

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-24712

(P2014-24712A)

(43) 公開日 平成26年2月6日(2014.2.6)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)		
C O 1 B	21/06	(2006.01)	C O 1 B	21/06	A	4 G O 7 6
C O 1 F	11/00	(2006.01)	C O 1 F	11/00		4 G O 7 7
C 3 O B	29/38	(2006.01)	C 3 O B	29/38	Z	
C 3 O B	1/10	(2006.01)	C 3 O B	1/10		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2012-166325 (P2012-166325)
 (22) 出願日 平成24年7月26日 (2012.7.26)

(71) 出願人 304021417
 国立大学法人東京工業大学
 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
 (74) 代理人 100108671
 弁理士 西 義之
 (72) 発明者 細野 秀雄
 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
 学法人東京工業大学内
 (72) 発明者 李 氣▲むん▼
 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
 学法人東京工業大学内
 (72) 発明者 金 聖雄
 東京都目黒区大岡山2-12-1 国立大
 学法人東京工業大学内

最終頁に続く

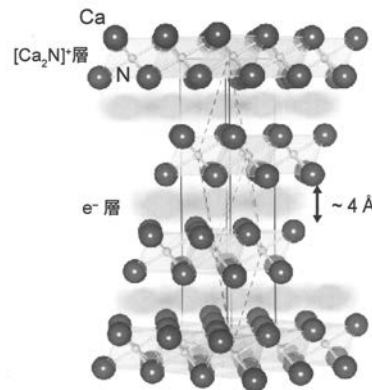
(54) 【発明の名称】 窒化物エレクトライド及びその製法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高い電気伝導度を持ち、金属的な電気伝導性を示す $A E_2 N$ 窒化物エレクトライド並びにその製造方法及び該窒化物エレクトライドを大気中で安定化させる方法を提供する。

【解決手段】組成式 $A E_2 N$ により表記され、固相の $A E_3 N_2$ と $A E$ 金属 ($A E$ は、 $C a$ 、 $S r$ 、 $B a$ から選択される少なくとも一種類の元素) の蒸気との反応生成物からなる層状結晶構造を持ち、イオン式 $[A E_2 N]^+ e^-$ で表記される窒化物であり、室温で $10^3 S / c m$ 以上の電気伝導度を有し、金属的な電気伝導性を示すことを特徴とする窒化物エレクトライド。優れた電気伝導度を有し、熱電子型、電界放出型、光電子放出型など様々な高効率電子放出源として利用が可能であり、光電管や光電子増倍管、さらには、陰極材料として電界放出ディスプレイの実用化に寄与する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成式 $A E_2 N$ により表記され、固相の $A E_3 N_2$ と $A E$ 金属 ($A E$ は、 $C a$ 、 $S r$ 、 $B a$ から選択される少なくとも一種の元素) の蒸気との反応生成物からなる層状結晶構造を持ち、イオン式 $[A E_2 N]^+ e^-$ で表記される窒化物であり、室温で $10^3 S / c m$ 以上の電気伝導度を有し、金属的電気伝導性を示すことを特徴とする窒化物エレクトライド。

【請求項 2】

前記組成式 $A E_2 N$ の一部を炭素で置換した、イオン式 $[C a_2 (N_{1-x} C_x)]^+ (e_{1-x})^-$ ($x = 0.05$ 以上、 0.50 以下) で表され、大気中での安定性を有することを特徴とする窒化物エレクトライド。

10

【請求項 3】

$A E_3 N_2$ 粉末と $A E$ 金属とを $1 : 0.80 \sim 1 : 1.20$ の範囲のモル比で混合し $10^{-2} P a$ 以下の真空中で固相の $A E_3 N_2$ と $A E$ 金属の蒸気とを加熱反応させて $A E_2 N$ 粉末を合成することを特徴とする、請求項 1 に記載された窒化物エレクトライドの合成方法。

【請求項 4】

加熱反応を $750 \sim 850$ において 10 時間 ~ 100 時間行い、室温まで急冷することを特徴とする、請求項 3 に記載された窒化物エレクトライドの合成方法。

【請求項 5】

$A E_3 N_2$ 粉末と $A E$ 金属とを $1 : 2 \sim 1 : 20$ の範囲のモル比で混合し $10^{-2} P a$ 以下の真空中で固相の $A E_3 N_2$ と $A E$ 金属の蒸気とを加熱反応させて $A E_2 N$ 単結晶を合成することを特徴とする、請求項 1 に記載された窒化物エレクトライドの合成方法。

20

【請求項 6】

加熱反応を $750 \sim 850$ において 10 時間 ~ 50 時間行い、 $550 \sim 650$ の範囲から選択される温度に、 $200 \sim 400$ 時間をかけて徐冷し、その後室温まで放冷することを特徴とする、請求項 5 に記載された窒化物エレクトライドの合成方法。

【請求項 7】

請求項 5 に記載された方法により作製された単結晶を結晶層間で劈開させることにより、厚さ 0.5 ナノメートル ~ 20 マイクロメートルの薄膜とすることを特徴とする、請求項 1 に記載された窒化物エレクトライドの合成方法。

30

【請求項 8】

請求項 3 から 6 のいずれかに記載される合成方法において、原料に炭素を加えることを特徴とする、請求項 2 に記載の窒化物エレクトライドの合成方法。

【請求項 9】

請求項 1 又は 2 に記載された窒化物エレクトライドを電子放出源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】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い電気伝導度を持ち、金属的な電気伝導性を持つ層状結晶構造を有する窒化物エレクトライド及びその製法に関する。なお、「金属的電気伝導性」とは、電気伝導度が温度の低下とともに増加する性質をいう。

