

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/191210

発行日 平成28年5月26日 (2016. 5. 26)

(43) 国際公開日 平成25年12月27日 (2013. 12. 27)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 14/08 (2006.01)	C23C 14/08	K 3K107
C04B 35/057 (2006.01)	C04B 35/02	A 4G030
H05B 33/26 (2006.01)	H05B 33/26	Z 4K029
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁)

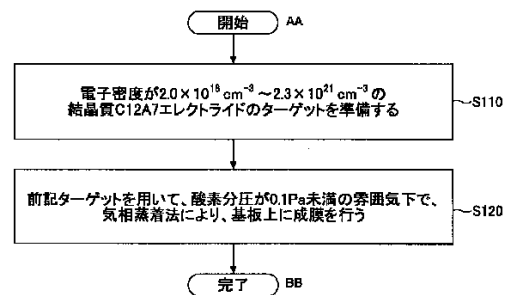
出願番号 特願2014-521490 (P2014-521490)	(71) 出願人 304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2013/066850	
(22) 国際出願日 平成25年6月19日 (2013. 6. 19)	
(31) 優先権主張番号 特願2012-139197 (P2012-139197)	(71) 出願人 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(32) 優先日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2012-151848 (P2012-151848)	(74) 代理人 100107766 弁理士 伊東 忠重
(32) 優先日 平成24年7月5日 (2012. 7. 5)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100070150 弁理士 伊東 忠彦
(31) 優先権主張番号 特願2013-37851 (P2013-37851)	(72) 発明者 細野 秀雄 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
(32) 優先日 平成25年2月27日 (2013. 2. 27)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2013-71163 (P2013-71163)	
(32) 優先日 平成25年3月29日 (2013. 3. 29)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C12A7エレクトライドの薄膜の製造方法、およびC12A7エレクトライドの薄膜

(57) 【要約】

C12A7エレクトライドの薄膜の製造方法であって、電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質C12A7エレクトライドのターゲットを用いて、低酸素分圧の雰囲気下で、気相蒸着法により、基板上に成膜を行うことにより、非晶質C12A7エレクトライドの薄膜を形成することを特徴とする製造方法。



S110 Prepare a target of crystalline C12A7 electride having an electron density of $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ to $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

S120 Use the target under an atmosphere in which oxygen partial pressure is less than 0.1 Pa to carry out film formation on an electron transport layer by means of a vapor deposition method

AA Start

BB Completion

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C 1 2 A 7 エレクトライドの薄膜の製造方法であって、
電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドのターゲットを用いて、低酸素分圧の雰囲気下で、気相蒸着法により、基板上に成膜を行うことにより、非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドの薄膜を形成することを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

前記ターゲットは、表面研磨処理されていることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記気相蒸着法は、スパッタリング法であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

前記スパッタリング法は、He (ヘリウム)、Ne (ネオン)、N₂ (窒素)、Ar (アルゴン)、NO (一酸化窒素)、Kr (クリプトン)、およびXe (キセノン) からなる群から選定された少なくとも一つのガス種を用いて実施されることを特徴とする請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記ターゲットには、プレスパッタリング処理が実施されることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 6】

前記プレスパッタリング処理は、He (ヘリウム)、Ne (ネオン)、N₂ (窒素)、Ar (アルゴン)、およびNO (一酸化窒素) からなる群から選定された少なくとも一つのガス種を用いて実施されることを特徴とする請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドの薄膜は、10 μm 以下の厚さを有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 8】

前記基板は、非加熱状態で使用されることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 9】

前記基板は、ガラス基板であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 10】

電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲であり、
4.6 eV の光子エネルギー位置において光吸収を示し、
非晶質であることを特徴とする C 1 2 A 7 エレクトライドの薄膜。

【請求項 11】

カルシウム、アルミニウム、および酸素を含み、
カルシウムとアルミニウムのモル比が、13 : 12 ~ 11 : 16 の範囲にあることを特徴とする請求項 10 に記載の薄膜。

【請求項 12】

前記 4.6 eV の位置での光吸収値は、 100 cm^{-1} 以上であることを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の薄膜。

【請求項 13】

10 μm 以下の厚さを有することを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれか一つに記載の薄膜。

【請求項 14】

当該薄膜は、ガラス基板上に形成されていることを特徴とする請求項 10 乃至 13 のい

10

20

30

40

50

ずれか一つに記載の薄膜。

【請求項 15】

電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質 C12A7 エレクトライドのターゲットを用いて、低酸素分圧の雰囲気中で、気相蒸着法により成膜を行うことにより、非晶質の薄膜を形成することを特徴とする製造方法。

【請求項 16】

カルシウム、アルミニウム、および酸素を含む非晶質固体物質のエレクトライドで構成される非晶質の薄膜。

【請求項 17】

電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲であり

10

、
4.6 eV の光子エネルギー位置において光吸収を示す、請求項 16 に記載の薄膜。

【請求項 18】

F⁺ センターの濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満である、請求項 16 または 17 に記載の薄膜。

【請求項 19】

4.6 eV の光子エネルギー位置における光吸収係数に対する、3.3 eV の位置における光吸収係数の比が 0.35 以下である、請求項 16 乃至 18 のいずれか一つに記載の薄膜。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、C12A7 エレクトライドの薄膜の製造方法、および C12A7 エレクトライドの薄膜に関する。

