

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/060890

発行日 平成21年5月7日 (2009.5.7)

(43) 国際公開日 平成19年5月31日 (2007.5.31)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
HO 1 B	1/08	(2006.01)	HO 1 B	1/08		4 G 0 7 6		
CO 1 F	7/16	(2006.01)	CO 1 F	7/16		5 C 1 3 5		
CO 1 F	7/02	(2006.01)	CO 1 F	7/02	D	5 G 3 0 1		
HO 1 B	13/00	(2006.01)	HO 1 B	13/00	Z			
HO 1 J	1/304	(2006.01)	HO 1 J	1/30	F			

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

出願番号 特願2007-546420 (P2007-546420)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2006/322991
 (22) 国際出願日 平成18年11月17日 (2006.11.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-339538 (P2005-339538)
 (32) 優先日 平成17年11月24日 (2005.11.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 503360115
 独立行政法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
 (74) 代理人 100108671
 弁理士 西 義之
 (72) 発明者 細野 秀雄
 神奈川県大和市下鶴間2786-4-212
 (72) 発明者 金 聖雄
 神奈川県川崎市高津区坂戸3-20-1-203
 (72) 発明者 林 克郎
 東京都町田市小川1531-1 エントランス町田606

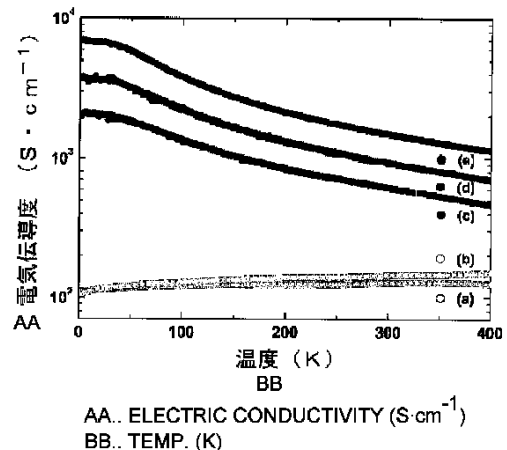
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属的電気伝導性 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物とその製法

(57) 【要約】

$12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 中のフリー酸素を電子で置換したエレクトライド $C12A7$ において、金属的電気伝導を示し、室温での電気伝導度が $5 \times 10^2 S/cm$ 超を有する物質を得ることは困難であった。

チタン金属蒸気と $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 単結晶、焼結体又は薄膜を、600 超、1450 未満の温度で、240時間未満熱処理することにより、金属的電気伝導を示し、室温での電気伝導度が、 $5 \times 10^2 S/cm$ 超の値を示すエレクトライド $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ が得られる。さらに該エレクトライドを加工した電子放出チップを用いて、熱電場電子放出を実現できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

12CaO・7Al₂O₃化合物の結晶中に存在するケージ中に含まれるフリー酸素イオンを、該酸素イオン当り2個の電子(e⁻と記述。)で置換し、実質的に[C₂₄A₂₈O₆₄]⁴⁺(4e⁻)と記述され、室温での電気伝導度が5×10²S/cm超10⁵S/cm未満で、電気伝導度が温度の低下と共に増加する金属的電気伝導を示すことを特徴とするエレクトライド12CaO・7Al₂O₃化合物。

【請求項 2】

チタン金属(Ti)の蒸気中で、12CaO・7Al₂O₃単結晶、12CaO・7Al₂O₃化合物粉末又は基板上に作成した該化合物薄膜を600 から1450 の温度範囲に、1時間以上240時間未満、加熱保持して熱処理することによって、前記フリー酸素イオンを電子で置換することを特徴とする請求項1に記載される化合物の製造方法。

10

【請求項 3】

チタン金属(Ti)片又は粉末と、12CaO・7Al₂O₃単結晶、12CaO・7Al₂O₃化合物粉末又は基板上に作成した該化合物薄膜を、容器中に真空封入し、加熱保持して、発生するチタン金属(Ti)の蒸気中で熱処理すること特徴とする請求項2記載の製造方法

