

レアメタル代替材料「C 12 A 7 エレクトライド」

旭硝子(株)中央研究所

渡 邊 暁

A Rare-Metal Alternative : C 12 A 7 electride

Satoru Watanabe

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

1. はじめに

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C 12 A 7) エレクトライドは、電子伝導による電気伝導性、低い仕事関数を持つなどの特徴のあるナノポーラス化合物であり、2002年に初めて報告された [1, 2]。導電率は最高で 1500 Scm^{-1} 程度、仕事関数は約 2.4 eV であり、Li などのアルカリ金属の値に近い [3–5]。本化合物については、現在までに、電界電子放出用電極、有機発光ダイオード (OLED) 電極 (電子注入層)、透明電極 (ITO などの代替)、有機合成触媒などの応用提案がなされている。筆者らのグループでは、本化合物の工業的な生産に適した方法を検討するとともに、蛍光ランプの電極 (陰極) 材料、すなわち、放電プラズマ生成用電極としての利用可能性について検討を行ってきた。この理由は、仕

事関数の観点からは放電電極として重要な電子放出特性が期待できるとともに、組成的に希ガスに対するスパッタ率が低いことが予想され、ランプの長寿命化も期待できると考えたためである。一般照明などに広く用いられる蛍光ランプの電極 (陰極) 用材料としては、現状では Ni, Mo, W などのレアメタルが使用されており、そのクラーク数はそれぞれ Ni 0.01, W 0.006, Mo 0.0013 である。Ca および Al はクラーク数上位であるから、もしも代替が可能であれば、元素戦略的にも好ましいということになる。蛍光ランプあるいは放電を利用した素子には各種の形態があるが、筆者らのグループではこの分野での応用研究の一端として、冷陰極蛍光ランプ (CCFL) 用電極としての C 12 A 7 エレクトライドの特性を調査したので、本稿にて報告することとしたい。

2. C 12 A 7 エレクトライド

C 12 A 7 エレクトライドの構造上の特徴は、図 1 (a) に示すような内径約 0.4 nm の籠状の

〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150
TEL 045-374-7643
FAX 045-374-8866
E-mail: satoru-webster@agc.com

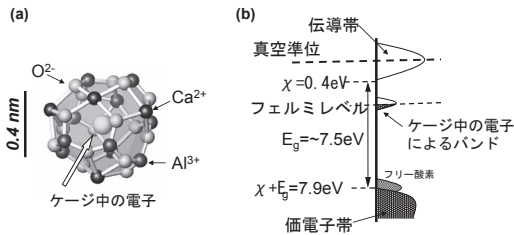


図1 (a) C12A7エレクトライド中のケージの構造, (b) 電子構造の模式図。過去の報告[1-5]を元に作成した。

部分構造（以下ケージと呼ぶ）が、3次元的に積み重なっていることである。同様のポーラス化合物であるゼオライトとの違いは、これらのケージが面を共有して連結していること、およびケージによって構成される結晶の骨格構造が正に荷電していることである。これにより、負電荷を持つ電子をケージ内に安定して包接することが可能となり、また、これらの電子は隣接するケージ間を移動可能であることから、電気伝導性が生じている。図1 (b) に示す通り、通常のコンドギャップ中に、ケージ中の電子によって新たに形成されたバンドが、C12A7エレクトライドの低い仕事関数の由来である。

当初報告されたC12A7エレクトライドの作製法は、金属Caとともに通常の $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 結晶を石英ガラス管に封入したのち熱処理を行って、元来ケージ中に存在する酸素イオン（フリー酸素）を取り除く方法であり、一度に作製できる量、形状共に限られていた。その後、融液を還元する方法やCa以外の還元剤を用いた方法などが開発され、現在では、還元方法・条件の選択により、粉末、バルク体、あるいはペーストを経由した塗布膜などの各種の形態で、既存のガラス・セラミックス用の設備を用いて工業的な生産が可能となっている。筆者らは、還元剤としては、カーボン、アルミニウムが工業的には適すると判断している。