【背景技術】

【0002】

結晶質 C12A7 は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下、「C12A7」と称する) で表される代表組成を有し、三次元的に連結された直径約 0.4 nm の空隙 (ケージ) を有する特徴的な結晶構造を持つ。このケージを構成する骨格は、正電荷を帯びており、単位格子当たり 12 個のケージを形成する。このケージの 1/6 は、結晶の電気的中性条件を満たすため、酸素イオンによって占められている。しかしながら、このケージ内の酸素イオンは、骨格を構成する他の酸素イオンとは化学的に異なる特性を持つことから、特に、フリー酸素イオンと呼ばれている。結晶質 C12A7 は、 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+} \cdot 2\text{O}^{2-}$ と表記される (非特許文献 1)。

30

【0003】

また、結晶質 C12A7 の同型化合物としては、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 S12A7 と記す) が知られており、任意の Ca と Sr の混合比を持つ、C12A7 と S12A7 の混晶化合物も存在する (非特許文献 2)。

【0004】

細野らは、結晶質 C12A7 の粉末あるいはその焼結体を、H₂ 雰囲気中で熱処理して、ケージの中に H⁻ イオンを包接させ、次いで、紫外光を照射することにより、ケージ中に電子を包接させて、永続的な導電性を室温で誘起できることを見いだした (特許文献 1)。この包接された電子は、ケージに緩く束縛されており、結晶中を自由に動くことができる。このため、この結晶質 C12A7 は、導電性を示すようになる。

40

【0005】

このような導電性を有する結晶質 C12A7 は、特に、結晶質 C12A7 エレクトライドと呼ばれる。結晶質 C12A7 エレクトライドは、約 2.4 eV という極めて低い仕事関数を有することから、冷電子放出源および有機 EL 素子のための電子注入電極、または化学反応を利用した還元剤等への応用が期待されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第W02005/000741号

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】F. M. Lea, C. H. Desch, The Chemistry of Cement and Concrete, 2nd ed., p. 52, Edward Arnold & Co., London, 1956

【非特許文献2】O. Yamaguchi, A. Narai, K. Shimizu, J. Am. Ceram. Soc. 1986, 69, C36.

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

一般に、結晶質C12A7エレクトライドのバルク体は、結晶質C12A7エレクトライドの粉末を高温の還元雰囲気下で焼結処理することにより製造される(特許文献1)。この焼結処理の温度は、例えば、1200程度である。

【0009】

しかしながら、このような従来の方法は、バルク状の結晶質C12A7エレクトライドの製造方法としては有効であっても、薄膜状の結晶質C12A7エレクトライドの製造方法としては適さない場合がある。

20

【0010】

すなわち、例えば1200以上のような、高い温度での処理が必要となる従来の方法で、結晶質C12A7エレクトライドの薄膜を製造しようとした場合、薄膜の支持基板となる材料が、ごく一部の耐熱材料に限られてしまう。その結果、薄膜と基板の組み合わせの種類が著しく限定されてしまうという問題が生じる。

【0011】

例えば、各種電気的な装置および/または素子には、しばしば、汎用性のある基板として、ガラス基板が使用されている。しかしながら、汎用のガラス基板の耐熱温度は高くとも700程度であり、従来の方法では、ガラス基板の耐熱温度の関係上、結晶質C12A7エレクトライドの薄膜をガラス基板上に成膜することは難しい。

30

【0012】

従って、このような問題を回避または抑制するため、低いプロセス温度でC12A7エレクトライドの薄膜を製造することができる技術に対して、大きな要望がある。

【0013】

本発明は、このような背景に鑑みなされたものであり、本発明では、比較的低いプロセス温度で、C12A7エレクトライドの薄膜を製造することが可能な方法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】

【0014】

本発明者らは、結晶質C12A7エレクトライドの薄膜とは異なる、新規な非晶質の薄膜、およびその製造方法を見出した。

40

【0015】

本発明では、C12A7エレクトライドの薄膜の製造方法であって、

電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質C12A7エレクトライドのターゲットを用いて、低酸素分圧の雰囲気下で、気相蒸着法により、基板上に成膜を行うことにより、非晶質C12A7エレクトライドの薄膜を形成することを特徴とする製造方法が提供される。

【0016】

ここで、本発明による製造方法において、前記ターゲットは、表面研磨処理されても良い。

50

【0017】

また、本発明による製造方法において、前記気相蒸着法は、スパッタリング法であっても良い。

【0018】

この場合、前記スパッタリング法は、He（ヘリウム）、Ne（ネオン）、N₂（窒素）、Ar（アルゴン）、NO（一酸化窒素）、Kr（クリプトン）、およびXe（キセノン）からなる群から選定された少なくとも一つのガス種を用いて実施されても良い。

【0019】

また、本発明による製造方法において、前記ターゲットには、プレスパッタリング処理が実施されても良い。

10

【0020】

この場合、前記プレスパッタリング処理は、He（ヘリウム）、Ne（ネオン）、N₂（窒素）、Ar（アルゴン）、およびNO（一酸化窒素）からなる群から選定された少なくとも一つのガス種を用いて実施されても良い。

【0021】

また、本発明による製造方法において、前記非晶質C12A7エレクトライドの薄膜は、10 μm以下の厚さを有しても良い。

【0022】

また、本発明による製造方法では、前記基板は、非加熱状態で使用されても良い。

20

【0023】

また、本発明による製造方法において、前記基板は、ガラス基板であっても良い。

【0024】

さらに、本発明では、

電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲であり、
4.6 eVの光子エネルギー位置において光吸収を示し、
非晶質であることを特徴とするC12A7エレクトライドの薄膜が提供される。