【請求項 4】

請求項1に記載された化合物を電子放出材料に用いたことを特徴とする電子放出素子。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、12CaO・7Al₂O₃化合物(以下C12A7と記す。)に高濃度に電子を導入し、金属的電気伝導、すなわち、電気伝導度が温度の低下と共に増加する化合物、該化合物の製造方法と、該化合物の用途に関する。

【背景技術】

【0002】

1970年にH. B. Bartlらは、C12A7結晶が2分子を含む単位胞にある66個の酸素のうち2個を、結晶中に存在するケージ(籠状構造)内の空間に「フリー酸素」として包接しているという、特異な特徴を持つことを示していた(非特許文献1)。以後、このフリー酸素が種々の陰イオンに置換できることが明らかにされた。

30

【0003】

本発明者らの一人である細野は、CaCO₃とAl₂O₃又はAl(OH)₃を原料とし、空气中で1200 の温度で固相反応により合成したC12A7結晶の電子スピン共鳴を測定することで、1×10¹⁹個cm⁻³程度のO₂⁻が包接されていることを発見し、フリー酸素の一部がO₂⁻の形でケージ内に存在するというモデルを提案した(非特許文献2、3)。

【0004】

本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略12:14の原子当量比で混合した原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させ、10²⁰個cm⁻³以上の高濃度の活性酸素種を包接するC12A7化合物が得られることを新たに見出した。その化合物自体、その製法、包接イオンの取り出し手段、活性酸素イオンラジカルの同定法、及び該化合物の用途に関する発明について、特許出願した(特許文献1)。さらに、本発明者らは、高濃度の活性酸素種を含むC12A7化合物単結晶と、気泡の無いC12A7単結晶の製造方法に関する発明について特許出願している(特許文献2)。

40

【0005】

また、該化合物中のOH⁻イオンなど酸素以外のアニオン濃度を制御し、700 付近で、活性酸素を包接させたり、取り出したりする方法を新たに見出し、これに関する発明を特許出願した(特許文献3)。また、水中、水分を含む溶媒中、又は水蒸気を含む気体中で水和反応させたC12A7化合物粉末を、酸素雰囲気中で焼成することにより、OH⁻

50

イオンを 10^{21} 個 cm^{-3} 以上の濃度で含む C 1 2 A 7 化合物を合成し、その化合物自体、その製法、OH⁻イオンの同定法、及び該化合物の応用に関する発明について、特許出願した(特許文献4)。

【0006】

また、水素陰イオンを含む C 1 2 A 7 化合物に電場を印加し、水素陰イオンを真空中に引き出せることを見出した。さらには、紫外線又はX線照射により緑色の着色が生じること、同時に電氣的絶縁体から電気伝導体に永続的に変化し、加熱又は強い可視光の照射により再び絶縁状態に戻せることも発見し、これの応用に関する発明について特許出願した(特許文献5、非特許文献4)。また、C 1 2 A 7 に、アルカリ金属を包接させることによって、本来は電氣的絶縁体である C 1 2 A 7 を電気伝導体に永続的に転換させる方法と、室温大気中で電気伝導性を発現できる材料に関する発明について特許出願した(特許文献6)。なお、C 1 2 A 7 の電気伝導性に及ぼす水素還元の効果について報告されている(非特許文献5)。

10

【0007】

エレクトライド(Electride)化合物は、J. L. D y e がはじめて提案した概念(非特許文献6)で、クラウンエーテルを陽イオンとし、電子を陰イオンとした化合物などではじめて実現した。エレクトライドは、陰イオンとして含まれる電子のホッピングにより電気伝導性を示す事が知られている。その後いくつかの有機化合物エレクトライドが見出されたが、これらの化合物は、いずれも、200K程度以下の低温でのみ安定であり、空気や水と反応する著しく不安定な化合物である。

20

【0008】

最近、シリカを骨格とするゼオライト化合物粉末に、セシウムをドーブすることで無機エレクトライド化合物が見出された。シリカゼオライトにクラウンエーテルのような錯形成の役割を演じさせ、室温安定化を狙ったものである。しかしながら、この化合物も、水分との反応性が高く、化学的に不安定である(非特許文献7)。また、エレクトライド化合物の優れた電子放出特性を用いたダイオードが提案されている(特許文献8)が、これまで得られたエレクトライド化合物が温度及び化学的に不安定なため、提案された真空ダイオードは低温でしか作動しない。

