

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4111931号  
(P4111931)

(45) 発行日 平成20年7月2日(2008.7.2)

(24) 登録日 平成20年4月18日(2008.4.18)

(51) Int.Cl. F 1  
C O 3 C 10/02 (2006.01) C O 3 C 10/02

請求項の数 6 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-136942 (P2004-136942)                  (22) 出願日 平成16年4月30日 (2004.4.30)                  (65) 公開番号 特開2005-314196 (P2005-314196A)                  (43) 公開日 平成17年11月10日 (2005.11.10)                  審査請求日 平成17年6月10日 (2005.6.10)</p> <p>特許法第30条第1項適用 2004年3月30日 社団法人日本金属学会発行の「日本金属学会講演概要」に発表</p> <p>特許法第30条第1項適用 2004年3月22日 社団法人日本セラミックス協会発行の「2004年年会講演予稿集」に発表</p>	<p>(73) 特許権者 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</p> <p>(74) 代理人 100108671                  弁理士 西 義之</p> <p>(72) 発明者 細野 秀雄                  神奈川県大和市下鶴間2786-4-212</p> <p>(72) 発明者 平野 正浩                  東京都世田谷区松原5-5-6</p> <p>(72) 発明者 林 克郎                  神奈川県川崎市中原区新城中町6-20                  カピトール川崎1 408</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気伝導性複合酸化物結晶化合物及びその製造方法。

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) で示される組成を有する化合物又は  $12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) で示される化合物に相当する平均組成となるように混合した2種以上の化合物混合体を熔融凝固してなる複合金属酸化物透明ガラスを結晶化させた電気伝導性複合酸化物結晶化合物。

【請求項2】

複合金属酸化物透明ガラスが、Mg, Baのうち、少なくとも1種類の元素を含有するものであることを特徴とする請求項1記載の電気伝導性複合酸化物結晶化合物。

【請求項3】

複合金属酸化物透明ガラスが、希土類金属元素、遷移金属元素のうち、少なくとも1種類の元素を含有するものであることを特徴とする請求項1記載の電気伝導性複合酸化物結晶化合物。

【請求項4】

複合金属酸化物透明ガラスが、Si, Geのうち、少なくとも1種類の元素を含有するものであることを特徴とする請求項1記載の電気伝導性複合酸化物結晶化合物。

【請求項5】

$12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) で示される組成を有する化合物又は  $12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) で示される化合物に相当する平均組成となるように混合した2種以上の化合物混合体の微粉末そのまま、該微粉末の静水

圧プレス成型体、又は該微粉末の焼結体、のいずれかを原料として、カーボン部材から構成される容器中で、1470 超、1650 未満の温度に、保持して熔融した後、冷却してガラス相状態を形成して複合金属酸化物透明ガラスを製造し、該複合金属酸化物透明ガラスを1.5Pa未満の真空度雰囲気中又は、乾燥した不活性ガス雰囲気中で、950 から1470 の温度範囲に保持して結晶化させることを特徴とする、電気伝導性複合酸化物結晶化合物の製造方法。

【請求項6】

前記原料に、Mg, Ba, 希土類金属、遷移金属、Si、又はGeの陽イオン元素のうち、少なくとも1種類の元素を添加することを特徴とする請求項5記載の電気伝導性複合酸化物結晶化合物の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、式 $12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ )で示される組成物又は該組成物に特定の陽イオン元素を添加した組成を有する透明ガラス(以下、適宜「Ca-Sr-Al-O系透明ガラス」と記す。)を結晶化させた、該ガラスと概略等しい組成を有し、電気伝導性を示す複合酸化物結晶化合物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1970年にH. B. Bartlらは、アルミナ・カルシヤ化合物である $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  (以下、適宜「C12A7」と記す)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、このフリーの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。

20

【0003】

本発明者らの一人である細野は、 $CaCO_3$ と、 $Al_2O_3$ 又は $Al(OH)_3$ とを原料とし、空气中で1200 の温度で固相反応によって合成した $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 結晶の電子スピン共鳴を測定することによって、該結晶中に $1 \times 10^{19}$ 個/cm<sup>3</sup>程度の $O_2^-$ が包接されていることを発見し、フリー酸素の一部が $O_2^-$ 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)。

30

【0004】

本発明者らの一人である細野らは、このフリー酸素を $O_2^-$ 、 $O^-$ 、 $OH^-$ などの各種陰イオンに置換することができることを新たに見出し、その化合物又はその同型化合物自体、その製造法、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1~4)。