3. 冷陰極蛍光ランプとイオン励起2次電子放出

蛍光ランプは、一般照明や液晶ディスプレイのバックライトなどに広く使用されている。近年では、発光ダイオード（LED）がこれらの用途に用いられ始めているが、製造コストや、LEDの発熱が問題となる高輝度での発光効率の点では、依然として蛍光ランプにも利点があるのが現状である。一方、蛍光ランプの一種であるCCFLは長寿命であるものの、発光効率の向上は以前からの課題であり、解決策の一つとして、陰極材料の選択による放電特性の向上が試みられてきた。実用的なCCFLでは、放電プラズマ中の水銀から生じた紫外線が、ガラス管内壁にある蛍光体を励起することにより、可視光を得ている[6,7]。放電中のCCFLでは、陰極表面近傍に到達した希ガスイオンが励起源となって、陰極表面から2次電子が放出されて、プラズマに電子が供給されている。このとき、イオン数に対する放出された2次電子数の割合を、イオン励起2次電子放出係数（以下 γ 係数とよぶ）という。陰極付近では陰極降下電圧と呼ばれる電圧降下が生じており、この領域で消費される電力は直接発光には寄与しないことから、発光効率低下の要因となっている。陰極降下電圧を低減させるには、 γ 係数が大きい陰極材料が好ましい。表1に、イオン銃を用いて希ガスイオンをC12A7エレクトライドのバルク体に照射し、生成した2次電子を捕捉する方法で測定された γ 係数を示す[8]。測定

表1 異なる電子密度のC12A7エレクトライドについて測定された Ne^+ または Xe^+ 励起の γ 係数。括弧内はWの γ 係数を示す。

電子密度	Ne^+	Xe^+
10^{19} cm^{-3}	0.31	0.17
10^{21} cm^{-3}	0.31	0.22
(W)	0.25	0.02)

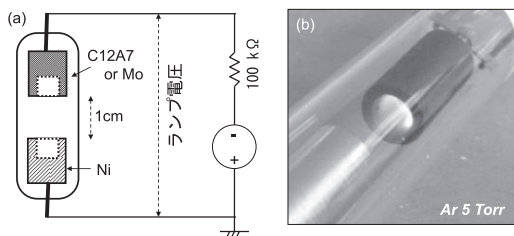


図2 (a) C12A7エレクトライドを陰極に用いた試作ランプおよび比較用 Mo 陰極ランプの構造および駆動・評価方法, (b) 放電中の C12A7エレクトライド陰極 (中央の黒色円筒状)。手前は Ni 陽極。

にあたっては、C12A7エレクトライドの作製時の還元条件を制御して、ケージに包接された電子の密度が異なる試料を用いた。表1に示すように、観測された γ 係数は、電子密度および励起イオン種によって異なるが、W (仕事関数 4.5 eV) [9] などと比較して大きいことが分かった。特にイオン化ポテンシャルの小さな Xe イオンに対して γ 係数が大きいことが特徴的である。

4. 試作ランプの放電特性

C12A7エレクトライドの放電特性およびランプ作製プロセスへの適合性を調べるため、図2(a)に示すような放電ランプを作製した。C12A7エレクトライドの焼結体 (電子密度約 10^{20}cm^{-3}) を、直径 5 mm、深さ 5 mm の窪みを持つカップ状に切削加工し、ランプの陰極として用いた。市販の CCFL では、陰極面積を稼ぐなどの目的で、このようなカップ状陰極が用いられている。ランプの放電ガスは、純 Ar を選び、ランプ内圧が 5 Torr となるように封入した。ガラス管には蛍光体を塗布せず、また、Ni を陽極として用いた。陰極の放電特性のみを測定するために、陰極と陽極間の距離を 1 cm と通常のランプよりも短い距離とした。さらに、比較のために、Mo を陰極としたランプも作製した。ランプの作製は一般的な方法で行い、リード線のガラスへの封着、真空加熱排気などの通常の工程を経ている。図2(a)に

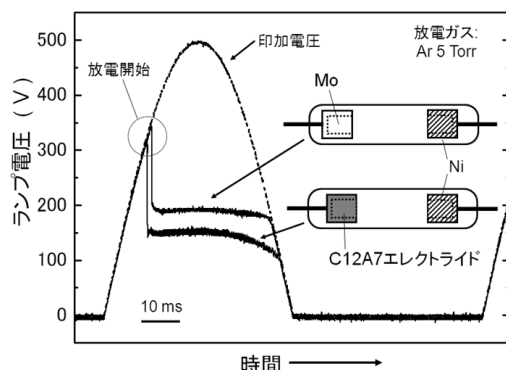


図3 C12A7エレクトライドを陰極に用いた放電ランプ、および Mo を陰極に用いたランプの駆動特性。図中丸で囲まれた領域で放電が始まっており、放電中はエレクトライド陰極ランプの電圧が Mo 陰極ランプより低い。