【0025】

ここで、本発明による薄膜は、カルシウム、アルミニウム、および酸素を含み、
カルシウムとアルミニウムのモル比は、13 : 12 ~ 11 : 16の範囲にあっても良い

30

【0026】

また、本発明による薄膜において、前記4.6 eVの位置での光吸収値は、 100 cm^{-1} 以上であっても良い。 200 cm^{-1} 以上であっても良い。

【0027】

また、本発明による薄膜は、10 μm以下の厚さを有しても良い。

【0028】

また、本発明による薄膜は、ガラス基板上に形成されていても良い。

【0029】

さらに、本発明では、電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ~ $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質C12A7エレクトライドのターゲットを用いて、低酸素分圧の雰囲気下で、
気相蒸着法により成膜を行うことにより、非晶質の薄膜を形成することを特徴とする製造方法が提供される。

40

【0030】

さらに、本発明では、カルシウム、アルミニウム、および酸素を含む非晶質固体物質のエレクトライドで構成される非晶質の薄膜が提供される。

【0031】

また、本発明による非晶質の薄膜において、電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲であり、4.6 eVの光子エネルギー位置において光吸収を示しても良い。

【0032】

50

また、本発明による非晶質の薄膜において、 F^+ センターの濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満であっても良い。

【0033】

また、本発明による非晶質の薄膜において、 4.6 eV の光子エネルギー位置における光吸収係数に対する、 3.3 eV の位置における光吸収係数の比は、 0.35 以下であっても良い。

【発明の効果】

【0034】

本発明では、比較的低いプロセス温度で、 $C12A7$ エレクトライドの薄膜を製造することが可能な方法を提供することができる。また、本発明では、新規な、非晶質の薄膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】非晶質 $C12A7$ エレクトライドの概念的な構造を示した模式図である。

【図2】本発明の一実施例による、 $C12A7$ エレクトライドの薄膜の製造方法のフローを概略的に示した図である。

【図3】サンプル5におけるX線回折測定の結果である。

【図4】サンプル1～5における内部透過率の測定結果を示したグラフである。

【図5】サンプル1～5の吸収係数曲線（実線）と、サンプル5の熱処理後の吸収係数曲線（破線）とを合わせて示したグラフである。

【図6】サンプル5の Tau_c プロットを示した図である。

【図7】サンプル6において得られた内部透過率の測定結果を、サンプル5の同結果と合わせて示したグラフである。

【図8】サンプル7について、紫外光電子分光法により測定した仕事関数を示すグラフである。

【図9】結晶質 $C12A7$ エレクトライドのターゲットを用いて、低酸素分圧の雰囲気下で、気相蒸着法により成膜された非晶質の薄膜の光吸収係数を示したグラフである。

【図10】結晶質 $C12A7$ エレクトライドのターゲットを用いて、低酸素分圧の雰囲気下で、気相蒸着法により成膜された非晶質の薄膜の紫外光電子分光法における光電子の運動エネルギースペクトルを示したグラフである。

【図11】結晶質 $C12A7$ エレクトライドのターゲットを用いて、低酸素分圧の雰囲気下で、気相蒸着法により成膜された非晶質の薄膜の光吸収係数を示したグラフである。

【図12】結晶質 $C12A7$ エレクトライドのターゲットを用いて、低酸素分圧の雰囲気下で、気相蒸着法により成膜された非晶質の薄膜の断面のSTEM像を示したグラフである。

【図13】実施例において作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を概略的に示した図である。

【図14】有機エレクトロルミネッセンス素子404、405における、発光特性の評価試験結果をまとめて示したグラフである。

【図15】有機エレクトロルミネッセンス素子406、407における、発光特性の評価試験結果をまとめて示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0036】

まず、本願で使用される用語の定義について説明する。

【0037】

（結晶質 $C12A7$ ）

本願において、「結晶質 $C12A7$ 」とは、 $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2 \text{O}_3$ の結晶、およびこれと同等の結晶構造を有する同型化合物を意味する。本化合物の鉱物名は、「マイエナイト」である。

【0038】

10

20

30

40

50

本発明における結晶質 C 1 2 A 7 は、結晶格子の骨格により形成されるケージ構造が保持される範囲で、C 1 2 A 7 結晶骨格の Ca 原子および / または Al 原子の一部乃至全部が他の原子に置換された化合物、ならびにケージ中のフリー酸素イオンの一部乃至全部が他の陰イオンに置換された同型化合物であっても良い。なお、C 1 2 A 7 は、 $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ または $Ca_{24}Al_{28}O_{66}$ と表記されることがある。

【0039】

同型化合物としては、これに限られるものではないが、例えば、下記の (1) ~ (4) の化合物が例示される。

(1) 結晶中の Ca 原子の一部乃至全部が、Sr、Mg、および Ba からなる群から選択される一種以上の金属原子に置換された同型化合物。例えば、Ca 原子の一部乃至全部が Sr に置換された化合物としては、ストロンチウムアルミネート $Sr_{12}Al_{14}O_{33}$ があり、Ca と Sr の混合比が任意に変化された混晶として、カルシウムストロンチウムアルミネート $Ca_{12-x}Sr_xAl_{14}O_{33}$ (x は 1 ~ 11 の整数 ; 平均値の場合は 0 超 12 未満の数) などがある。