40

【背景技術】

【0002】

エレクトライド (Electride: 電子化物) は、 $J. L. Dye$ がはじめて提案した概念 (非特許文献 1) 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、電子が、物質を構成している陰イオンとしての役割を持っている物質と認識され、電子のホッピングにより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、約 $200 K$ 以下の低温でのみ安定であり、空気や水と反応し著しく不安定である。

50

【0003】

無機化合物エレクトライドについてはゼオライト化合物粉末に、セシウムをドーブすることにより初めて実現されたが、この化合物も、水分との反応性が高く、不安定であった（非特許文献2）。また、エレクトライドの優れた電子放出特性を用いた真空ダイオードが提案された（特許文献1）が、その当時のエレクトライドは温度変化にも化学的にも不安定であったために、提案された真空ダイオードは低温でしか作動しないものであった。

【0004】

1970年に、H. B. Bartlらは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （以下「C12A7」と記す）という物質が結晶構造中にケージ（籠状構造）を持ち、単位格子を構成する66個の酸素のうち2個がこのケージの中に「フリー酸素」の状態で見出されていることを報告した（非特許文献3）。

10

【0005】

本発明者らはC12A7に関して1980年代から研究をすすめ、（イ）C12A7単結晶をアルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気中で、高温で熱処理すること、（ロ）C12A7単結晶に不活性イオンをイオン打ち込みすること、又は（ハ）炭素を含む還元雰囲気中で融液から直接、C12A7単結晶を固化することで、 10^3S/cm 未満の電気伝導度を有するC12A7化合物が得られることを見出し、関連する発明について特許出願した（特許文献2）。高電気伝導度を有するこれらのC12A7は、該化合物のケージ中のフリー酸素がほとんど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4）。本発明者らは、さらに、C12A7又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3）及び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4）について特許出願した。

20

【0006】

2007年には、C12A7単結晶、粉末又は薄膜をチタン金属中で高温熱処理することによりさらに大量の電子を結晶内に含めることが可能となり、室温で $5 \times 10^2\text{S/cm}$ 超 $2 \times 10^3\text{S/cm}$ 未満の電気伝導度を呈し、金属的電気伝導性を持つC12A7の製造に成功し、該化合物を用いた電子放出素子を作製した。また、これらの発明について特許出願した（特許文献5）。

【0007】

本発明者らがすでに報告してきたC12A7エレクトライドは、これまでのところ、室温以上、大気中で安定な唯一のエレクトライドである。エレクトライドの応用として、エレクトライドの上にp型半導体としての導電性高分子層を接合させた太陽電池の例がある（特許文献6）。

30

【0008】

すでに知られているように、エレクトライド中の電子は物質の結晶構造中の空隙（C12A7ではケージ）に局在し、空隙間は量子ドット様に弱く連結されている状態であった。そのため電子は一般的な金属ほどには自由ではなく、電気伝導度は $2 \times 10^3\text{S/cm}$ 未満にとどまっていた（非特許文献5）。

【0009】

Ca_2N の構造解析は初めにKevraら（非特許文献6）によって報告された。その後、 Ca_2N や Sr_2N や Ba_2N に関する系統的な物性及び構造解析が2000年以降にGregoryら（非特許文献7）、Fangら（非特許文献8）、Reckewegら（非特許文献9）によってなされている。

40

図1に示すように、 Ca_2N の結晶構造は、 $[\text{Ca}_2\text{N}]^+$ からなる層が重なり、層間に対アニオンとして電子が e^- 層として二次元的に非局在化して存在する。この結晶構造は Sr_2N や Ba_2N でも同じである。これは、実質的に、 $[\text{Ca}_2\text{N}]^+e^-$ で表記できるものである。これらの層と層とを電子が結び付けていることから、電子が陰イオンとしてふるまうエレクトライドとみなすことができる。電子は層間に緩やかに束縛されており、この点から、 Ca_2N は高い電気伝導性が期待できる。同じ結晶構造を持つ Sr_2N や Ba_2N に

50

においても同様に高い電気伝導性が期待できる。

【0010】

しかしながら、 Ca_2N の電気伝導度は室温において $1.6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ や $2.0 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ (非特許文献7)と報告されており、本発明者らの予測に比べ低い。また、非特許文献7にはCaを他のアルカリ土類金属である、Sr又はBaに置換した同一の結晶構造を持つ Sr_2N 及び Ba_2N の電気伝導度の測定結果が記載されており、それぞれの電気伝導度は $5 \sim 60 \text{ S/cm}$ 及び $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ と報告されているが、この値も本発明者らの予測に比較して依然小さい。

【0011】

この予想外に低い電気伝導度に関し、本発明者は、非特許文献6等に記載された実験では Ca_2N の合成に、安定な化合物である Ca_3N_2 をアルゴンや真空中で還元する方法や、金属Caと金属Naとの合金を窒素ガスと直接反応する方法が用いられていたため、合成した Ca_2N に不純物や未反応原料を含んでいること、加えて、取扱い雰囲気 5 ppm の水分と 5 ppm 以下の酸素とを含んでいることにより、合成した Ca_2N に水や酸素との反応により絶縁層が生じていることが無視できない、と考えた。

10

【0012】

Ca, Sr, Ba等のアルカリ土類金属窒化物は、半導体装置に用いる窒化アルミニウムの原料、金属摺動部材、電極構成材料などに用いられるが、特許文献7には、アルカリ土類金属にアンモニアを反応させて液相化し、得られたアルカリ土類金属アミドを熱分解して高純度のアルカリ土類金属窒化物を製造する方法が開示されている。