【0005】

さらに、細野らは、マイエナイト型化合物であるC12A7粉末又はその同型化合物に $H^-$ を包接させた後、これに紫外光を照射することによって、ケージ中に電子を包接させることによって、該化合物に導電性を付与できることを見出し、その化合物自体、その製造法、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5)。

【0006】

40

結晶中に $H^-$ を包接させ、紫外線を照射する作製法は、紫外光照射された結晶の部分のみに電子が生成し、該電子がケージに包接され、該電子がケージ中を移動することによって電気伝導が生じる。しかし、紫外線非照射領域である粉末又は結晶内部までは、電子を包接させることができなかった。

【0007】

また、細野らは、C12A7単結晶の作製法を開発し(特許文献6参照)、該結晶をアルカリ金属蒸気にさらすことで、ケージ中に電子を包接させ、該結晶に導電性を付与できることを見出し、その化合物自体、その製造法、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7)。

【0008】

50

この製造方法では固体状態であるC12A7結晶からのフリー酸素の引き抜き反応を利用しており、そのために該反応においては、固体内部での酸素の拡散が律速過程となり、十分な量の電子を包接せしめるために、長時間を要する。

【0009】

一方、本発明者らは、高温におけるC12A7の融液状態においては、フリー酸素の引き抜き反応における固体内部での酸素の拡散律速過程が存在せず、固体状態と比較して、迅速なフリー酸素引き抜き反応が進行するとの知見を持っていた。

【0010】

しかしながら、通常、無酸素雰囲気下では、C12A7組成の融液からは分解物である $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ （以下C3Aと記載する）相と $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ （以下CA相と記載する）が生成し、C12A7結晶は生成しないことが知られていた（非特許文献3）。

【0011】

これに対し、本発明者の一人である細野らは、粉末と比較して緻密な構造である静水圧プレス体を用いることによって、該開始原料の表面積を減少せしめることによって、表面で起こる反応である昇華過程での酸素引き抜き反応を緩やかにし、分解物の生成を抑制できるとの知見のもと、C12A7粉末の静水圧プレス体を還元雰囲気中で溶解し、さらに該雰囲気中で冷却、固化することで、ケージ内の酸素を電子で置換したC12A7化合物の作製法を発明し、特許出願している（特許文献8）。また、本発明者らは、C12A7又はその同型化合物薄膜に、不活性ガスイオンを打ち込み、ノックオン効果によって、フリー酸素を電子で置換できる事を見出し、特許出願している（特許文献8）。

【0012】

さらに、本発明者らは、導電体C12A7化合物又はその同型化合物を溶融液状態から作製する条件を明確にし、その製法に関して特許出願している（特許文献9）。C12A7及びその同型化合物のケージ中のフリー酸素を全て、電子で置換した化合物は、電子がアニオンの役割を果たしており、エレクトライド化合物と呼ばれている。

【0013】

エレクトライド（Electride）化合物は、J. L. Dyeがはじめて提案した概念で、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（非特許文献4）。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って電気伝導性を示すことが知られている。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、100K程度以下の低温でのみ安定であり、空気や水と反応する不安定な化合物である。C12A7エレクトライドは、室温で安定なはじめてのエレクトライド化合物で、コールド電子エミッター、還元剤などとしての応用が可能である事を見出し、これに関する発明について特許出願した（特許文献8）。

【0014】

また、本発明者らの一人である細野らは $\text{CaCO}_3$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ を原料とし、 $\text{SiO}_2$ を添加した原料を、アルミナ坩堝で、1200 から1450 の温度で、溶融し、 $\text{Ca} - \text{Al} - \text{O}$ 系ガラスを作製し、紫外線による感光性がある事を見出した（非特許文献5）。さらに、本発明者らの一人である細野らは、シリコンを含まない $\text{Ca} - \text{Al} - \text{O}$ ガラスをカーボン坩堝内に1550 で4時間保持した後、800 に急冷し、透明ガラスを作製し、フォトクロミック特性を示す事を見出した（非特許文献6）。また、該ガラスに $\text{Tb}^{3+}$ を添加し、残光材料として機能することを見出し特許出願している。（特許文献10）