(2) 結晶中の Al 原子の一部乃至全部が、Si、Ge、Ga、In、および B からなる群から選択される一種以上の原子に置換された同型化合物。例えば、 $Ca_{12}Al_{10}Si_4O_{35}$ などが挙げられる。

(3) $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ の結晶 (上記 (1)、(2) の化合物を含む) 中の金属原子および / または非金属原子 (ただし、酸素原子を除く) の一部が、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、および Cu からなる群から選択される一種以上の遷移金属原子もしくは典型金属原子、Li、Na、および K からなる群から選択される一種以上のアルカリ金属原子、または Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、および Yb からなる群から選択される一種以上の希土類原子と置換された同型化合物。

(4) ケージに包接されているフリー酸素イオンの一部乃至全部が、他の陰イオンに置換された化合物。他の陰イオンとしては、例えば、 H^- 、 H_2^- 、 H_2^{2-} 、 O^- 、 O_2^- 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、および S^{2-} などの陰イオンや、窒素 (N) の陰イオンなどがある。

(5) ケージの骨格の酸素の一部が、窒素 (N) などで置換された化合物。

【0040】

(結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライド)

本願において、「結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライド」とは、前述の「結晶質 C 1 2 A 7」において、ケージに包接されたフリー酸素イオン (ケージに包接された他の陰イオンを有する場合は、当該陰イオン) の一部乃至全部が電子に置換された化合物を意味する。

【0041】

結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドにおいて、ケージに包接された電子は、ケージに緩く束縛され、結晶中を自由に動くことができる。このため、結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドは、導電性を示す。特に、全てのフリー酸素イオンが電子で置き換えられた結晶質 C 1 2 A 7 は、 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+} (4e^-)$ と表記されることがある。

【0042】

(非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライド)

本願において、「非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライド」とは、結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドと同等の組成を有し、非晶質 C 1 2 A 7 を溶媒とし、電子を溶質とする溶媒和からなる非晶質固体物質を意味する。

【0043】

図 1 には、非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドの構造を概念的に示す。

【0044】

一般に、結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドでは、それぞれのケージが面を共有して 3 元的に積み重なることにより、結晶格子が構成され、それらのケージの一部に電子が包接される。これに対して、非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドの場合、図 1 に示すように、非

10

20

30

40

50

晶質 C 1 2 A 7 からなる溶媒 2 中に、パイポラロン 5 と呼ばれる特徴的な部分構造が分散された状態で存在する。パイポラロン 5 は、2 つのケージ 3 が隣接し、さらにそれぞれのケージ 3 に、電子 (溶質) 4 が包接されて構成されている。ただし、非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドの状態は上記に限られず、ひとつのケージ 3 に 2 つの電子 (溶質) 4 が包接されてもよい。

また、これらのケージが複数凝集した状態でもよく、凝集したケージは微結晶とみなすこともできるため、非晶質中に微結晶が含まれた状態も本発明において非晶質とみなす。

【 0 0 4 5 】

非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドは、半導体的な電気的特性を示し、低い仕事関数を有する。仕事関数は 2 . 4 ~ 4 . 5 e V であっても良く、3 ~ 4 e V であっても良い。非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドの仕事関数は、2 . 8 ~ 3 . 2 e V であるのが好ましい。また、非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドは、高いイオン化ポテンシャルを有する。イオン化ポテンシャルは 7 . 0 ~ 9 . 0 e V であっても良く、7 . 5 ~ 8 . 5 e V であっても良い。

10

【 0 0 4 6 】

パイポラロン 5 は、光子エネルギーが 1 . 5 5 e V ~ 3 . 1 0 e V の可視光の範囲では光吸収がほとんどなく、4 . 6 e V 付近で光吸収を示す。従って、非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドの薄膜は可視光において透明である。また、サンプルの光吸収特性を測定し、4 . 6 e V 付近の光吸収係数を測定することにより、サンプル中にパイポラロン 5 が存在するかどうか、すなわちサンプルが非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドを有するかどうかを確認することができる。

20

【 0 0 4 7 】

また、パイポラロン 5 を構成する隣接する 2 つのケージ 3 は、ラマン活性であり、ラマン分光測定の際に 186 cm^{-1} 付近に特徴的なピークを示す。

【 0 0 4 8 】

(C 1 2 A 7 エレクトライド)

本願において、「C 1 2 A 7 エレクトライド」とは、前述の「結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライド」および「非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライド」の両方を含む概念を意味する。

【 0 0 4 9 】

なお、「結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライド」は、Ca 原子、Al 原子、および O 原子を含み、Ca : Al のモル比が 1 3 : 1 3 ~ 1 1 : 1 5 の範囲であり、Ca : Al のモル比は、1 2 . 5 : 1 3 . 5 ~ 1 1 . 5 : 1 4 . 5 の範囲であることが好ましく、1 2 . 2 : 1 3 . 8 ~ 1 1 . 8 : 1 4 . 2 の範囲であることがより好ましい。

