを、秤量後、混合して混合物を調製する工程と、この混合物を加熱して第1モノマーと第2モノマーとを重合する工程とを含む。

【0039】

重合工程における加熱の条件は、第1モノマーと第2モノマーとが十分に重合する温度および時間であれば特に限定されないが、例えば、モノマーとして選択する化合物の種類によって変わるものの、10~20 /分の昇温速度で、300~900 まで昇温し、1~3時間にわたりこの温度を維持することが好ましく、昇温速度が15 /分で、550 まで昇温し、2時間にわたりこの温度に維持することがより好ましい。高温(例えば900 )で加熱することで、炭素数を制御したり、表面積を増大させたりすることもできる。

20

【0040】

(バンドギャップの制御)

混合工程における第1モノマーと第2モノマーとのモル比は、100:0.1~100:100である。モル比をこの範囲にすることで、得られる重合体のバンドギャップを2.7付近から0 eVまでの非常に広い領域で制御することができる。

30

【0041】

モノマーとして選択する化合物の種類や、第1モノマーと第2モノマーとのモル比によって、所望のバンドギャップを有する重合体を得ることができる。例えば、第2モノマーとしてジアミン化合物を選択すると、少量のジアミンを添加することで、バンドギャップを大きく低下させることができる。一方、第2モノマーとして環状カーボネートを選択すると、ジアミン化合物と比べて、添加量に対するバンドギャップの低下は小さく、よって、バンドギャップを精度よく目的の値に制御させることができる。

【0042】

少量の添加でバンドギャップを大きく低下できる第2モノマーとしては、ジアミン化合物の他に、アミノアルコール化合物、ジオール化合物を挙げることができる。またジアミン化合物およびジオール化合物等において、アルキレン鎖の長い化合物を用いることで、少量の添加でバンドギャップを大きく低下させることができる。

40

【0043】

また、バンドギャップを精度よく目的の値に制御させる第2モノマーとしては、炭酸プロピレン化合物の他に、多価アルコール化合物、アミノカルボン酸化合物、ジアミド化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物等が挙げられ、添加量の選定により、精度よく目的とするバンドギャップを持つ窒化炭素を得ることができる。第1モノマーと第2モノマーとのモル比は、100:0.1~100:100の範囲であることが好ましく、バンドギャッ

50



プの高さや精度は、目的により決まるものであり、当該範囲及び第2モノマーの種類を選択により達成できる。

【0044】

このように、目的に応じて使用する化合物を選定したり、又は混合したりすることができる。窒化炭素のバンドギャップの値は、 $0.01 \sim 2.5 \text{ eV}$ の範囲に制御することが好ましい。窒化炭素のバンドギャップの値は、窒化炭素の用途に応じて、所望する値または範囲に制御することができる。

【0045】

$0.01 \sim 2.5 \text{ eV}$ の範囲のバンドギャップを有する窒化炭素は、窒素が平面構造内に存在することで、n型半導体としての性能を持つ。よって、本実施の形態の半導体材料は、上述した $0.01 \sim 2.5 \text{ eV}$ の範囲のバンドギャップを有するように制御して製造した本実施の形態の窒化炭素からなるものである。

10

【実施例】

【0046】

以下に実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0047】

[実施例1] ジシアンジアミドと1,6-ジアミノヘキサンとの重合体

(重合)

ジシアンジアミド(東京化成工業、純度 $>98.0\%$ ) $1.0 \text{ g}$ に、これをモル比で100とすると、 $0 \sim 20$ のモル比で1,6-ジアミノヘキサン(東京化成工業、純度 $>99.0\%$ )を混合し、この混合物をアルミナるつぼに入れ蓋をし、マッフル炉(デンケン、型式:KDF S-70)で昇温速度 $15 \text{ /分}$ で $550$ まで昇温し、2時間、大気下で焼成して重合体を得た。その後、アルミナ乳鉢で焼成物を粉砕し、種々の測定をした。

20

【0048】

(バンドギャップ解析)