【0009】

本発明者らは、C 1 2 A 7 単結晶をアルカリ金属及びアルカリ土類金属蒸気中で、高温で熱処理すること、不活性イオンをイオン打ち込みすること、又は炭素を含む還元雰囲気中から直接固化することで、 10^3 S / cm 未満の電気伝導度を有するC 1 2 A 7 化合物が見出され、関連する発明について特許出願した(特許文献9)。これらの高電気伝導度を有するC 1 2 A 7 は、該化合物中のフリー酸素がほとんどすべて電子で置換されたものであり、実質的に $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} (4e^-)$ と記述され、無機エレクトライド化合物とみなすことができる(非特許文献8)。本発明者らは、さらに、C 1 2 A 7 またはその同型化合物を水素雰囲気中で熱処理したプロトン・電子混合伝導体に関する発明(特許文献9)や電気伝導性複合酸化物結晶化合物に関する発明(特許文献10)について特許出願した。

30

【0010】

- 【特許文献1】特願2001-49524(特開2002-3218号公報)
- 【特許文献2】特願2001-226843号(特開2003-40697号公報)
- 【特許文献3】特願2001-321251(特開2003-128415号公報)
- 【特許文献4】特願2001-117546(特開2002-316867号公報)
- 【特許文献5】特願2003-586095(再表03/089373)
- 【特許文献6】特願2002-188561(特開2004-26608号公報)
- 【特許文献7】米国特許第5,675,972号明細書・図面
- 【特許文献8】PCT/JP2004/001507(WO2005/000741 A1)
- 【特許文献9】特願2003-209138(特開2005-67915号公報)
- 【特許文献10】特願2004-136942(特開2005-314196号公報)

40

50

【非特許文献1】H.B.Bartl and T.Scheller, Neues Jahrb. Mineral, Monatsh. 1970, 547

【非特許文献2】H.Hosono and Y.Abe, Inorg.Chem. 26, 1193, 1987

【非特許文献3】細野秀雄 他「材料科学」, 第33巻, 第4号, p171-172, 1996

【非特許文献4】K.Hayashi, Satoru Matsuishi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, Nature Vol. 419, No. 6906, pp. 462-465, 3 October 2002

【非特許文献5】A.R.West, et al., Solid State Ionics, Vol. 59, pages 257-262 (1993)

【非特許文献6】J.Tehan, B.L.Barrett, J.L.Dye, J. Am. Chem. Soc., 96, 7203-7208 (1974)

【非特許文献7】Ichimura, J.L.Dye, M.A.Cambior, L.A.Villaescusa, J. Am. Chem. Soc., 124, 1170, (2002)

【非特許文献8】S. Matsuishi, Y.Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, and H. Hosono, Science 301626-629 (2003) 10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

これまで、 CaO と Al_2O_3 の固溶系において、室温で高い電気伝導性 ($> 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$) を有する物質を得ることは困難であった。また、上に述べた水素陰イオンを包接した C_{12}A_7 では、永続的な電気伝導性を実現するためには、紫外線照射の処理が必要であり、高温にすると、電気伝導率が低下するなどの問題があった。

【0012】

また、 C_{12}A_7 単結晶をアルカリ金属及びアルカリ土類金属蒸気中で高温熱処理すること、 C_{12}A_7 単結晶及び薄膜に不活性イオンをイオン打ち込みすること、又は炭素を含む還元雰囲気中から直接 C_{12}A_7 化合物を固化することで、 C_{12}A_7 のフリー酸素を電子で置換して得られる C_{12}A_7 エレクトライドでは、電気伝導度は、室温で 10^3S/cm 未満で、温度の低下とともに、電気伝導度が低下する半導体的電気伝導、又は、電気伝導度が一定の値を保つ縮退半導体的電気伝導であり、金属的電気伝導を示す C_{12}A_7 エレクトライドは得ることはできなかった。 20

【0013】

電子放出材料として、 C_{12}A_7 エレクトライドを使用する場合には、室温で、 $5 \times 10^2 \text{S/cm}$ 超の電気伝導度を有し、金属的な電気伝導を示す化合物が望まれている。本発明が解決しようとする課題は、金属的な電気伝導を示す C_{12}A_7 エレクトライドとその製法を見出すことである。 30