20

【0013】

Ca_2N は、非常に不安定な物質であることが知られており、 Ca_2N が安定に存在できる範囲としてはAr中で1000以下、又は窒素中で250から800の間と報告されている(非特許文献10)。

【0014】

【特許文献1】米国特許第5,675,972号明細書・図面

【特許文献2】WO2005/000741 A1

【特許文献3】特開2005-314196号公報

【特許文献4】特開2005-67915号公報

【特許文献5】WO2007/060890 A1

30

【特許文献6】特開2010-16104号公報

【特許文献7】特開2012-66991号公報

【非特許文献1】J. Tehan, B. L. Barrett, J. L. Dye, J. Am. Chem. Soc., 96, 7203-7208 (1974)

【非特許文献2】A. S. Ichimura, J. L. Dye, M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, J. Am. Chem. Soc., 124, 1170-1171 (2002)

【非特許文献3】H. B. Bartl and T. Scheller, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 12, 547-552 (1970)

【非特許文献4】S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, and H. Hosono, Science, 301, 626-629 (2003)

40

【非特許文献5】S. W. Kim, S. Matsuishi, T. Nomura, Y. Kubota, M. Takata, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Nano Letters, 7, 1138-1143 (2007)

【非特許文献6】E. T. Keve, C. Skapski, Inorg. Chem., 7, 1757-1761 (1968)

【非特許文献7】D. G. Gregory, A. Bowman, C. F. Baker, D. P. Weston, J. Mat. Chem., 10, 1635-1641 (2000)

【非特許文献8】C. M. Fang, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, H. T. Hintzen, and G. de With, Chem. Mater., 12, 1847-1852 (2000)

【非特許文献9】O. Reckweg and F. J. Disalvo, Z. Kristallogr. NCS, 220, 519-520 (2005)

【非特許文献10】P. Hahn, S. Hoffmann, J. Hunger, S. Leoni, F. Nitsche, W. Schn

50

elle, R. Kniep, Chem. Eur. J., 15, 3419 (2009)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

これまでの報告では、 Ca_2N をはじめとする AE_2N ($AE:Ca, Sr, Ba$ のうちの少なくとも1種類のアルカリ土類金属)の電気伝導度は室温で $60 S/cm$ 以下と低いものであった。 AE_2N は、実質的に、 $[AE_2N]^+e^-$ で表記できるものであり、ここで表記される e^- が全て電導に関与するのであれば電導電子濃度は $10^{22}/cm^3$ 超となり、さらに電子に対する束縛が強くないことから、一般的な金属に匹敵する電気伝導性が期待できる。既報の AE_2N の電気伝導度が期待ほどには高くなっていないのは生成不純物や取扱い中での大気による生成物の酸化などによる変質によるものと考えられる。

10

【0016】

エレクトライドの応用の一つとして有望である電子放出材料として AE_2N を利用する場合、室温で $5 \times 10^2 S/cm$ 以上の電気伝導度を有し、金属的な電気伝導性を示す化合物が望まれている。また、実用にあたっては、 AE_2N の最も大きな問題である大気中における不安定性を改善しなければならない。

【0017】

すなわち、本発明が解決しようとする課題は、高い電気伝導度を持ち、金属的な電気伝導性を示す AE_2N 窒化物エレクトライド並びにその製造方法及び該窒化物エレクトライドを大気中で安定化させる方法を見出すことである。

20

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らはアルカリ土類金属窒化物を結晶構造(層状構造)の観点からと、大きな非化学的量的論性の観点から研究し、従来報告されている Ca_2N 、 Sr_2N 、 Ba_2N などのアルカリ土類金属窒化物よりも高い電気伝導度を有し、金属的電気伝導性を示す窒化物エレクトライドの合成に成功した。

【0019】

本発明者らは、 AE_2N の主な不純物である AE_3N_2 の含有量を生成物から低減する合成方法として、 AE_3N_2 (Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、又は Ba_3N_2)と金属 AE (Ca 、 Sr 、又は Ba)を混合して真空中で高温加熱し AE_2N と金属 AE の蒸気を反応させることが不純物含有量を低減するために効果的であることを見出した。

30

【0020】

この窒化物エレクトライドは、組成式 AE_2N により表記され、固相の AE_3N_2 と AE 金属(前記各 AE は、 Ca 、 Sr 、 Ba から選択される少なくとも一種の元素)の蒸気との反応生成物からなる層状結晶構造を持ち、イオン式 $[AE_2N]^+e^-$ で表記される窒化物であり、室温で $10^3 S/cm$ 以上の電気伝導度を有し、金属的電気伝導性を示す。さらに、 $2.6 eV$ 以上、 $3.5 eV$ 以下の仕事関数を有する。

【0021】

前記組成式 AE_2N の一部を炭素で置換した、イオン式 $[Ca_2(N_{1-x}C_x)]^+(e_{1-x})^-$ ($x = 0.05$ 以上、 0.50 以下)で表される窒化物エレクトライドは、大気中での安定性を有する

40

【0022】

AE_3N_2 粉末と AE 金属とを $1:0.80 \sim 1:1.20$ の範囲のモル比で混合し、 $10^{-2} Pa$ 以下の真空中で固相の AE_3N_2 と AE 金属の蒸気とを加熱反応させて AE_2N 粉末エレクトライドを合成することができる。上記の加熱反応を約 $750 \sim 850$ において約10時間~100時間行い、さらに加熱状態から1分以内で室温に低下する程度の冷却速度で急冷することが好ましい。