【0015】

【特許文献1】特開2002-3218号公報

【特許文献2】特開2002-316867号公報

【特許文献3】特開2003-128415号公報

【特許文献4】特開2003-238149号公報

【特許文献5】WO03/089373

10

20

30

40

50

【特許文献6】特開2003-40697号公報

【特許文献7】特開2004-26608号公報

【特許文献8】特願2003-183605号(PCT/JP04/001507)

【特許文献9】特願2004-37203号

【特許文献10】特開2000-63245号広報

【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】P.P.Williams, Acta Crystallogr., Sec. B, 29, 1550 (1973)

【非特許文献4】F.J.Tehan, B.L.Barrett, J.L.Dye, J.Am.Chem.Soc., 96, 7203-7208 (1974)

【非特許文献5】H.Hosono, K.Yamazaki, and Y.Abe, J.Am.Ceram.Soc. 70, 867(1987)

【非特許文献6】H.Hosono, N.Asada, and Y.Abe, J.Appl.Phys. 67, 2840(1990)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

従来は、アルミナ・カルシヤ化合物に代表されるCaO及び/又はSrOと、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶系において室温で高い電気伝導性を有する化合物を得ることは困難であった。しかし、最近になって、上に述べた様に、(1)水素陰イオンを包接した12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はその同型化合物にH<sup>-</sup>イオンを包接させ、紫外線を照射する方法、(2)該化合物の単結晶試料をアルカリ金属蒸気中で熱処理する方法、(3)該化合物の薄膜試料に不活性ガスイオンを打ち込む方法、(4)該化合物の熔融液を、還元雰囲気中で冷却、固化する方法で、永久的な電気伝導性を有するC12A7又はその同型化合物を作製できる事が示された。

【0017】

しかし、(1)の方法では、紫外線を使って、パターン化された電気伝導領域を書き込める大きな利点がある反面、紫外線照射が必要であり、包接水素アニオンが固体中から放出される温度以上に、試料を晒すと、電気伝導性が失われるという欠点がある。また、(2)の方法は、フリー酸素を電子で完全に置換したエレクトライドを作製できる特徴がある反面、単結晶が必要で、作製に長時間かかる欠点がある。また、(3)の方法は、薄膜に電気伝導パターンを書きこめる長所があるが、薄膜試料にのみ適用が可能で、高価なイオン打ち込み装置が必要という欠点がある。(4)の方法は、量産が可能であるとの長所があるが、熔融液状態の雰囲気、温度の制御及び冷却過程の温度制御が難しく、高い収率で、電気伝導性化合物を作製するのが難しいという欠点がある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは、C12A7又はその同型化合物、さらに該化合物に不純物を添加した化合物組成を有する電気伝導性化合物を熔融液状態から作製する方法の研究を重ねた結果、カーボン坩堝中の熔融液状態から透明ガラスを作製し、該ガラスを酸素を含まない雰囲気中で結晶化させるプロセスによって、1S/cm超の高い電気伝導性を有する化合物を高効率で作製できることを発見した。

【0019】

得られた導電性化合物は、該化合物の光吸収スペクトル、ラマン・スペクトル、X線回折スペクトルなどの解析から、C12A7又はその同型化合物の結晶であることがわかった。また、電気伝導率及び光吸収スペクトルから、該結晶中のケージには、10<sup>20</sup>cm<sup>-3</sup>超の高濃度の電子が含まれている事がわかった。

【0020】

さらに、該プロセスを用いて、固相反応では作製する事が難しい12Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x=1~0)化合物を高収率で合成する事ができた。また、固相反応では、添加する事が難しいMg, Ba, 希土類金属、遷移金属、Si、Geイオンを容易に添加する事ができた。

10

20

30

40

50

## 【0021】

すなわち、本発明は、下記のものからなる。

(1)  $12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) で示される組成を有する化合物又は  $12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) で示される化合物に相当する平均組成となるように混合した2種以上の化合物混合体を熔融凝固してなる複合金属酸化物透明ガラスを結晶化させた電気伝導性複合酸化物結晶化合物。

(2) 複合金属酸化物透明ガラスが、Mg, Baのうち、少なくとも1種類の元素を含有するものであることを特徴とする上記(1)の電気伝導性複合酸化物結晶化合物。

(3) 複合金属酸化物透明ガラスが、希土類金属元素、遷移金属元素のうち、少なくとも1種類の元素を含有するものであることを特徴とする上記(1)の電気伝導性複合酸化物結晶化合物。