30

【 0 0 5 0 】

また、「非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライド」は、Ca 原子、Al 原子、および O 原子を含み、Ca : Al のモル比が 1 3 : 1 2 ~ 1 1 : 1 6 の範囲であり、Ca : Al のモル比は、1 3 : 1 3 ~ 1 1 : 1 5 の範囲であることが好ましく、1 2 . 5 : 1 3 . 5 ~ 1 1 . 5 : 1 4 . 5 の範囲であることがより好ましい。また、後述する「非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライド」の薄膜は、全体の 6 7 % 以上、好ましくは 8 0 % 以上、より好ましくは 9 5 % 以上が上記組成範囲にある Ca、Al、および O で構成されることが好ましい。

40

【 0 0 5 1 】

(本発明について)

本発明の一実施例では、C 1 2 A 7 エレクトライドの薄膜の製造方法であって、

(a) 電子密度が $2 . 0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 2 . 3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドのターゲットを準備するステップと、

(b) 前記ターゲットを用いて、酸素分圧が 0 . 1 Pa 未満の雰囲気下で、気相蒸着法により、基板上に成膜を行うことにより、非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドの薄膜が形成されるステップと、

を有することを特徴とする製造方法が提供される。

【 0 0 5 2 】

50

前述のように、従来のC12A7エレクトライドの製造方法は、バルク体を製造することを主眼としており、例えば1200 以上のような、高温の熱処理プロセスを有する。従って、この製造方法は、基板上に薄膜状のC12A7エレクトライドを製造する方法としては、適さない場合がある。

【0053】

特に、従来の方法では、高温耐熱性のない材料を基板として使用することは難しく、基板材料が著しく制限されるという問題がある。

【0054】

これに対して、本発明による薄膜の製造方法では、結晶質C12A7エレクトライドのターゲットを使用し、酸素分圧を制御した条件下での気相蒸着法により、非晶質C12A7エレクトライドの薄膜を形成する。

10

【0055】

このような本発明の一実施例による製造方法では、従来のような、例えば1200 以上の高温での熱処理工程が不要となる。すなわち、本発明の一実施例による製造方法では、比較的低いプロセス温度で、非晶質C12A7エレクトライドの薄膜を製造することができ、これにより、基板の耐熱性に関する制約が緩和または解消され、様々な基板の上に、C12A7エレクトライドの薄膜を形成することが可能となる。

【0056】

(本発明による製造方法の一例について)

以下、図面を参照して、本発明の一実施例による、C12A7エレクトライドの薄膜の製造方法について、詳しく説明する。

20

【0057】

図2には、本発明の一実施例による、C12A7エレクトライドの薄膜の製造方法のフローを概略的に示す。

【0058】

図2に示すように、この製造方法は、

電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質C12A7エレクトライドのターゲットを準備する工程(S110)と、

前記ターゲットを用いて、酸素分圧が0.1 Pa未満の雰囲気下で、気相蒸着法により、基板上に成膜を行う工程(S120)と、

30

を有する。

【0059】

以下、それぞれの工程について詳しく説明する。

【0060】

(工程S110)

まず、以降の工程で使用される成膜用のターゲットが準備される。

【0061】

ターゲットは、結晶質C12A7エレクトライドで構成される。

【0062】

結晶質C12A7エレクトライド製のターゲットの製造方法は、特に限られない。ターゲットは、例えば、従来のバルク状の結晶質C12A7エレクトライドの製造方法を用いて製造しても良い。例えば、結晶質C12A7の焼結体を、Ti、Al、CaまたはCなどの還元剤の存在下で、1150~1460 程度、好ましくは、1200 ~1400

40

程度に加熱処理することにより、結晶質C12A7エレクトライド製のターゲットを製造しても良い。結晶質C12A7の粉体を圧縮して成形した圧粉体をターゲットとして用いてもよい。結晶質C12A7の焼結体を、カーボンおよび金属アルミニウムの存在下で、焼結体と金属アルミニウムが接触しない状態に保ちながら、1230~1415 で加熱処理することにより、効率的に大面積の結晶質C12A7エレクトライド製のターゲットを作製できる。好ましくは、直径3インチ(76.2 mm)以上の面積、2 mm以上の厚みを有するターゲットを作製でき、より好ましくは、直径4インチ(101.6 mm)

50

以上の面積、3 mm以上の厚みを有するターゲットを作製できる。

【0063】

ここで、このターゲット、すなわち結晶質C12A7エレクトライドの電子密度は、 $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である。結晶質C12A7エレクトライドの電子密度は、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上が特に好ましい。ターゲットを構成する結晶質C12A7エレクトライドの電子密度が高いほど、低い仕事関数を有する非晶質C12A7エレクトライドを得るには、結晶質C12A7エレクトライドの電子密度は、 $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、 $1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましく、 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上が特に好ましい。特に、すべてのフリー酸素イオン（他の陰イオンを有する場合は当該陰イオン）が電子で置換された場合、結晶質C12A7エレクトライドの電子密度は、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となる。結晶質C12A7エレクトライドの電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ を下回ると、成膜によって得られる非晶質C12A7エレクトライド薄膜の電子密度が小さくなる。

10

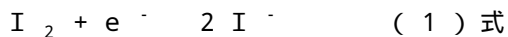
【0064】

なお、C12A7エレクトライドの電子密度は、ヨウ素滴定法により、測定することができる。

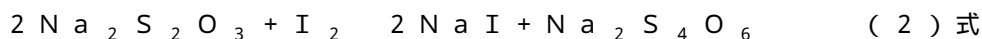
【0065】

このヨウ素滴定法は、5 mol/lのヨウ素水溶液中にC12A7エレクトライド製サンプルを浸漬し、塩酸を加えて溶解させた後、この溶液に含まれる未反応ヨウ素の量を、チオ硫酸ナトリウムで滴定検出する方法である。この場合、サンプルの溶解により、ヨウ素水溶液中のヨウ素は、以下の反応によりイオン化する：