示す回路構成を用いて、作製したランプを放電させて、放電特性を調べた。陰極として動作中の C12A7エレクトライドを図2(b)に示す。また、図3に、10 Hz のパルス電圧を印加したときの、電流-電圧特性を示す。いずれの領域でも Mo 陰極を用いた場合と比較して、C12A7エレクトライドを陰極としたランプの電圧が低いことが分かる。さらに、印加電圧を制御して、ランプ電流値を 1 mA としたときのランプ電圧を比較したところ、C12A7エレクトライドを用いたランプは 124 V、Mo ランプでは 174 V であった。これらのランプでは、ランプ電圧と陰極降下電圧は等しく、C12A7エレクトライドを陰極として用いると、既存の陰極材料である Mo と比較して、陰極降下電圧を低減できることが分かった。

陰極材料の放電プラズマに対する耐久性が低いと、スパッタされた陰極材料による放電ガスの汚染や内壁への付着による輝度低下、あるいは陰極そのものの特性低下により、ランプの寿命を縮める要因となる。C12A7エレクトライドの陰極材料としての耐久性を調べるため、上記のランプと同様な形状で、放電ガスを市販品と同等の Ar と水銀の混合ガスとしたランプを作製し、このランプを 1000 時間以上連続で駆動させても、放電電圧が増大しないことを確認

した。また、市販 CCFL で一般的である 4 mm のガラス管に挿入可能な形状の C 12 A 7 エレクトライドの成型体を作り、陰極として用いたランプを作製したところ、市販の駆動回路を用いての動作が可能であった。これらのランプについて耐久性試験などを進めており、市販の金属電極と比較して、高電流密度、低スパッタ率であることが分かってきた。詳細については、今後改めて報告したい。

5. まとめ

本研究では、C 12 A 7 エレクトライドの陰極材料としての応用可能性を、放電ランプの試作を行い検討した。その結果、本化合物を陰極として用いたランプの陰極降下電圧は、既存の陰極材料である Mo と比較して、約 30% 低下することが分かった。これは C 12 A 7 エレクトライドによりランプの発光効率の向上あるいは消費電力低減が可能であることを示している。また、C 12 A 7 エレクトライドを陰極として用いたランプは、1000 時間以上の連続動作が可能であった。本材料の実用化に当たっては、放電特性、耐久性、あるいは機械的特性などの調査をさらに進めることが必要であるが、陰極材料として用いられている Ni, Mo, W などのレア金属の代替材料として、検討に値する結果が得られたものと考えている。CCFL 用陰極の特性向上のためには、既存の陰極表面に薄膜状に電子エミッタを設けるアプローチもあり、ダイヤモンド薄膜などの提案がある [10–12]。これに対して、レア金属代替という視点からは、C 12 A 7 エレクトライドは、導電性のバル

ク体が作製可能であることが利点と言える。また、放電ガスとして Xe を含有し、Xe からの紫外線を利用する CCFL では、水銀が不要となるが、低輝度、高駆動電圧などが理由となり一般には利用されていない。C 12 A 7 エレクトライドは、Xe⁺ に対する 2 次電子放出係数が高いことから、水銀レス CCFL への適用も考えられる。

参考文献

- [1] Hayashi K, Matsuishi S, Kamiya T, Hirano M and Hosono H 2002 *Nature* **419** 462
- [2] Matsuishi S, Miyakawa M, Hayashi K, Kamiya T, Hirano M, Tanaka I and Hosono H 2003 *Science* **301** 626
- [3] Toda Y, Matsuishi S, Hayashi K, Ueda K, Kamiya T, Hirano M and Hosono H 2004 *Adv. Matt.* **16** 685
- [4] Toda Y, Kim S W, Hayashi K, Hirano M, Kamiya T and Hosono H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 254103
- [5] Toda Y, Yanagi H, Ikenaga E, Kim J J, Kobata M, Ueda S, Kamiya T, Hirano M, Kobayashi K and Hosono H 2007 *Adv. Matt.* **19** 3564
- [6] Yamaguchi K 2009 *LCD Backlights* ed S Kobayashi, S Mikoshiba and S Lim (Chichester: John Wiley & Sons) 91–101
- [7] Noguchi H and Yano H 2000 *SID Symposium Digest* **31** 935
- [8] S. Webster, M. Ono, S. Ito, K. Tsutsumi, G. Uchida, H. Kajiyama, and T. Shinoda, *Proceedings of IDW/AD'06*, p. 345 (2006)
- [9] Hagstrum H D 1954 *Phys. Rev.* **96** 325
- [10] Noguchi H 1998 *SID Symposium Digest* **29** 243
- [11] Sakai T, Ono T, Sakuma N, Suzuki M and Yoshida H 2007 *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **17** 189
- [12] Lee J W, Jung S H, Lee M K, Jung S J, Song H S, Choi E H and Cho G 2009 *SID Symposium Digest* **40** 1434