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、 C_{12}A_7 単結晶を高温熱処理する際に用いる金属蒸気の種類をアルカリ金属及びアルカリ土類金属から、さらに範囲を広げて、 C_{12}A_7 化合物中のフリー酸素の引き抜きプロセスに関する研究を精力的に実施した結果、チタン金属が、アルカリ金属及びアルカリ土類金属より、優れたフリー酸素引き抜き効果を有することを見出した。

【0015】

チタン金属は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属に比べて、熱力学フリーエネルギーの考察からは、フリー酸素引き抜き能力は劣っている。しかし、チタン金属は融点が高く (約 1670°C)、チタン金属の蒸気を用いた場合には、 C_{12}A_7 の熱処理温度を高温にすることが可能である。さらに、フリー酸素引き抜きの結果 C_{12}A_7 の表面に堆積して生成する TiO_x 化合物膜中を酸素イオンが拡散できるため、該膜の外側表面に付着したチタン金属もフリー酸素引き抜き機能を保持しており、 C_{12}A_7 中のフリー酸素が枯渇するまでフリー酸素引き抜き反応が継続する。 40

【0016】

一方、例えばアルカリ土類金属である Ca 蒸気を用いた場合は、 Ca 金属の融点が高いため (約 870°C)、カルシウム (Ca) 金属の蒸気を用いた場合には、 C_{12}A_7 の熱処理温度を高温にできない。また、フリー酸素引き抜きの結果 C_{12}A_7 の表面に堆積して生じる CaO が C_{12}A_7 の表面を完全にカバーするとそれ以上はフリー酸素引き抜き 50

反応が継続しないなどの欠点がある。

【0017】

上記理由により、チタン金属の蒸気を用いると、アルカリ金属及びアルカリ土類金属蒸気を用いた場合に比較し、C12A7中のフリー酸素を、より短時間で、ほぼ完全に電子で置換することができ、より高い電子濃度を得ることができる。加えて、電子濃度が最大になると、電子と結晶格子との相互作用が減少し、電子はより動きやすくなり、金属的な電気伝導を示す。

【0018】

すなわち、本発明は、下記のものからなる。

(1) $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物の結晶中に存在するケージ中に含まれるフリー酸素イオンを、該酸素イオン当り2個の電子(e^- と記述。)で置換し、実質的に $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(4e^-)$ と記述され、室温での電気伝導度が $5 \times 10^2 S/cm$ 超 $10^5 S/cm$ 未満で、電気伝導度が温度の低下と共に増加する金属的電気伝導を示すことを特徴とするエレクトライド $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物。

10

【0019】

(2) チタン金属(Ti)の蒸気中で、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 単結晶、該化合物粉末又は基板上に作成した該化合物薄膜を600 から1450 の温度範囲に、1時間以上240時間未満、加熱保持して熱処理することによって、前記フリー酸素イオンを電子で置換することを特徴とする上記(1)に記載される化合物の製造方法。

20

【0020】

(3) チタン金属(Ti)片又は粉末と、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 単結晶、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物粉末又は基板上に作成した該化合物薄膜を、容器中に真空封入し、加熱保持して、発生するチタン金属(Ti)の蒸気中で熱処理すること特徴とする上記(2)に記載される化合物の製造方法。

(4) 上記(1)に記載された化合物を電子放出材料に用いたことを特徴とする電子放出素子。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明において出発物質とされるものは、C12A7単結晶、焼成により形成したC12A7粉末、又は基板上に堆積したC12A7薄膜でも良い。C12A7薄膜の基板としては、MgO、イットリヤ安定化ジルコニア(YSZ)が適しているが、チタン金属の蒸気を用いた熱処理温度に耐えられる材料を用いた基板でも良い。また、C12A7薄膜は単結晶薄膜でも、多結晶薄膜でも良い。

30

【0022】

出発物質であるC12A7は、カルシウムとアルミニウムを原子当量比で12:14含む原料を用い、焼成温度1200 以上、1415 未満で固相反応させることで合成される。代表的な原料は炭酸カルシウムと酸化アルミニウムである。