(4) 複合金属酸化物透明ガラスが、Si, Geのうち、少なくとも1種類の元素を含有するものであることを特徴とする上記(1)の電気伝導性複合酸化物結晶化合物。

## 【0022】

(5)  $12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) で示される組成を有する化合物又は  $12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) で示される化合物に相当する平均組成となるように混合した2種以上の化合物混合体の微粉末そのまま、該微粉末の静水圧プレス成型体、又は該微粉末の焼結体、のいずれかを原料として、カーボン部材から構成される容器中で、1470 超、1650 未満の温度に、保持して熔融した後、冷却してガラス相状態を形成して複合金属酸化物透明ガラスを製造し、該複合金属酸化物透明ガラスを1.5 Pa未満の真空度雰囲気中又は、乾燥した不活性ガス雰囲気中で、950 から1470 の温度範囲に保持して結晶化させることを特徴とする、電気伝導性複合酸化物結晶化合物の製造方法。

## 【0023】

(6) 前記原料に、Mg, Ba, 希土類金属、遷移金属、Si、又はGeの陽イオン元素のうち、少なくとも1種類の元素を添加することを特徴とする上記(5)の電気伝導性複合酸化物結晶化合物の製造方法。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0024】

(Ca, Sr) - Al - O系透明ガラスの出発物質とされるものは、式  $12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) で示される組成を有する化合物である。すなわち、 $x = 0$  の純粋なC12A7化合物の他、 $x = 1$  の純粋なS12A7化合物、又はCaとSrの混合比を自由に变化させた混晶などC12A7化合物と同等の結晶構造をもつ化合物(本明細書では、これらを「同型化合物」と略称する)である。

## 【0025】

また、出発物質は、 $12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) で示される化合物に相当する平均組成となるように混合した2種以上の化合物混合体でもよい。すなわち、カルシウム(Ca)量と、アルミニウム(Al)とストロンチウム(Sr)の合計量を原子当量比で12:14に含む化合物混合体でも良い。混合体の代表的なものは、炭酸カルシウム及び/又は炭酸ストロンチウムと、酸化アルミニウムである。

## 【0026】

さらに、出発物質の形態は、上記化合物又は化合物混合体の粉末そのまま、粉末の静水圧プレス成型体、多結晶焼結体のいずれでもよい。これらの出発物質に最初から包接されているOH-イオンの量は、フリー酸素の引き抜き及び電子との置換効果に大きな影響を及ぼさない。

## 【0027】

(Ca, Sr) - Al - O系透明ガラス中の  $Ca^{2+}$  イオン及び  $Sr^{2+}$  イオンは、10原子%程度まで、プラス2価の金属イオンで置換する事ができる。金属イオンとしては、 $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , 2価の希土類金属イオン、又は遷移金属イオンがある。また、 $Al^{3+}$  イオンは、3価の希土類金属イオン、遷移金属イオン、 $Si^{4+}$  イオン、又はGe

10

20

30

40

50

$4+$  イオンで、部分的に置換することができる。Mg, Ba, 希土類金属、遷移金属、Ge、Siを添加する場合には、出発物質の上記化合物又は化合物混合体にMg, Ba, 希土類金属、遷移金属、Ge、Siの酸化物又は単体を、添加すれば良い。

【0028】

Mg及び/又はBaは、Ca又はSrを置換し、置換の結果、最終的に得られる導電性化合物の格子定数、すなわち格子の大きさが変化し、電子移動度の変化を通じ、電気抵抗が変化する。Ge及び/又はSiの添加は、ガラス状態を作りやすくする効果が期待され、ガラス組成の範囲を広げることができる。また、Ge及び/又はSiは、Alイオンを置換し、原子一個当たり、一個の電子を放出し、該電子は、ケージに捕獲される。空のケージの数は、 $12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) 当り、4個であるので、Ge、Siの添加量は、 $12Ca_{1-x}Sr_xO \cdot 7Al_2O_3$  ( $x = 0 \sim 1$ ) 中の14個のAlイオンに対して4個以下でなければならない。すなわち、14個のAlイオンの内、4個のAlイオンをGe及び/又は置換した化合物は、全てのケージ中に電子が含まれるエレクトライドとなる。