20



また、チオ硫酸ナトリウムでヨウ素水溶液を滴定した場合、



30

の反応により、未反応のヨウ素がヨウ化ナトリウムに変化する。最初の溶液中に存在するヨウ素量から、(2)式で滴定検出されたヨウ素量を差し引くことにより、(1)式の反応で消費されたヨウ素量が算定される。これにより、C12A7エレクトライドのサンプル中の電子濃度を測定することができる。ヨウ素滴定法は、C12A7エレクトライドが結晶質または非晶質のいずれにおいても適用可能である。

【0066】

結晶質C12A7エレクトライドの電子密度は、光吸収測定法により、測定することができる。結晶質C12A7エレクトライドは、2.8 eV付近に特有の光吸収を有するので、その吸収係数を測定することにより、電子密度を求めることができる。特に、試料が焼結体である場合は、焼結体を粉砕して、粉末としたのち、拡散反射法を用いると簡便である。

40

【0067】

得られたターゲットは、次工程でC12A7エレクトライドの薄膜を成膜する際の原料ソースとして使用される。

【0068】

なお、ターゲットの表面は、使用前に、機械的手段等により研磨されても良い。

【0069】

一般に、従来の方法で得られた結晶質C12A7エレクトライドのバルク体は、表面にごく薄い被膜（異物）を有する場合がある。表面にこのような被膜が形成されたターゲ

50

ットをそのまま使用して、成膜処理を実施した場合、得られる薄膜の組成が所望の組成比から逸脱する可能性がある。しかしながら、ターゲット表面の研磨処理を実施しておくことにより、このような問題を有意に抑制することができる。

【0070】

(工程S120)

次に、前述の工程S110において作製されたターゲットを用いて、気相蒸着法により、基板上に成膜が行われる。

【0071】

本願において、「気相蒸着法」とは、物理気相成膜(PVD)法、PLD法、スパッタリング法、および真空蒸着法を含む、ターゲット原料を気化させてからこの原料を基板上に堆積させる成膜方法の総称を意味する。

10

【0072】

「気相蒸着法」の中でも、特に、スパッタリング法が好ましい。スパッタリング法では、大面積領域に、比較的均一に薄膜を成膜することができる。なお、スパッタリング法には、DC(直流)スパッタリング法、高周波スパッタリング法、ヘリコン波スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、およびマグネトロンスパッタリング法等が含まれる。

【0073】

以下、スパッタリング法により成膜を行う場合を例に、工程S120について説明する。

20

【0074】

本発明の実施例では、基板温度は、特に限られず、室温～例えば700 までの範囲の、いかなる基板温度を採用しても良い。特に、本発明の実施例では、基板を必ずしも「積極的に」加熱する必要はないことに留意する必要がある。(ただし、スパッタリング現象そのものにより、基板温度が「付随的に」上昇する場合はあり得る。)例えば、基板温度は、500 以下(例えば200 以下)であっても良い。

【0075】

基板を「積極的に」加熱しない場合、基板の材料として、例えばガラスやプラスチックのような、700 を超える高温側で耐熱性が低下する材料を使用することが可能になる。

30

【0076】

なお、基板には、いかなる寸法および形状のものを使用しても良い。また、エレクトライドの薄膜を成膜する前に被成膜基板を真空雰囲気中で加熱処理してもよい。例えば、大気に暴露した基板を、真空度 10^{-6} Paで300 、10分保持することで、基板に吸着した水分などが脱離するため、下地表面を清浄化することができる。

【0077】

成膜時の酸素分圧は、0.1 Pa未満である。酸素分圧は、0.01 Pa以下であることが好ましく、 1×10^{-3} Pa以下であることがより好ましく、 1×10^{-4} Pa以下であることがさらに好ましく、 1×10^{-5} Pa以下であることが特に好ましい。酸素分圧が0.1 Pa以上になると、成膜された薄膜に酸素が取り込まれ、電子密度が低下するおそれがある。

40

【0078】

一方、成膜時の水素分圧は、0.004 Pa未満であることが好ましい。0.004 Pa以上であると、成膜された薄膜中に水素またはOH成分が取り込まれ、非晶質C12A7エレクトライド薄膜の電子密度が低下する可能性がある。

【0079】

使用されるスパッタガスとしては、特に限られない。スパッタガスは、不活性ガスまたは希ガスであっても良い。不活性ガスとしては、例えば、 N_2 ガスが挙げられる。また、希ガスとしては、He(ヘリウム)、Ne(ネオン)、Ar(アルゴン)、Kr(クリプトン)、およびXe(キセノン)が挙げられる。これらは、単独で使用しても、他のガス