【0023】

単結晶は、固相反応で得られたC12A7を前駆体として、帯融法(FZ法)又はチョコラルスキー法(Cz法)によって得ることができる。FZ法によるC12A7単結晶の育成には、棒状のセラミック前駆体に赤外線を集光しながら前駆体棒を引き上げることにより溶融帯を移動させて、溶融帯-凝固部界面に単結晶を連続的に成長させる。本発明者らは、高濃度の活性酸素種を含むC12A7化合物単結晶と、気泡の無いC12A7単結晶の製造方法に関する発明について特許出願している(特許文献2;特開2003-40697号公報)。また、Cz法では、イリジウムルツボ中のC12A7融液に種結晶をつけ、種結晶を回転しながらC12A7単結晶を引き上げる。結晶育成中の雰囲気は、酸素を約2容積%含むアルゴン雰囲気が適している。

40

【0024】

C12A7薄膜は、C12A7焼結体をターゲットに用い、パススレーザ堆積法(PLD)によりMgOなどの基板上に成膜する。製膜法はPLD法に限られるものではなく

50

、スパッター法、プラズマ溶射法などの気相法を用いることができる。

【0025】

出発物質のC12A7焼結体、単結晶又は薄膜を、チタン金属の蒸気を含む雰囲気中、600 超1450 未満、望ましくは1000 超1450 未満の温度に、1時間以上240時間未満、望ましくは、10時間超14時間未満保持した後、300 /時間程度の降温速度で室温まで冷却する。

【0026】

チタン金属の蒸気を含む雰囲気は、石英ガラスのような熱的、化学的耐久性のある容器中にチタン金属片や粉末と出発物質のC12A7を真空封入し、600 超1450 未満、望ましくは1000 超1450 未満の温度に加熱してチタン金属の蒸気を発生させるとよい。C12A7は気相の金属蒸気と直接反応するのではなく、C12A7表面に堆積した金属Tiと反応すると思われるので、容器中のチタン金属の蒸気圧は、厳密に制御する必要はないが、600 超1450 未満の範囲内の選択する熱処理温度での平衡蒸気圧にするのに十分なチタン金属片や粉末が容器中に存在すれば加熱時間が1時間よりも長いので平衡蒸気圧になる。例えば、内容量10cm³の封管用石英ガラス管中に5gのチタン金属を封入すれば、平衡蒸気圧を得ることができる。または、別のところで平衡蒸気圧のチタン金属の蒸気を発生させ、これを600 以上、1450 未満に加熱しているC12A7のところに流通させても良い。

10

【0027】

いずれの方法でも、雰囲気中の酸素を除去するため、雰囲気は真空にする必要がある。石英ガラス管を用いた場合には、該ガラスの軟化点未満の温度で熱処理する必要があり、熱処理温度は1000 超1200 未満が適している。石英ガラスに代わって、アルミナ管を用いる場合には、1200 超1450 未満での熱処理が可能である。

20

【0028】

チタン金属の蒸気は、C12A7の表面にチタン金属として堆積し、C12A7の内部に包接されケージ中に含まれているフリー酸素とチタン金属とが反応して、C12A7の表面に酸化チタニウム(TiO_x)膜を形成する。C12A7を保持する温度を高温に保つとC12A7中の酸素拡散が早くなり、またC12A7の表面でのチタン金属とフリー酸素との反応速度が大きくなり、フリー酸素引抜が高速に進展する。焼結体及び薄膜試料で、フリー酸素引き抜き反応を緩やかにすることが要求される場合には、熱処理温度を600 程度の低温にすればよい。600 より低い温度では、チタン金属の蒸気圧が小さく、また、フリー酸素引き抜き反応速度が遅く、高濃度の電子を含むC12A7化合物を作成することができない。

30

【0029】

しかし、熱処理温度が1450 を超えるとC12A7が分解する、又は、融解してしまうためC12A7エレクトライドは得ることが出来ない。また、熱処理時間が240時間を越えると、石英管などから酸素が析出され、フリー酸素引き抜き反応が抑制され、C12A7エレクトライド中の電子濃度は飽和してしまう。石英ガラスからの酸素析出量が多いときは、逆に、電子含有量は減少してしまう。