10

【0029】

また、希土類金属イオン及び遷移金属イオンは磁気モーメントを有しており、これら磁性イオンを含んだ導電性結晶化合物では、該磁気モーメントと包接電子との相互作用を通じて、外部磁場によって、電気伝導を制御できる。希土類金属としては、Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybの群から選ばれる少なくとも1種の元素が挙げられる。磁気モーメントを大きくするためには、添加量が多いことが望ましいが、金属イオンに対する置換量が10原子%以上では、単一結晶相が得られないため、添加量は10原子%未満でなければならない。遷移金属としては、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuの群から選ばれる少なくとも1種の元素が挙げられる。磁気モーメントを大きくするためには、添加量が多い方が望ましいが、金属イオンに対する置換量が10原子%以上では、単一結晶相が得られないため、添加量は10原子%未満でなければならない。

20

【0030】

(Ca, Sr) - Al - O系透明ガラスは、上記によって得られた化合物、化合物混合体、それらにMg, Ba, 希土類金属、遷移金属、Ge, Siのうち少なくとも1種のイオンを添加した化合物又は化合物混合体を原料として、カーボン部材から構成される容器中で熔融し、組成が均一になるまで保持した後、ガラス相状態の形成温度、すなわち約800以下まで、500/分超の速度で急冷することによって得ることができる。カーボン部材から構成される容器としては、いずれの形状でも使用できるが、蓋をしたカーボン坩堝が簡便である。蓋をしないと空気の入れ替わりが激しく、酸素が大量に供給されると、最終生成物の電子の濃度が大きくできなくなることがある。また、蓋をしたアルミナ製容器を用い、出発原料に炭素原料を添加し、不活性ガス雰囲気中で熔融しても良い。

30

【0031】

こうして生成した(Ca, Sr) - Al - O系透明ガラス中には、 $O^{2-}$ の一部を置換して $C_2^{2-}$ 及び水素がマイナスイオン(H-イオン)として溶け込んでいる。炭素イオンは、カーボン坩堝の一部が溶け込んだものであり、水素イオンは、カーボン部材中に不純物として含まれている水素イオン又は雰囲気に微量に含まれている水素ガスが溶け込んだものである。

40

【0032】

$C_2^{2-}$ は、炭素間に三重結合を持つアセチレン(HCCH)から、二つの水素原子が取れたイオンで、含有量は、結晶化した化合物中のフリー酸素量未満、すなわち、2/64原子当量未満である。また、ハイドライドイオン(H-イオン)の含有量も、 $C_2^{2-}$ の含有量と同程度である。

【0033】

熔融する温度は、1470超、1650未満が良い。1470以下では、化合物は熔融しないし、また、1650以上では、熔融液の一部成分が蒸発し、ガラス組成が

50

異なってしまう。熔融液の保持時間は、1分超、2時間未満が好ましい。1分未満では、均一組成のガラスを得る事ができないし、また、 $C_2^{2-}$ 及びハイドライドイオン(H-イオン)が充分にとけ込まない。熔融液を2時間以上高温に保持すると、カーボン坩堝が破損し、熔融液を保持できない。急冷速度は、500 /分超でないガラス相状態が得られず、結晶化してしまう。好ましくは、急冷速度は、800 /分超である。また、一度ガラス相状態が形成されると約800 未満では、結晶化が起こらないので、約800 まで急冷すれば良い。

#### 【0034】

得られた(Ca、Sr)-Al-O系透明ガラスは、X線回折によってアモルファス相であることが分かる。また、ガラス相状態では、電気伝導性を示さない絶縁体であることが確認できる。さらに、カーボン坩堝中で作製したガラスには、 $C_2^{2-}$ が溶け込んでいることがラマン・スペクトルから確認される。

10

#### 【0035】

また、得られた透明ガラスの結晶化温度を示差熱分析法によって調べた結果、図3に示すように、該(Ca、Sr)-Al-O系透明ガラスの結晶化は950 から始まること分かった。結晶化温度付近で、ガスが放出され、その主成分の質量は2、18、及び28であり、H<sub>2</sub>ガス、水蒸気及びCOガスが放出されていることが示された。したがって、上記によって得られた(Ca、Sr)-Al-O系透明ガラスを真空中で、950 以上に加熱して結晶化させることができる。(Ca、Sr)-Al-O系透明ガラスは1470 超で熔融するので、加熱温度の上限は1470 である。加熱時間は1分超1時間未満が好ましい。加熱時間が1分以下では、透明ガラスの温度が均一化しない。また、1時間以上加熱するとカーボン部材が破損してしまう。