紫外可視近赤外分光光度計(島津製作所、型式:UV-3600)を用いて、得られた重合体の拡散反射スペクトル測定を、拡散反射ユニット(島津製作所、型式:ISR-3100)で行った。そして、Kubelka-Munk関数よりTaucプロットからバンドギャップのエネルギーを分光化学的に求めた。結果を表1に示した。1,6-ジアミノヘキサンを全く添加しない(モル比が0)場合、得られた重合体のバンドギャップは、 $2.7 \text{ eV}$ であり、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ であることが確認された。そして、1,6-ジアミノヘキサンを添加すると急激にバンドギャップが減少した。これは、広範囲の波長で電磁波を吸収するグラファイトに類似した挙動である。添加量を10モル比以上の比率にすると、バンドギャップは $0 \text{ eV}$ 近くまで達し、分光化学的にバンドギャップを求めることができなかった。表中、 $0 \text{ eV}$ に限りなく近いとして、「 $\sim 0$ 」と記載した。

30

【0049】

【表 1】

1, 6-ジアミノ ヘキサンの 添加量 (モル比)	0	0.1	0.5	1	2.5	5	10	20
バンドギャップ (eV)	2.70	2.08	1.74	0.72	0.33	0.12	~0	~0

10

## 【0050】

[ 実施例 2 ~ 8 ] ジシアンジアミドと種々の第 2 モノマーとの重合体  
( 重合 )

1, 6 - ジアミノヘキサンの代わりに表 2 に記載した第 2 モノマー、すなわち、エチレンジアミン ( 関東化学、鹿一級 )、1, 4 - ジアミノブタン ( 東京化成工業、純度 > 98 . 0 % )、エチレングリコール ( 東京化成工業、純度 > 99 . 5 % )、アミノエタノール ( 関東化学、純度 > 99 . 5 % )、グリシン ( ナカライテスク、試薬特級 )、オキサミド ( 東京化成工業、純度 > 98 . 0 % )、グリコール酸 ( 東京化成工業、純度 > 98 . 0 % ) を、表 2 に記載したモル比で混合したほかは、実施例 1 と同じ方法で重合体を得た。用いた第 2 モノマーは、いずれもジシアンジアミドと良好な反応を示した。

20

## 【0051】

( バンドギャップ解析 )

実施例 1 と同様の方法で重合体のバンドギャップを測定した。結果を表 2 に示した。いずれの第 2 モノマーも、第 2 モノマーの添加量の増加と共にバンドギャップは低くなった。

## 【0052】

30

【表 2】

実施例 番号	第2モノマー	添加量(モル比)					
		5	10	15	20	25	50
		バンドギャップ(eV)					
実施例2	エチレンジアミン	1.44	0.72	0.43	—	0.22	—
実施例3	1,4-ジアミノブタン	0.28	—	—	—	—	—
実施例4	エチレングリコール	1.62	1.22	—	—	0.45	0.27
実施例5	アミノエタノール	—	0.63	—	—	—	—
実施例6	グリシン	1.59	1.33	1.17	—	0.75	—
実施例7	オキサミド	—	—	—	—	—	0.95
実施例8	グリコール酸	—	1.22	—	—	—	0.55

10

20

## 【0053】

[比較例1~4] ジシアンジアミドと、官能基が1つのモノマーとの重合体  
(重合)

1,6-ジアミノヘキサンの代わりに表3に記載した1つの官能基しか有さないモノマーであるn-ヘキシルアルコール(東京化成工業、純度>98.0%)、n-ヘキシルアミン(東京化成工業、純度>99.0%)、酢酸(関東化学、特級)、アセトアミド(関東化学、特級)を、表3に記載したモル比で混合したほかは、実施例1と同じ方法で重合体を得た。表3の各モノマーとの反応ではバンドギャップの低下は観測されず、良好な反応を示さなかった。

30

## 【0054】

## 【表3】

比較例番号	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
1つの分子鎖に官能基が1つの分子	n-ヘキシルアルコール	n-ヘキシルアミン	酢酸	アセトアミド
添加量(モル比)	10	10	10	10

40

## 【0055】

[比較例5] ジシアンジアミドとシュウ酸との重合体  
(重合)

1,6-ジアミノヘキサンの代わりにシュウ酸(松葉薬品、純度99.6%)を混合したほかは、実施例1と同じ方法で重合体を得た。しかし、シュウ酸との反応ではバンドギャップの低下は観測されず、ジシアンジアミドとシュウ酸とでは良好な反応を示さなかつ

50

た。

【 0 0 5 6 】

[ 実施例 9 ~ 1 5 ] ジシアンジアミドとアルキレンジオールとの重合体  
( 重合 )

1 , 6 - ジアミノヘキサンの代わりに表 4 に示した炭素数が 2 ~ 1 2 より選択されたアルキレンジオールを、モル比 1 0 で混合したほかは、実施例 1 と同じ方法で重合体を得た。