【0023】

また、 AE_3N_2 粉末と AE 金属とを $1:2 \sim 1:20$ の範囲のモル比で混合し、 $10^{-2} Pa$ 以下の真空中で固相の AE_3N_2 と AE 金属の蒸気とを加熱反応させて AE_2N 単結晶

50

エレクトライドを合成することができる。上記の加熱反応を約 750 ~ 850 において約 10 時間 ~ 50 時間行うことが好ましい。

【0024】

上記の方法により作製された単結晶を結晶層間で劈開させることにより、厚さ 0.5 ナノメートル以上、20 マイクロメートル以下の薄膜エレクトライドとすることができる。

【0025】

上記の合成方法において、原料に炭素を加えることにより組成式 AE_2N の一部を炭素で置換した、イオン式 $[Ca_2(N_{1-x}C_x)]^+(e_{1-x})^-$ ($x = 0.05$ 以上、 0.50 以下) で表される窒化物エレクトライドを合成できる。

【0026】

AE_2N の大気中での不安定性は酸素との反応により表面に AE 金属の酸化物である AE_2O が生じ、又は水との反応により AE 金属の水酸化物である $AE(OH)_2$ が生じることによる。この酸素又は水との反応性を低減するには AE_2N 中のフリー電子濃度を低くすることが有効であり、原料に炭素を加えて、 AE_3N_2 の N^{3-} を C^{4-} で一部置換し、 AE_2N の窒素をモル比で 0.05 以上、 0.50 以下の炭素で置換することによってフリー電子濃度を調整することが有効である。

【0027】

本発明の窒化物エレクトライドは、例えば電子放出源に用いて電子放出素子を作成するのに適する。

【0028】

不純物含有量を低減した粉末を製造する合成方法として、 AE_3N_2 (Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、又は Ba_3N_2) 粉末と金属 AE (Ca 、 Sr 、又は Ba) 粉末を混合して真空中で高温焼成し室温まで急冷することが不純物相を低減するために効果的である。低温では、 AE_2N よりも AE_3N_2 が安定であるため急冷を行わないと合成した粉末中に AE_3N_2 が残留してしまう。単結晶を製造する場合は、金属 AE を大過剰で混合するため、 AE_3N_2 が生成しにくいことと、明瞭に区別できる AE_2N を生成物から単離することができることから室温までの徐冷によって生成物の中に AE_3N_2 を含まない状態とすることができる。

【0029】

AE_2N を取り扱う上で最も大きな問題の一つである、酸化、又は水酸化を防ぐために、工程の全てにおいて水分濃度、及び酸素濃度が極めて低い合成雰囲気中で作業し、外部に取り出すときには真空又はアルゴン中にシールした状態とすることが有効である。

【0030】

原料の一つである金属 AE の減量中の混合比率を多くし、焼成時間を長くすることにより、 AE_2N 単結晶の作製ができ、これを劈開することにより、薄膜の作製が可能である。これにより、 AE_2N が本来持つ特性を正しく評価することが可能となる。

【0031】

AE_2N の大気中での不安定性は酸素との反応により酸化物の AE_2O が生じ、又は水との反応により水酸化物の $AE(OH)_2$ が生じることによる。この反応性を低減するにはフリー電子濃度を低くすることが有効であり、 N^{3-} を C^{4-} で一部置換し、電子濃度を調整することが有効である。

【発明の効果】

【0032】

本発明における AE_2N は室温において $10^3 S/cm$ 以上の電気伝導度と金属的電気伝導性を有し、窒化物エレクトライドである。また、 AE_2N の窒素の一部を炭素に置換することにより、大気中での安定性が向上した窒化物エレクトライドが得られる。この窒化物エレクトライドは、 $2.6 eV$ 以上、 $3.5 eV$ 以下の低い仕事関数を有する。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】 Ca_2N の結晶構造を示す模式図である。

10

20

30

40

50

【図2】実施例1において得られた Ca_2N 粉末のX線回折パターンを示す図である。

【図3】実施例2において得られた Ca_2N 単結晶薄膜のX線回折パターンを示す図である。

【図4】実施例2、実施例3における単結晶 Ca_2N 及び多結晶 Ca_2N の抵抗率測定結果を示す図である。

【図5】実施例2、実施例3で得られた単結晶 Ca_2N 及び多結晶 Ca_2N の印加電圧とカットオフエネルギーとの関係を表す図である。

【図6】実施例4で得られたC無添加 Ca_2N とC添加 Ca_2N の大気暴露による変化を示す図面代用光学顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

AE_2N ($AE:Ca, Sr, Ba$ のうち少なくとも1種類)は、イオン式で $(AE^{2+})_2(N^{3-})(e^-)$ と表記され、 $[AE_2N]^+$ からなる層が重なり、層間に対アニオンとして電子が二次元的に非局在化して存在する。 AE 元素は、物質中で AE^{2+} となり、 N は N^{3-} となるのが一般的である。しかし、この電荷のまま組成を構成すれば負電荷が不足することになる。すなわち何らかの形で、電荷を保証する必要がある。

【0035】

以下、 Ca_2N を代表例として実験に用いた合成方法を説明する。組成式 $Ca_xSr_yBa_zN$ ($x+y+z=2, x, y, z=0\sim 2$)で表記される Sr_2N や Ba_2N 及び Ca, Sr, Ba を2種以上含む複合窒化物の場合も全く同様に取り扱うことができる。出発原料は、粉末、又は単結晶の製造に関しては、純度99%以上の Ca_3N_2 粉末、純度99.9%以上の塊状の金属 Ca 、純度99.9%以上のC粉末とした。いずれの試薬も純度は高いほど望ましい。粉末の大きさは限定されないが、好ましくは Ca_3N_2 では平均粒径100マイクロメートル、Cでは10マイクロメートル程度のものを使用できる。