【0030】

保持時間は1時間程度からフリー酸素引き抜き反応が見られるが、保持時間の長さと共に、引き抜かれるケージ中に含まれていたフリー酸素量が増加し、C12A7表面のTiO_x層が厚くなる。しかし、C12A7表面が完全にTiO_xで覆われても、TiO_x中に酸素が拡散するために、引き抜き反応が阻害されることはなく、熱処理時間を十分長く取れば、ほぼ完全に、すなわち約95%以上のフリー酸素を電子で置換することができる。引き抜かれたフリー酸素量、すなわちC12A7のケージ中に含まれる電子濃度は、X線回折スペクトル、TiO_x層の厚さ、0.4eV及び2.8eV付近にピークを持つ光吸収バンド強度、又は電気伝導度から求める事ができる。

40

【0031】

得られたエレクトライドC12A7化合物は、ケージ中に含まれるフリー酸素イオンを

50

、該酸素イオン当り2個の電子 (e^- と記述。) でほぼ完全に置換し、実質的に $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}$ ($4e^-$) と記述され、室温での電気伝導度が $5 \times 10^2 S/cm$ 超 $10^5 S/cm$ 未満で、電気伝導度が温度の低下と共に増加する金属的電気伝導を示す。

【0032】

得られたエレクトライド $C12A7$ 化合物を先端面積 $1 mm^2$ 程度の角錐形に加工し、真空中で、加熱して、電場を印加する。600 超 950 未満に試料を加熱すると、100 時間超に亘って安定で、平方センチメートル当たり1アンペア超の高密度熱電場電子ビームが放出される。比較的低温の900 で、6 kV 程度の低電場で効率よく電子が放出される原因は、フリー酸素に代わって導入された電子の仕事関数が、約 $2.1 eV$ と小さいためである。例えば、熱電場電子放出材料として実用化している LaB_6 の仕事関数は、 $2.7 eV$ であり、その動作温度は、1500 程度である。エレクトライド $C12A7$ の電気伝導度が $5 \times 10^2 S/cm$ 超になると、材料内での電圧降下が1 kV 未満となり、印加した電場がすべて有効に電子放出に寄与ようになる。また、電子放出時に材料からの発熱が無視でき、電子放出材料の温度制御が容易になる。

10

【実施例1】

【0033】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

チョコラルスキー法 (Cz 法) によって作製した $C12A7$ 単結晶を $3 mm \times 3 mm \times 10 mm$ の直方体に加工し、両面を鏡面研磨した。該単結晶薄板と約5 g のチタン金属片を、内部容量約 $10 cm^3$ の石英管中に入れ、真空封入した。5 個の該試料を、表1に示す熱処理条件の試料加熱温度、加熱時間で、熱処理を行った。熱処理後の試料の電子濃度と電気伝導度を表1に示す。

20

【表1】

試料No.	熱処理条件		電子濃度 $\times 10^{21}/cm^3$	電気伝導度 $\times 10^2 S/cm$
	温度 ($^{\circ}C$)	時間 (h)		
a	900	24		<2
b	1000	24		<2
c	1000	72	>1	8
d	1000	120	>1	10
e	1100	24	>1	15

30

【0034】

熱処理後の単結晶試料の表面はいずれも黒色であり、X線回折スペクトルから、試料の表面に TiO_x が付着していることが確認された。試料の表面から TiO_x 層を除去した単結晶は、X線回折パターンから、 $C12A7$ の結晶構造を維持していることが分かった。しかし、いずれの試料も、X線回折ピークの相対強度から、フリー酸素が引き抜かれている事が分かった。また、光反射スペクトルから求めた $2.8 eV$ 付近の吸収強度から、試料 c, d 及び e では、電子濃度が $10^{21}/cm^3$ 以上であることがわかった。

40

【0035】

図1に、試料 a, b, c, d 及び e に関する、4.2 K から 400 K での電気伝導度の温度変化を示す。試料 a 及び b の室温での電気伝導度は、 $2 \times 10^2 S/cm$ 未満で、電気伝導度が温度の上昇と共に増加する半導体的電気抵抗を示した。一方、試料 c, d 及び e では、いずれも、電気伝導度が温度の上昇と共に減少する金属的な振る舞いを示した。室温での電気伝導度は、試料 c は、 $8 \times 10^2 S/cm$ 、試料 d は、 $10 \times 10^2 S/cm$ 、試料 e では、 $15 \times 10^2 S/cm$ であった。すなわち、チタン金属の蒸気中での熱