【 0 0 5 7 】

( バンドギャップ解析 )

実施例 1 と同様の方法で重合体のバンドギャップを測定した。結果を表 4 に示した。アルキレンジオールのアルキレン鎖が長くなるほど、バンドギャップは低くなる傾向があった。

10

【 0 0 5 8 】

【 表 4 】

実施例 番号	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
アルキレンジ オールの炭素 数	2	3	4	6	9	10	12
アルキレンジ オールの製造 元及び純度	東京化成 >98. 0%	東京化成 >98. 0%	東京化成 >99. 0%	東京化成 >97. 0%	東京化成 >98. 0%	東京化成 >95. 0%	東京化成 >97. 0%
バンドギャップ ( eV )	1. 22	0. 44	0. 78	0. 44	0. 34	0. 24	0. 054

20

30

【 0 0 5 9 】

[ 実施例 1 6 ] ジシアンジアミドと環状カーボネートとの重合体  
( 重合 )

1 , 6 - ジアミノヘキサンの代わりに、モル比で 0 ~ 1 0 0 の比率で炭酸プロピレン ( 関東化学、電気化学用、純度 9 9 . 5 % ) を混合したほかは、実施例 1 と同じ方法で重合体を得た。重合体の生成量を表 5 に示した。炭酸プロピレンの添加量がモル比で 5 0 までは、0 . 4 g 以上の収量で重合体を得られた。

【 0 0 6 0 】

( バンドギャップ解析 )

実施例 1 と同様の方法で重合体のバンドギャップを測定した。結果を表 5 に示した。炭酸プロピレンの添加量の増大するほど、バンドギャップは低くなった。添加量をモル比で 5 0 以上の比率にすると、バンドギャップは 0 e V 近くまで達し、分光化学的にバンドギャップを求めることができなかった。

40

【 0 0 6 1 】

( 元素分析 )

炭素と窒素原子の原子数比 ( C / N 比 ) を求めるために、走査型電子顕微鏡により E D X 分析を行い、分析結果を炭酸プロピレンの添加量が 0 の場合の重合体の C / N 比で強度補正し、結果を表 5 に示した。炭酸プロピレンの添加量の増大により、バンドギャップの低下したことに伴い、C / N 原子数比が増大している。

50

【 0 0 6 2 】

【表 5】

炭酸プロピレンの添加量 (モル比)	0	1	3	5	10	20	50	100
バンドギャップ (eV)	2.70	1.90	1.56	1.08	0.62	0.40	~0	~0
C/N原子数 比	0.75	0.77	0.77	0.79	0.82	0.83	1.66	3.23
生成量(g)	0.55	0.52	0.39	0.48	0.47	0.32	0.40	0.13

10

【 0 0 6 3 】

(赤外線分析)

20

実施例 16 で得られた重合体の赤外線吸収スペクトル (サーモサイエンティフィック Nicoret 6700) を測定した。その結果を図 1 に示した。炭酸プロピレンの添加量に関わらず、炭酸プロピレンの添加量がモル比で 0 のときの  $g - C_3N_4$  と類似した赤外吸収を示した。一方で、添加量が増大するに従って、スペクトルがブロード化した。800  $cm^{-1}$  付近の特徴的な吸収は、トリアジン構造に由来している。添加量がモル比で 20 までは、その吸収が明確に観測できるが、モル比が 50 以上では、観測できないことから、添加量の増大に伴いトリアジン構造が大きく変化していることを示している。その結果は以下に述べる粉末 X 線解析の結果とも一致する。

【 0 0 6 4 】

(粉末 X 線回折 (XRD) による構造解析)

30

実施例 16 で得られた重合体の構造を粉末 X 線回折 (リガク、MiniFlex II) で解析した。その結果を図 2 に示した。炭酸プロピレンの添加量がモル比で 0 のときの  $g - C_3N_4$  の XRD パターンは、 $13^\circ$  のトリストリアジン周期構造 (面内) によるシグナルと、 $27^\circ$  のトリストリアジン層の層間距離に由来したパターンである。炭酸プロピレンの添加量が増大するに従って、層間距離に由来するシグナルは、低角側にシフトしており (面間距離が長くなる傾向)、グラファイトの面間距離 ( $26^\circ$ ) に近づいていくことが分かる。また、 $13^\circ$  のトリストリアジン周期構造 (面内) によるシグナルは、炭酸プロピレンの添加量がモル比で 20 のときまで見られるが、それ以上になると、 $27^\circ$  のシグナルのブロード化と共に観測できなくなる。これらは、炭酸プロピレンの添加量の増大により、炭素原子の存在比が増大していることを示唆している。