20

#### 【0036】

この結晶化処理の際の真空雰囲気を得る方法は、いずれの方法でも良いが、透明ガラスを、真空排気した、石英のような熱的耐久性、化学的耐久性のある容器に封入する方法が簡便である。また、生産性を高めるためには、真空炉を用いる方法が適している。雰囲気中の酸素分圧が、1Pa未満である事が必要で、このために雰囲気の真空度は、1.5Pa未満であれば良い。

#### 【0037】

上記熱処理によって、ガラスが結晶化したことは、X線回折によって確認される。また、結晶化合物の構造がC12A7化合物又はその同型化合物であることも、X線回折パターンから確認できる。結晶化ガラス中に電子が包接されている事は、室温において1S/cm超の電気伝導度を示すこと、及び光吸収スペクトルにおいて、2.8eVにピークを持つ吸収バンドが存在することから確認できる。この光吸収バンドによって、結晶は濃緑色になる。

30

#### 【0038】

結晶化過程において、ガラス中に含まれる $O^{2-}$ 及び $C_2^{2-}$ を核として、ケージ構造が形成され、C12A7化合物又はその同型化合物が結晶化する。結晶が形成されると直ぐに、ケージ中の $O^{2-}$ とH<sup>-</sup>及び $C_2^{2-}$ が反応して、H<sub>2</sub>O及びCOと電子が形成される。H<sub>2</sub>O及びCOは、結晶から外部に放出され、電子のみがケージに残され、その結果、電導性C12A7又はその同型化合物が形成される。結晶化温度付近で、H<sub>2</sub>O及びCOガスが放出されることは、放出ガスの質量分析スペクトルから確認される。酸素を含む雰囲気中で結晶化すると、酸素が結晶中に取り込まれ、電子と反応して $O^{2-}$ となるために、電気伝導性化合物は得られない。

40

#### 【実施例1】

#### 【0039】

以下、実施例によって、本発明の内容を具体的に説明する。

C12A7化合物とSr12A7化合物の混晶化合物の微粉末を、300kg/cm<sup>2</sup>の一軸加圧で成型し、さらに2000kg/cm<sup>2</sup>の静水圧プレスによって、追加成型した成型体を(Ca、Sr)-Al-O系透明ガラスの出発原料とした。成型体を蓋付きカ

50

ーボン坩堝に入れ、大気中で、1600 / 1時間の昇温速度で1600 まで昇温させた後、一時間保持し、800 / 1分の降温速度で800 まで急冷し、さらに、室温まで冷却した。

#### 【0040】

得られた化合物は、図1(A)に示す様に、可視光領域で透明であり、図2(A)のような典型的なアモルファスのX線回折パターンを示し、C12A7の結晶構造をもたない(Ca、Sr)-Al-O系透明ガラスである事が確認された。また、ラマン・スペクトルからもC12A7の結晶のスペクトルを示さず、ガラス相であることが確認された。また、ラマン・スペクトルには、1870 cm<sup>-1</sup>付近にラマン・バンドが見られ、C<sub>2</sub><sup>2-</sup>が含まれている事が示された。これらの(Ca、Sr)-Al-O系透明ガラスは電気伝導性がない絶縁体であった。

10

#### 【0041】

次に、上記によって得られた(Ca、Sr)-Al-O系透明ガラスを、熱的耐久性や化学的耐久性のある石英管の中に入れ、1Paの真空度で封入し、200 / 1時間の昇温速度で1000 まで昇温させた後、30分間保持し、200 / 1時間の降温速度で室温まで冷却した。その結果、図1の(B)に示すように、濃緑色の化合物が得られた。

#### 【0042】

その化合物のX線回折の結果から、得られた化合物はアルミナ・カルシヤ化合物の同型化合物のC12A7とSr12A7の混晶結晶である事が示された。光拡散反射及び電気伝導度から、ケージに包接されている電子の数は1 × 10<sup>20</sup> 個/cm<sup>3</sup> 以上であることが分かった。図4に、該C12A7/Sr12A7混晶化合物の電気伝導度の温度依存性を示す。室温で約2 S/cmの電気伝導度を示し、温度の減少によって低下する半導体の特性を示した。

20

#### 【0043】

同様の実験を5回繰り返したが、いずれの場合も、室温で約2 S/cmの電気伝導度を示す濃緑色のC12A7/Sr12A7混晶化合物が得られた。

#### 【0044】

##### 比較例1

実施例1で用いたカーボン坩堝に代えてアルミナ坩堝を使用した以外は実施例1と同じ条件でC12A7とSr12A7の混晶結晶を製造した。該結晶は、白色で、電気絶縁体であった。