【0036】

全ての製造工程及び計測工程において原料及び生成物は、全て大気に対して気密状態で扱う必要がある、合成反応は気密室で行う。本実施例では、Arを満たしたグローブボックス中にて扱った。 Ca や Ca_2N は容易に水分や酸素と反応するため、合成反応を行う容器中の水分濃度は1ppm以下、酸素濃度は0.1ppm以下を保持することが望ましい。

【0037】

粉末及び単結晶の製造において、原料混合物を加熱する場合、金属Mo foil又は金属Ta foilにより原料混合物を包み、片端を閉じたシリカガラス管(試験管型)内に挿入した。Mo foil又はTa foilの使用は酸化物であるシリカガラス管との接触による反応を防ぐためである。加熱においては $10^{-2}Pa$ 以下、望ましくは $10^{-3}Pa$ 以下になるようシリカガラス管の内部を真空排気する。シリカガラス管の内部を真空とするのは本合成反応が固相の Ca_3N_2 と Ca 蒸気とによって起こるため、金属 Ca の蒸発を容易にするためである。真空の保持は真空ポンプを接続したまま排気を続けても、真空排気した状態で、シリカガラス管を溶融封止してもよい。

【0038】

粉末及び単結晶の製造において、反応温度は約750 ~ 850で行われ、約780 ~ 820がより好適である。750未満では十分な Ca 蒸気圧が得られないため、反応が進行せず、850超では金属 Ca が溶融し、合成した Ca_2N 中の不純物相である Ca_3N_2 が多くなる。

【0039】

粉末の製造においては、 Ca_3N_2 と Ca を等モル前後、すなわち1:0.8 ~ 1:1.2の範囲のモル比で混合する。合成した Ca_2N 中の不純物量を最少とするためには1:0.95 ~ 1:1.05の範囲のモル比とするのがより好適である。加熱時間は約10時間 ~ 100時間とする。10時間より短いと未反応物が残り、100時間より長いと Ca 蒸気がシリカガラス管の内面上に析出し、 Ca 不足となる。加熱時間は約40時間 ~ 60

10

20

30

40

50

時間がより好適である。また、加熱時間経過後に高温のまま炉外に取出し急冷することが不純物となる Ca_3N_2 量を低減するために効果的である。急冷するには、例えば、加熱状態から水中に投入する等の手段を採用できる。これにより加熱状態から室温まで、1分以内で急冷することができる。作製された粉末の Ca_2N を金型を用いた一軸加圧成型法等の成型方法により固化することにより、多結晶状態の Ca_2N ペレットを作製することができる。

【0040】

原料の一つである金属 AE の AE_2N に対する混合比率を多くし、反応時間を十分長くすることにより、 AE_2N 単結晶の作製ができ、この AE_2N 単結晶を劈開することにより、 AE_2N 単結晶薄膜の作製が可能である。これにより、 AE_2N が本来持つ特性を正しく評価することが可能となる。

10

【0041】

単結晶の製造において、 Ca_3N_2 と Ca とを 1 : 2 ~ 1 : 20 の範囲のモル比で混合する。長時間の加熱を要するため、 Ca 量が少ないと、 Ca 蒸気の散逸により Ca が不足となる。多すぎると生成物からの単結晶の単離が難しくなる。1 : 8 ~ 1 : 12 の範囲のモル比とするのがより好適である。加熱時間は約 10 時間 ~ 50 時間とし、これに引き続き、約 550 ~ 650 の範囲から選択される温度に、約 200 時間 ~ 400 時間をかけて徐冷することが大きな単結晶を作製するために有効である。徐冷後は室温まで放冷すればよい。

【0042】

AE_2N の大気中での不安定性は酸素との反応により表面に酸化物 (AE_2O) が生じ、又は水との反応により水酸化物 ($AE(OH)_2$) が生じることによる。これらの物質は絶縁体であるため、生成物の AE_2N 表面でこれらの物質が生じると生成物の AE_2N 全体が絶縁体になる。この酸素又は水との反応性を低減するには AE_2N 中のフリー電子濃度を低くすることが有効であり、原料に炭素を加えて、 AE_3N_2 の N^{3-} を C^{4-} で一部置換し、フリー電子濃度を調整することが有効である。

20

【0043】

原料への炭素の添加は、 Ca_2N の合成の場合、以下に示すイオン反応式、

$$\left(\frac{1-x}{2} \right) Ca_3N_2 + \left(\frac{1+3x}{2} \right) Ca + x C \quad [Ca_2(N_{1-x}C_x)]^+ (e_{1-x})^-$$
 で、 $x = 0.05$ 以上、 0.50 以下の範囲のモル比で粉末状炭素を原料に添加する。 $x = 0.05$ 未満では大気との反応に対する安定化に対する効果がみられず、 0.50 超では生成物の Ca_2N 中に遊離した炭素粒子や Ca_2C が生成してしまう。より好適には $x = 0.20$ 以上、 0.35 以下である。

30

【0044】

炭素を含む Ca_2N を合成する場合、粉末、単結晶の製造ともに、($Ca_3N_2 + C$) と金属 Ca との混合比は、上記の Ca_2N 製造の場合と同じであり、加熱反応条件も同じである。