40

【 0 0 6 5 】

(走査型電子顕微鏡による観察)

実施例 16 で得られた、炭酸プロピレンがモル比で 10 の場合の重合体を走査型電子顕微鏡 (日本電子、JEM7600) で観察した。その結果を図 4 に示した。図 4 中で指示する部分が、層状構造となっていることが分かる。

【 0 0 6 6 】

[実施例 17] ジシアンジアミドと環状カーボネートとの重合体

(重合)

1, 6 - ジアミノヘキサンの代わりに、モル比で 0 ~ 20 の比率で炭酸エチレン (関東化学、電気化学用、純度 99.5%) を混合したほかは、実施例 1 と同じ方法で重合体を

50

得た。

【0067】

(バンドギャップ解析)

実施例1と同様の方法で重合体のバンドギャップを測定した。結果を表6に示した。他の実施例と比較して、炭酸エチレンの添加量の増大に伴うバンドギャップの減少量は小さかった。

【0068】

【表6】

炭酸エチレンの添加量 (モル比)	0	1	3	5	10	20
バンドギャップ (eV)	2.70	1.95	1.44	0.92	0.99	0.63

10

20

【0069】

[比較例6] ジシアンジアミドとカーボネートとの重合体

1,6-ジアミノヘキサンの代わりに、モル比15の比率で炭酸ジメチル粉末(関東化学、電気化学用、純度99.5%)を混合したほかは、実施例1と同じ方法で重合体を得た。しかし、バンドギャップの低下は観測されなかった。

【0070】

[実施例18~19] ジシアンジアミドと、水酸基が2つ以上のモノマーとの重合体(重合)

1,6-ジアミノヘキサンの代わりに、表7に示した2以上の水酸基を有するモノマーであるカテコール(ナカライテスク、純度95.0%)またはグリセロール(和光純薬、純度97.0%)を、モル比10で混合したほかは、実施例1と同じ方法で重合体を得た。

30

【0071】

(バンドギャップ解析)

実施例1と同様の方法で重合体のバンドギャップを測定した。結果を表7に示した。芳香環に2つの水酸基を有するカテコールも、多価アルコールであるグリセロールも、同様にバンドギャップは低くなった。

【0072】

【表 7】

実施例番号	水酸基を有するモノマー	バンドギャップ(eV)
実施例18	カテコール	0.52
実施例19	グリセロール	0.46

10

## 【0073】

〔比較例7〕メラミンと炭酸プロピレンとの重合体

実施例16のジシアンジアミドの代わりにメラミン（東京化成工業、純度>98%）を用いたほかは、実施例16と同じ方法で重合体を得た。メラミンは、 $g - C_3N_4$ の原材料としてジシアンジアミドと同様に用いられているものの、炭酸プロピレンとの重合体では、バンドギャップの変化が観測できなかった。

20

## 【0074】

〔比較例8〕尿素と炭酸プロピレンとn重合体

実施例16のジシアンジアミドの代わりに尿素（東京化成工業、純度>99%）を用いたほかは、実施例16と同じ方法で重合体を得た。尿素は、 $g - C_3N_4$ の原材料としてジシアンジアミドと同様に用いられているものの、炭酸プロピレンとの重合体では、バンドギャップの変化が観測できなかった。

## 【0075】

〔実施例20〕ジシアンジアミド、メラミン、及びエチレングリコールの重合体（重合）

30

ジシアンジアミドとメラミンの重量比を変化させ、ジシアンジアミドとメラミンの総重量が1gになるように混合した。ジシアンジアミドとメラミンの混合物をモル比で100とし、それに対しモル比で50のエチレングリコールを加え、メノウ乳鉢で混ぜ合わせた。これをアルミナるつぼに入れ蓋をし、マッフル炉で昇温速度15 /分で550 まで昇温し、2時間、大気下で焼成し、重合体を得た。その後、アルミナ乳鉢で粉碎し測定に供した。

## 【0076】

（バンドギャップ解析）

実施例1と同様の方法で重合体のバンドギャップを測定した。結果を表8に示した。ジシアンジアミドの重量比が10~30%のときにバンドギャップの低下が見られ、ジシアンジアミドの重量比が増大するにつれてバンドギャップは低くなった。