50

と併用しても良い。あるいは、スパッタガスは、NO（一酸化窒素）のような還元性ガスであっても良い。

【0080】

スパッタガスの圧力（チャンバー内の圧力）は、特に限られず、所望の薄膜が得られるように、自由に選定することができる。特に、スパッタガスの圧力（チャンバー内の圧力） P （Pa）は、基板とターゲットの間の距離を t （m）とし、ガス分子の直径を d （m）としたとき、

$$8.9 \times 10^{-22} / (td^2) < P < 4.5 \times 10^{-20} / (td^2) \quad (3)$$

式

10

を満たすように選定されても良い。この場合、スパッタ粒子の平均自由行程が、ターゲット～基板間の距離とほぼ等しくなり、スパッタ粒子が残存酸素と反応することが抑制される。また、この場合、スパッタリング法の装置として、背圧が比較的高く、安価で簡易的な真空装置を用いることが可能となる。

【0081】

以上の工程により、基板上に、非晶質C12A7エレクトライドの薄膜を形成することができる。

【0082】

非晶質C12A7エレクトライドの薄膜の厚さは、特に限られないが、膜厚は、例えば50 μ m以下である。膜厚は、10 μ m以下であることが好ましく、2 μ m以下であることがより好ましい。1nm以上であっても良い。

20

【0083】

なお、得られた薄膜がC12A7の組成を有することは、薄膜の組成分析により確認することができる。例えば、XPS法、EPMA法またはEDX法等を用いて薄膜のCa/A1比を測定することにより、薄膜がC12A7の組成を有するかどうかを評価することができる。膜厚が100nm以下の場合にはXPS法、100nm以上の場合にはEPMA法、3 μ m以上の場合にはEDX法による分析が可能である。また、薄膜が非晶質C12A7エレクトライドであることは、前述のように、サンプルの光吸収特性を測定し、4.6eVの光子エネルギー付近での光吸収の有無を判定することにより確認することができる。

30

【0084】

なお、膜厚が比較的厚い場合は、ラマン分光測定において、186 cm^{-1} 付近における特徴的なピークの有無を判定することによっても、薄膜が非晶質C12A7エレクトライドであるかどうかを確認することができる。

【0085】

以上、スパッタリング法を例に、本発明の一実施例による、非晶質C12A7エレクトライド薄膜の製造方法について、簡単に説明した。しかしながら、本発明の製造方法は、これに限られるものではなく、前述の2つの工程（工程S110およびS120）を適宜変更したり、あるいは各種工程を追加しても良いことは明らかである。

【0086】

例えば、前述の工程S120において、スパッタリング法により、基板上に非晶質C12A7エレクトライドの薄膜を形成する前に、ターゲットに対して、プレスパッタリング処理（ターゲットのドライエッチング処理）が実施されても良い。

40

【0087】

プレスパッタリング処理を実施することにより、ターゲットの表面が清浄化され、その後の成膜処理（本成膜）において、所望の組成の薄膜を形成することが容易となる。

【0088】

例えば、ターゲットを長時間使用すると、ターゲットの表面に酸素が取り込まれ、ターゲットを構成する結晶質C12A7エレクトライドの電子密度が低下する場合がある。このようなターゲットを使用した場合、成膜された薄膜においても、電子密度が低下するお

50

それがある。また、ターゲットを長時間使用すると、ターゲット（すなわち結晶質C12A7エレクトライド）を構成する各成分のスパッタ速度の違いにより、ターゲットの組成が、最初の組成から逸脱するおそれがある。このようなターゲットを使用した場合、成膜された薄膜においても、組成が所望の値から逸脱するおそれがある。

【0089】

しかしながら、プレスパッタリング処理を実施することにより、このような問題が抑制される。

【0090】

プレスパッタリング処理は、例えば、新たな成膜を実施する前、あるいはターゲットの使用時間が所定の値に到達する度に、実施されても良い。

【0091】

なお、プレスパッタリング処理に使用されるガスは、本成膜の際に使用されるスパッタガスと同一であっても異なっても良い。

【0092】

特に、プレスパッタリング処理に使用されるガスは、He（ヘリウム）、Ne（ネオン）、N₂（窒素）、Ar（アルゴン）、および/またはNO（一酸化窒素）であることが好ましい。

【0093】

この他にも、工程S110およびS120の各種変更、ならびに新たな工程の追加が可能である。

【0094】

（本発明による非晶質C12A7エレクトライドの薄膜について）

さらに、本発明の一実施例では、非晶質C12A7エレクトライドの薄膜が提供される。

【0095】

本発明の一実施例による非晶質C12A7エレクトライドの薄膜は、電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲であり、4.6 eVの光子エネルギー位置において光吸収を示す。電子密度は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましい。

【0096】

このような非晶質C12A7エレクトライドの薄膜は、前述の製造方法により製造されても良い。

【0097】

なお、非晶質C12A7エレクトライドの薄膜の電子密度は、前述のヨウ素滴定法により測定することができる。ちなみに、非晶質C12A7エレクトライドの薄膜において、パイポーラロンの密度は、測定された電子密度を1/2倍することにより算定することができる。

【0098】

非晶質C12A7エレクトライドの薄膜の膜厚は、これに限られるものではないが、例えば、10 μm以下（例えば2 μm以下）であっても良い。1 nm以上であっても良い。

【0099】

また、非晶質C12A7エレクトライド薄膜は、単独で提供されても、基板上に形成された状態で提供されても良い。

【0100】

後者の場合、基板の材質は、特に限られない。基板は、例えばガラスのような、700を超える高温であまり良好な耐熱性を有さない材料で構成されても良い。

【0101】

本発明による非晶質C12A7エレクトライド薄膜は、例えば、有機EL素子における電極および電子注入層等の層部材、放電電極、ならびに化学合成用の触媒等に適用することができる。