30

#### 【0045】

##### 比較例2

実施例1のように、(Ca、Sr)-Al-O系透明ガラスを、熱的耐久性や化学的耐久性のある石英管の中に入れ、1Paの真空度で封入する代わりに、大気中で結晶化熱処理した以外は実施例1と同じ条件でC12A7とSr12A7の混晶結晶を製造した。その結果、白色の化合物が得られた。得られた化合物は、電気絶縁体であった。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0046】

本発明の電気伝導性複合酸化物結晶化合物は、薄膜にした場合、1 μm以下の膜厚では、透明であり、透明電極として用いる事ができる。また、該化合物は、電子が局在しており、格子と緩く結合しているために、外部から電場を加えると容易に引き出すことができ、コールド電子エミッタとして用いる事ができる。また、酸素を容易に取りこむので、還元剤として利用する事ができる。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0047】

【図1】(A) C12A7系透明ガラスと(B) 該透明ガラスを結晶化した試料の図面代用光学写真である。

【図2】(A) C12A7系透明ガラスと(B) 該透明ガラスを結晶化した試料のX線回折パターンである。

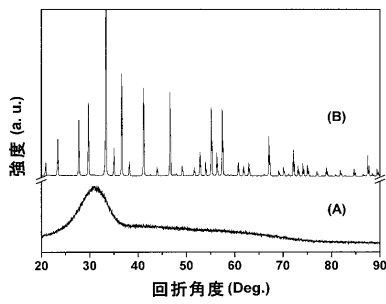
50



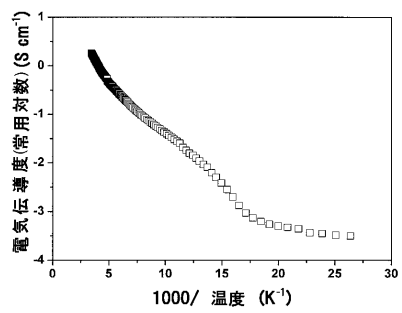
【図3】C12A7系透明ガラスの示差熱分析法から求めた結晶化温度を示すグラフである。

【図4】絶縁体のC12A7系透明ガラスを結晶化した結晶化ガラスの電気伝導の温度変化を示すグラフである。

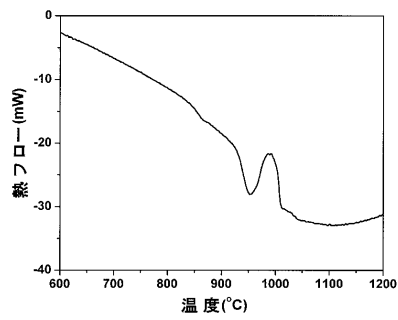
【図2】



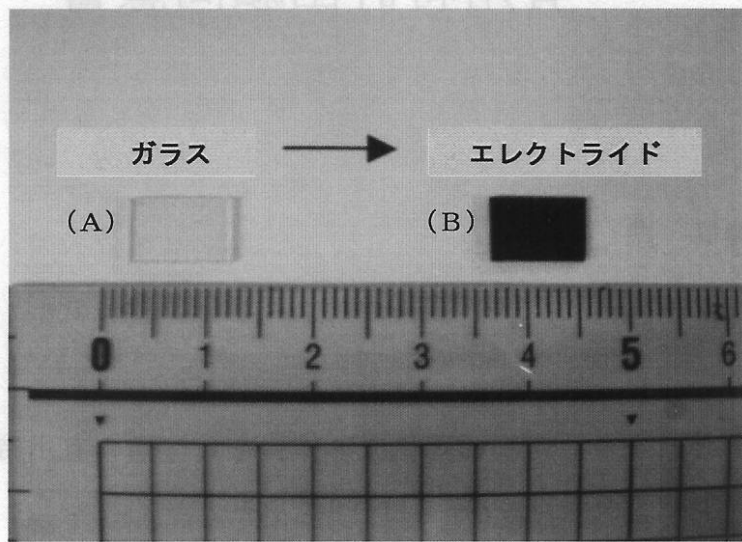
【図4】



【図3】



【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 金 聖雄

神奈川県川崎市高津区坂戸3-20-1 203号

審査官 時田 稔

(56)参考文献 国際公開第2005/077859(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00

C04B 35/64 - 35/645

C04B 35/653 - 35/84