40

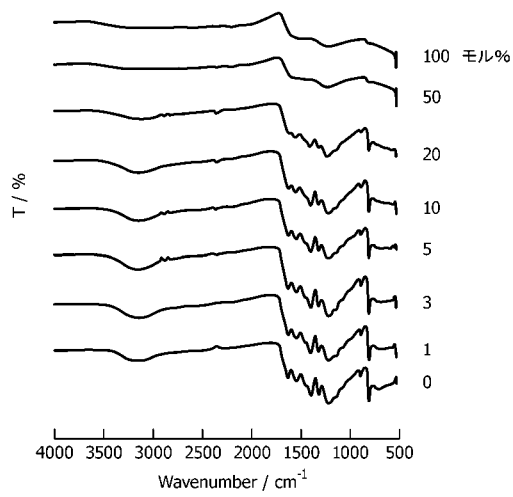
## 【0077】

【表 8】

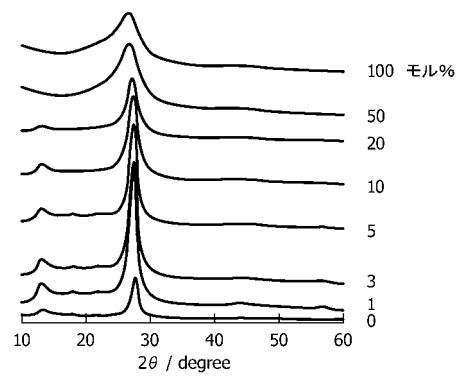
ジシアンジアミドと メラミンの混合重量比	30:70	20:80	15:85	10:90	0:100
バンドギャップ (eV)	0.39	0.92	0.99	1.71	2.70

10

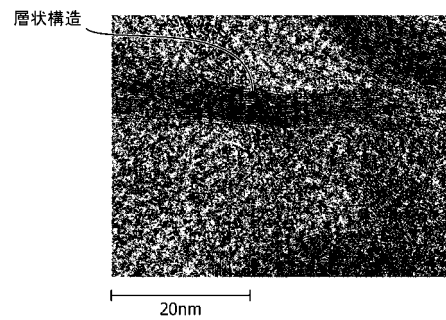
【図 1】



【図 2】



【図 3】





## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/044203
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. C01B21/082(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) Int.Cl. C01B21/082  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII), CAPLUS (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	CN 105536844 A (NANJING TECH UNIVERSITY) 04 May 2016, claims 1, 3, paragraph [0023] (Family: none)	1-3, 5-9 5 4
X Y A	CN 103145108 A (CHONGQING TECHNOLOGY AND BUSINESS UNIVERSITY) 12 June 2013, claims 1, 8, paragraphs [0158], [0162] (Family: none)	1, 2, 5-9 5 3, 4
X Y A	CN 107159291 A (NANJING INNOVATION CENTRE FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION INDUSTRY CO., LTD.) 15 September 2017, claims 1, 2 (Family: none)	1-3, 6-9 5 4
<input 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 15 February 2019 (15.02.2019)		Date of mailing of the international search report 26 February 2019 (26.02.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 4 4 2 0 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B21/082(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. C01B21/082			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII), CAplus (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y A	CN 105536844 A (南京工业大学) 2016.05.04, 請求項1, 3, [0023] (ファミリーなし)	1-3, 5-9 5 4	
X Y A	CN 103145108 A (重庆工商大学) 2013.06.12, 請求項1, 8, [0158], [0162] (ファミリーなし)	1, 2, 5-9 5 3, 4	
<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			
国際調査を完了した日 15.02.2019		国際調査報告の発送日 26.02.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 西山 義之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	
		4G	3129

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 4 4 2 0 3
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
X Y A	CN 107159291 A (南京环保产业创新中心有限公司) 2017.09.15, 請求 項1, 2 (ファミリーなし)	1-3, 6-9 5 4

## フロントページの続き

(81)指定国・地域 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

- (72)発明者 栗原 正人  
山形県山形市小白川町一丁目4番12号 国立大学法人山形大学内
- (72)発明者 石崎 学  
山形県山形市小白川町一丁目4番12号 国立大学法人山形大学内
- (72)発明者 荒井 みゆ  
山形県山形市小白川町一丁目4番12号 国立大学法人山形大学内

(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。