50

処理により、金属電気伝導性を示し、室温での電気伝導度が $5 \times 10^2 \text{ S/cm}$ 超の値を有するエレクトライド C 1 2 A 7 が得られることが示された。

【実施例 2】

【0036】

図 2 に、熱電場電子放出装置を模式的に示す。試料 e を、 $0.6 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の直方体に加工し、さらに、その一方を、先端が $80 \mu\text{m}$ の平面を有する円錐形にチップ加工した。該チップ (1) を両側からグラファイト電極 (2) で挟み込み、さらに上部をレニウム金属フィルム (3) で包んだ。また、グラファイト電極 (2) を、該電極 (2) を支持する導電性部材 (7) で挟んだ。レニウム金属フィルム (3) は、グラファイト電極 (2) とチップ (1) 間に電気接続が取れない場合でも、グラファイト電極 (2) に電流を流

10

【0037】

グラファイト電極 (2) に電流を流し、該チップ (1) を加熱した。該チップ (1) の先端から 1 mm 離れた位置に引き出し電極 (4) を設定し、該チップ (1) と該電極 (4) 間に、0 から 6 kV の引き出し電圧を印加した。引き出し電極 (4) から下方に 30 mm 離れた位置にアノード電極 (5) を設置し、該チップ (1) からの放出電子ビーム (6) を測定した。この熱電場電子放出装置を真空チャンバー内に設置した。

【0038】

チャンバー内の真空度を $1.0 \sim 1.2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ にした後、チップに直接通電して、加熱し、引き出し電極に 6 kV の電場を印加し、放出電子ビームをアノード電極で捕獲し、そのアノード電流を各温度で測定した。図 3 に示すように、チップ温度 600 付近から、電子の放出が開始し、チップ温度 900 付近から、アノード電流が急速に増加した。チップ温度 900 、印加電圧 6 kV での熱電場放出電子ビームは、 $50 \mu\text{A}$ 超であり、このアノード電流は、 100 時間超に亘って、安定に持続した。すなわち、金属伝導性を有するエレクトライド C 1 2 A 7 が熱電場電子放出材料として使用できることが示された。

20

【図面の簡単な説明】

【0039】

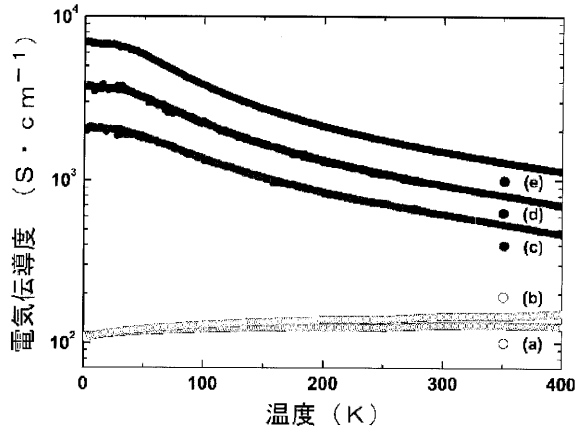
【図 1】実施例 1 における試料 a、b、c、d 及び e の電気伝導度の温度変化を示すグラフである。

30

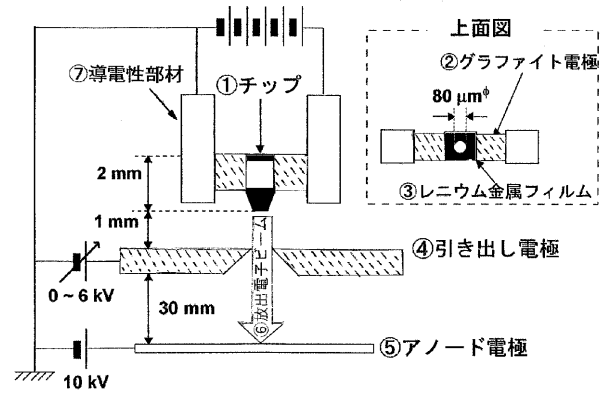
【図 2】実施例 1 の試料 e を加工した電子放出チップを用いた熱電場放出装置を模式的に示す図である。