【0045】

単結晶製造方法により得られた生成物は Ca_2N 単結晶と金属 Ca との混合物の塊である。 Ca_2N は板状結晶を呈し、最適な方法により長辺 3 ミリメートル以下、厚さは 100 マイクロメートル以下が得られている。長辺 0.1 ミリメートル以上の単結晶であれば目視下又は光学顕微鏡下においてピンセットなどを用いて前記塊からの分離、すなわち単離が可能である。単離した板状単結晶の両面を粘着テープで挟み引き剥がすことにより、容易に結晶層間で劈開させることができる。上下に劈開される結晶の厚さ比は 1 : 1 ~ 1 : 10 程度となる。これを繰り返すことにより、結晶層 2 層分程度に相当する厚さ 0.5 ナノメートル ~ 20 マイクロメートル程度で、清浄表面を持つ Ca_2N 単結晶薄膜を得ることができる。粘着テープは一般的な文具として使用されているものでよい。これらの一連の作業は水分と酸素とを取り除いたアルゴン雰囲気グローブボックスなどの中で行うことが清浄表面を作り出す上から必須である。

40

50

【0046】

合成した Ca_2N は、金属的電気伝導性を示し、その電気伝導度は、室温で $10^3 S/cm$ 以上であり、後述の実施例では室温で $1 \times 10^5 S/cm$ 以上が得られた。この電気伝導度は従来報告されている室温で $1.6 \times 10^{-2} S/cm$ や $2.0 \times 10^{-1} S/cm$ の電気伝導度（非特許文献7）と比較して著しく大きな値である。また、合成した Ca_2N は、 $2.6 eV$ 以上、 $3.5 eV$ 以下の低い仕事関数を有することが分かった。合成した Ca_2N の仕事関数は紫外線光電子分光測定により評価した。この際、 Ca_2N の清浄表面を観測するために、光電子分光器に試料準備室を設け、高真空下において粘着テープによる劈開を行うことが望ましい。

【実施例1】

10

【0047】

次に実施例により本発明を詳細に説明する。

< Ca_2N 粉末の合成 >

原料の Ca_3N_2 粉末（シグマアルドリッチ株式会社；純度99%、平均粒径100マイクロメートル程度）と粒子状 Ca （シグマアルドリッチ株式会社；純度99.99%、原料をニッパにより切断し、平均粒径1mm程度に加工した）とをモル比で1：1に混合し、3gの原料混合物をMo foilで包んだ。これらの作業は全て水分1ppm以下、酸素濃度0.1ppm以下を保ったAr雰囲気グローブボックス中で行った。Mo foilに包まれた原料混合物を先端が閉じられたシリカガラス管（試験管型）に挿入し、他端に真空ポンプを連結し、シリカガラス管内を $10^{-3} Pa$ 以下に真空排気した。原料混合物の挿入部分を電気炉に入れ、真空排気を行ったまま、800℃にて48時間加熱し、固相の Ca_3N_2 と Ca 蒸気とを反応させた。48時間後、800℃の状態からシリカガラス管ごと炉外に取出し、水中に投入することにより急冷した。

20

【0048】

得られた試料は深緑色系の金属光沢を持つ板状結晶から構成されていた。図2に得られた Ca_2N 粉末のX線回折プロファイルを示す。X線回折は試料をAr雰囲気容器中に置き、測定した。図2には、測定値及び「測定値 - 計算値」を示す。計算値はリートベルド解析により得られたもので、測定値と計算値の差が小さいことから、 Ca_3N_2 は、完全に消失させることができたことが分かる。リートベルド解析により、 Ca_2N 結晶は(001)面方向に優先配向し、不純物として約6mol%の CaO を含んでいることが示された。試料はArでシールされた容器内に保持されてX線回折測定に供されたが、微量酸素の侵入を抑えきれないため、 CaO 量はX線回折測定容器中での経過時間とともに増加した。

30

【実施例2】

【0049】

< Ca_2N 単結晶の合成 >

原料の Ca_3N_2 粉末と粒子状 Ca とをモル比で1：10とした以外は実施例1と同じ条件で原料混合物をシリカガラス管内に挿入しシリカガラス管内を $10^{-3} Pa$ 以下に真空排気した。この真空を保持したままシリカガラス管のポンプ連結側を溶融封止した。このシリカガラス管を電気炉中に置き、800℃で24時間加熱し、固相の Ca_3N_2 と Ca 蒸気とを反応させ、次いで、600℃まで300時間をかけて徐冷した。その後、電気炉の加熱を停止し、室温まで電気炉中で放冷した。

40

【0050】

Ca_2N は著しい二次元性を持つ結晶であり、結晶軸 a , b 方向には強い $Ca - N$ 結合ができているのに対し、 c 方向には弱い電子を介した結合が生じている。そのため、 Ca_2N は板状結晶として現れる。得られた試料から、広がり幅1mm程度を持つ単結晶を単離し、粘着テープによる劈開により、清浄な結晶面を得ることができた。この粘着テープの接着 - 引き剥がしによる劈開工程を繰り返すことにより得た厚さ0.02mmの単結晶薄膜を4端子電極に密着させて抵抗測定を行い、また、同様に6端子電極に密着させてホール測定を行った。電極パターンは、表面酸化したSiウェハー上にリソグラフィ法に

50

よりレジスト加工を行い、金の蒸着により作成した。図3は、劈開により得られた単結晶薄膜のX線回折パターンを示す。(003)、(006)、(009)面からの反射のみが観測され、単結晶であることが示されている。