【図 3】実施例 2 における熱電場放出電子ビームの電子放出チップ温度依存性を示す図である。

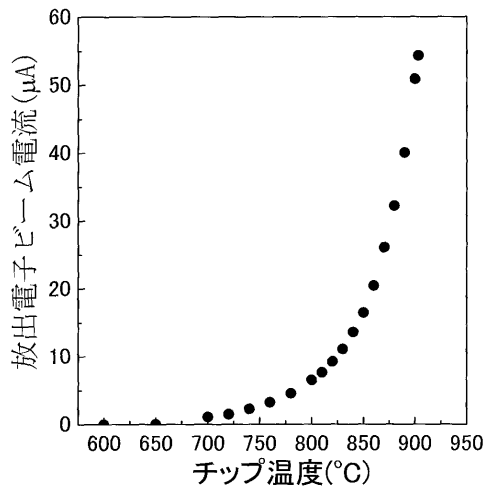
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/322991
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01F7/16(2006.01)i, C30B29/22(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)n 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) C01F7/16, C30B29/22, H01B1/08, H01B13/00 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Caplus (STN), WPI, JSTPlus (JDream2), Science Direct		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/000741 A1 (Japan Science and Technology Agency), 06 January, 2005 (06.01.05), (Family: none)	1-4
A	JP 2005-314196 A (Japan Science and Technology Agency), 10 November, 2005 (10.11.05), (Family: none)	1-4
A	JP 2002-3218 A (Japan Science and Technology Corp.), 09 January, 2002 (09.01.02), & WO 2001/079115 A1 & US 2002/0172726 A1 & EP 1215173 A1	1-4
<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 18 December, 2006 (18.12.06)		Date of mailing of the international search report 26 December, 2006 (26.12.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/322991

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 2005-67915 A (Japan Science and Technology Agency), 17 March, 2005 (17.03.05), (Family: none)	1-4
A	Satoru MATSUIHI et al., High-Density Electron Anions in a Nanoporous Single Crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4\text{e}^-)$, Science, 2003.08.01, Vol. 301, pp.626-629	1-4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 2 2 9 9 1									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01F7/16(2006.01)i, C30B29/22(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)n											
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. C01F7/16, C30B29/22, H01B1/08, H01B13/00											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 (STN), WPI, JSTPlus (JDream2), Science Direct											
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 請求の範囲の番号									
A	WO 2005/000741 A1 (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.01.06 (ファミリーなし)	1-4									
A	JP 2005-314196 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.11.10 (ファミリーなし)	1-4									
A	JP 2002-3218 A (科学技術振興事業団) 2002.01.09 & WO 2001/079115 A1 & US 2002/0172726 A1 & EP 1215173 A1	1-4									
<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		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 18.12.2006		国際調査報告の発送日 26.12.2006									
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) 横山 敏志	4G 2927								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3416								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/322991
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 請求の範囲の番号
A	JP 2005-67915 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.03.17 (ファミリーなし)	1-4
A	Satoru MATSUSHI et al., High-Density Electron Anions in a Nanoporous Single Crystal: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$, Science, 2003.08.01, Vol. 301, pp.626-629	1-4

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 宮川 仁
神奈川県横浜市金沢区並木 1 - 1 1 - 2 - 2 0 1

(72) 発明者 松石 聡
東京都墨田区立花 4 - 3 7 - 4

(72) 発明者 神谷 利夫
神奈川県川崎市高津区溝口 2 - 2 3 - 5 モナーク溝の口 I I I 2 0 7 号

(72) 発明者 平野 正浩
東京都世田谷区松原 5 - 5 - 6

(72) 発明者 戸田 善丈
埼玉県さいたま市大宮区大成町 3 - 5 9 1 - 5

Fターム(参考) 4G076 AA01 AA18 BF10 CA40 DA30
5C135 AA10 AB03 AB18 AC01 HH20
5G301 CA02 CA12 CD10

(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。