【実施例3】

【0051】

実施例1により作製された粉末の Ca_2N を金型を用いた一軸加圧成型法により、50 MPaの圧力で加圧成形して結晶状態の Ca_2N ペレットを作製した。この Ca_2N ペレット(2×1×0.1 mm)を、銀ペーストにより、電極パターンと結線し、電気伝導度測定に供した。

【0052】

図4に、実施例2、実施例3における単結晶と多結晶 Ca_2N について、4端子法を用いた電気伝導度測定の結果を示す。比較のために多結晶体の電気伝導度測定結果も示す。単結晶、多結晶とも300 K～2 Kの範囲の温度降下に伴い電気伝導度が増加し、金属的電気伝導性を示した。電気伝導度は室温(20～25)において単結晶で $3 \times 10^5 \text{ S/cm}$ 、多結晶で $7 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 程度であり、20 Kでは単結晶で 10^6 S/cm 、多結晶で 10^5 S/cm 程度となった。

【0053】

<仕事関数の測定>

上に記載した方法により得た単結晶試料及び多結晶試料に関し、紫外線光電子分光法により仕事関数を測定した。大気との反応による表面変質を避けるために、清浄表面を装置内の高真空下($5 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 以下)で作りに出して測定した。単結晶については粘着テープを用いた引きはがし劈開法により、作製した試料表面を、多結晶については衝撃破断法によって作製した試料表面を用いた。

【0054】

仕事関数は、光電子スペクトルの測定において試料に電圧を印加し、各印加電圧に対する光電子のカットオフエネルギーを求め、これを印加電圧0に外挿することにより見積もった。図5は、印加電圧とカットオフ(cut-off)エネルギー(eV)の関係を示し、この測定結果から仕事関数は単結晶で3.5 eV、多結晶で2.6 eVと見積もられる。ここで、「high yield」と「low yield」は照射する紫外線(He I線)の強度の違いを意味し、これが印加電圧0 Vにおいて一致することから、測定の信頼性が高いことが支持される。単結晶試料が大きな仕事関数を示すのは、単結晶では電子放出が起こりにくい結晶C面からの電子放出のみを観測していることに対し、多結晶では電子を全ての結晶面からの電子放出のうち、最も放出しやすい面からの値を観測していることによる。2.6 eVという仕事関数はアルカリ金属に匹敵する小さな数値である。

【実施例4】

【0055】

<炭素添加による Ca_2N の大気との反応に対する安定化>

組成式 $\text{Ca}_2(\text{N}_{1-x}\text{C}_x)$ で $x = 0.25$ となるように、原料混合物にC粉末(株式会社高純度化学研究所; 99.99%、平均粒径10マイクロメートル程度)を混合した以外は実施例1と同じ条件で合成を行った。これにより $\text{Ca}_2(\text{N}_{0.75}\text{C}_{0.25})$ 粉末を得た。

【0056】

図6は、Cを添加した Ca_2N と、無添加の Ca_2N のそれぞれの粉末圧粉体を大気に暴露した直後と、大気暴露10分後の様子を示す光学顕微鏡写真である。暴露直後においては両試料とも深緑色(図6では黒色)を呈するが、無添加のものは明らかに白色化が素早く進行し、10分後には表面が完全に白色化した。一方、Cを添加した Ca_2N はその変化が小さく、10分後でも深緑色(図6では黒色)を保っていた。このことは、 Ca_2N へのCの添加が大気との反応に対する安定化に寄与していることを示す。また、 Ca_2N へのCの添加によるフリー電子濃度は半分になる程度であり、金属的電気伝導性は維持されていた。

10

20

30

40

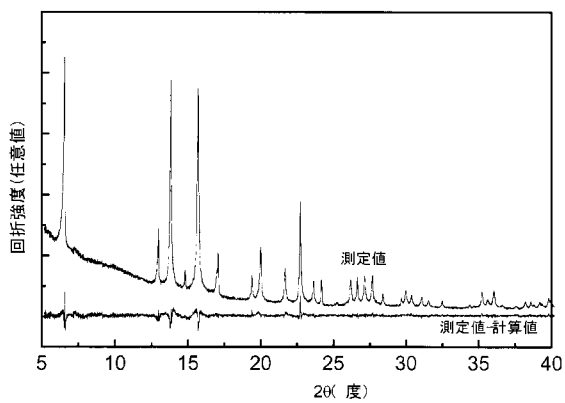
50

【産業上の利用可能性】

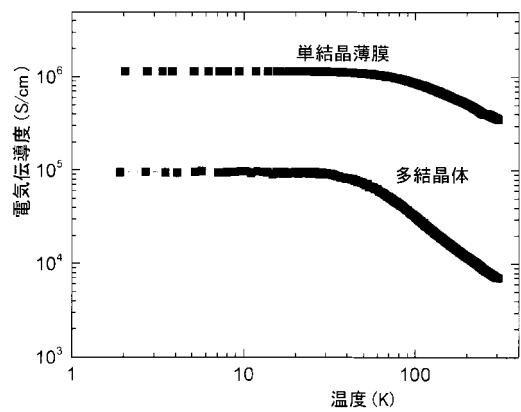
【0057】

本発明の窒化物エレクトライドは、優れた電気伝導度を有するので、熱電子型、電界放出型、光電子放出型など様々な高効率電子放出源として利用が可能であり、光電管や光電子増倍管、さらには、陰極材料として電界放出ディスプレイの実用化に寄与する。

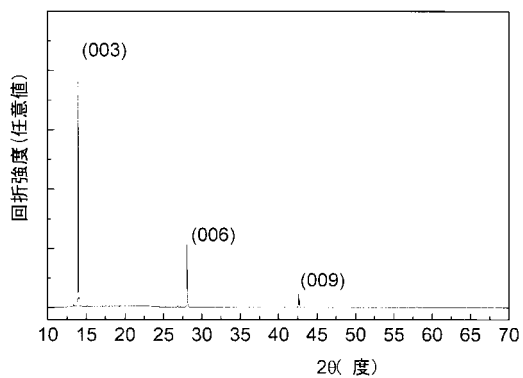
【図2】



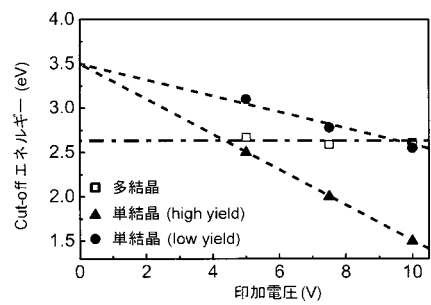
【図4】



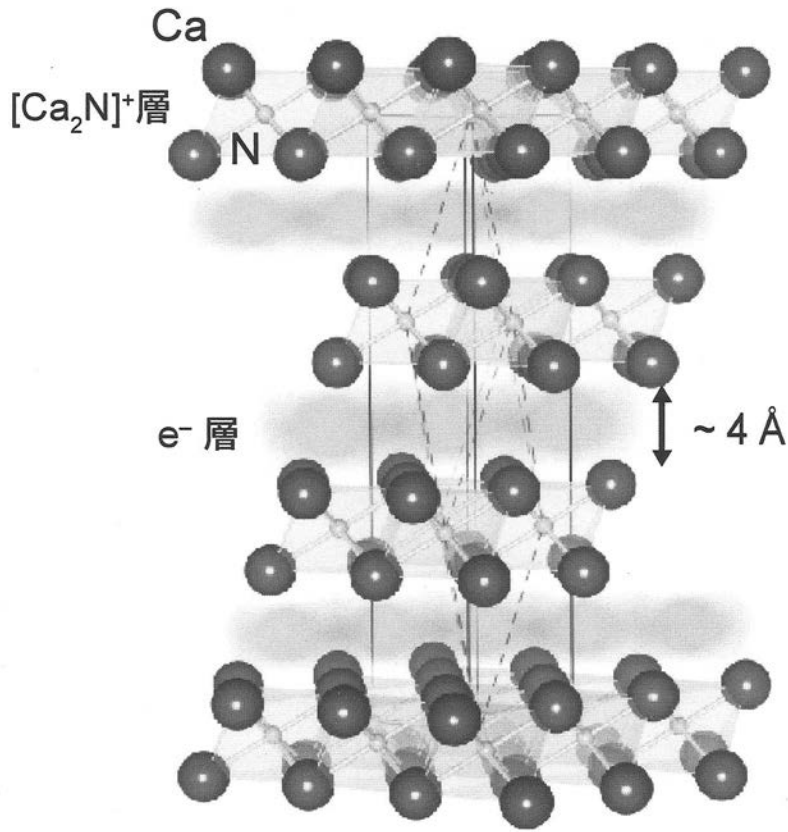
【図3】



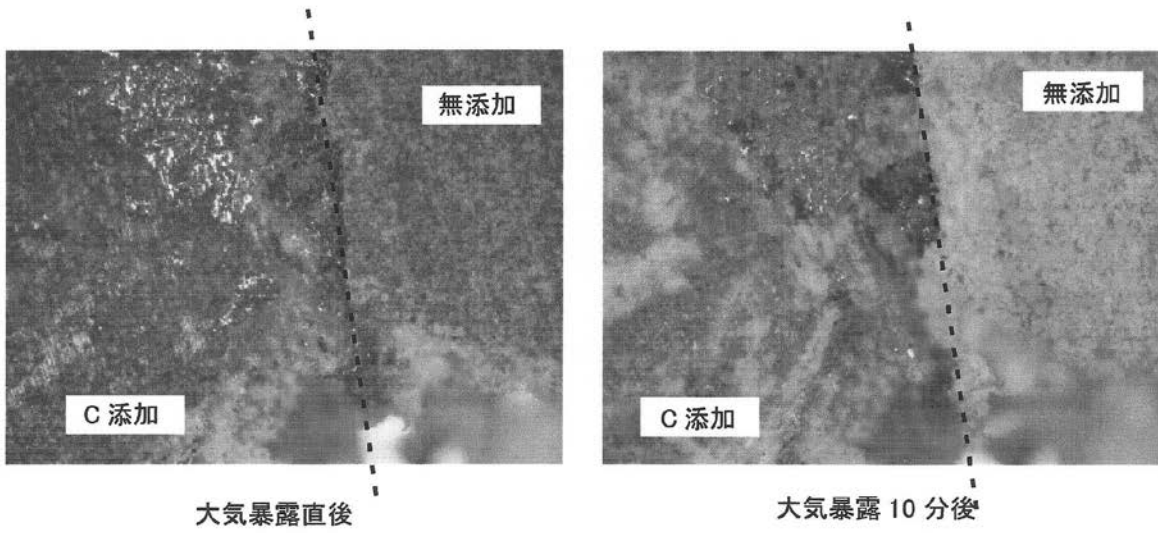
【図5】



【 図 1 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 戸田 喜丈

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 松石 聡

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

Fターム(参考) 4G076 AA19 AB01 BA09 BC08 BD02 BD04 CA11 DA30

4G077 AA02 AA03 AB06 EA01 EA05 EA06 EC02 EC07 EC09 FG14

HA15 JA05 JB02 JB06 JB12