10

20

30

40

50

【0102】

本発明による非晶質C12A7エレクトライド薄膜は、ケージ中の電子のホッピング伝導により、導電性を有する。非晶質C12A7エレクトライド薄膜の、室温での直流電気伝導率は、 $10^{-9} \sim 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であっても良く、また、 $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であっても良い。

【0103】

本発明による非晶質C12A7エレクトライド薄膜は、バイポーラロン5のほかに、部分構造として、酸素欠損に電子が一つ捕獲された、 F^+ センターを有することがある。 F^+ センターは複数の Ca^{2+} イオンに1つの電子が取り囲まれて構成されており、ケージは有さない。 F^+ センターは 3.3 eV を中心として、 $1.55 \text{ eV} \sim 3.10 \text{ eV}$ の可視光の範囲で光吸収を有する。

10

【0104】

F^+ センターの濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満であると、薄膜の透明性が高まるため、好ましい。 F^+ センターの濃度が、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であるとより好ましく、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であるとさらに好ましい。なお、 F^+ センターの濃度は、ESRにおける、g値 1.998 の信号強度により測定できる。

【0105】

本発明による非晶質C12A7エレクトライド薄膜において、 4.6 eV の光子エネルギー位置における光吸収係数に対する、 3.3 eV の位置における光吸収係数の比は、 0.35 以下であっても良い。

20

【0106】

非晶質C12A7エレクトライド薄膜は、多結晶薄膜と比較して、結晶粒界を有さないため、平坦性に優れている。本発明による非晶質C12A7エレクトライド薄膜の表面の自乗平均面粗さ(RMS)は、 $0.1 \sim 10 \text{ nm}$ であってもよく、また、 $0.2 \sim 5 \text{ nm}$ であってもよい。RMSが 2 nm 以下であると、有機EL素子の層部材として用いたときに、素子の特性が向上するため、より好ましい。また、RMSが 10 nm 以上であると素子の特性が低下するおそれがあるため、研磨工程などを追加する必要が生じる。上記のRMSは、たとえば、原子間力顕微鏡を用いて測定することができる。

【0107】

(他の実施形態)

また、本発明の他の実施形態として、電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質C12A7エレクトライドのターゲットを用いて、低酸素分圧の雰囲気下で、気相蒸着法により、基板上に成膜を行うことにより、非晶質の薄膜を形成する製造方法が提供される。

30

【0108】

得られる非晶質の薄膜は、カルシウム、アルミニウム、および酸素を含む非晶質固体物質で構成されて良い。すなわち、非晶質の薄膜は、カルシウム原子およびアルミニウム原子を含む非晶質酸化物のエレクトライドであっても良い。非晶質中に微結晶が含まれた状態も本発明において非晶質とみなす。非晶質の薄膜において、 Al/Ca のモル比は、好ましくは $0.5 \sim 4.7$ であり、より好ましくは $0.6 \sim 3$ であり、さらに好ましくは $0.8 \sim 2.5$ である。薄膜の組成分析は、XPS法、EPMA法またはEDX法等により行うことができる。

40

【0109】

非晶質の薄膜の組成は、C12A7の化学量論比と異なっても良く、製造の際に用いたターゲットの組成比と異なっても良い。結晶質の場合は、その組成がC12A7の化学量論比と異なる場合は、C12A7結晶と、C3A($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)結晶および/またはCA($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)結晶との混合物となる。C3A結晶およびCA結晶は絶縁体であり、仕事関数も大きいので、結晶質の部位によって電気的な特性が不均質となる。また、これらの結晶はそれぞれ熱的・機械的特性が異なり、不連続な結晶粒界をつくりやすく表面の平坦性も低い。一方、非晶質の薄膜は、その組成がC12A7

50

の化学量論比と異なっているにもかかわらず、C₃A結晶およびC₂A結晶などの異相を生じないので、均質であり、表面の平坦性も高い。

【0110】

非晶質の薄膜は、電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲で電子を含むことが好ましい。電子密度は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上がより好ましく、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上がさらに好ましい。また、非晶質の薄膜は、4.6 eVの光子エネルギー位置において光吸収を示すことが好ましい。

【0111】

非晶質の薄膜は、半導体的な電気的特性を示し、低い仕事関数を有する。仕事関数は2.4~4.5 eVであっても良く、2.8~3.2 eVであっても良い。また、非晶質の薄膜は、高いイオン化ポテンシャルを有する。イオン化ポテンシャルは7.0~9.0 eVであっても良く、7.5~8.5 eVであっても良い。本発明の非晶質の薄膜は、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満のF⁺センターを有するため、透明性が高い。F⁺センターの濃度が、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下であるとより好ましく、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下であるとさらに好ましい。本発明の非晶質の薄膜において、4.6 eVの光子エネルギー位置における光吸収係数に対する、3.3 eVの位置における光吸収係数の比は、0.35以下であっても良い。

10

【0112】

この実施形態における構成、好適態様について、すでに上述した構成、好適態様（例えば、上記工程S110、工程S120にて説明した内容）、分析方法と同じ内容については、説明を省略する。

20

【実施例】

【0113】

以下、本発明の実施例について説明する。

【0114】

（例1）

（ターゲットの作製）

まず、CaO粉末およびAl₂O₃粉末をモル比が12:7となるように調合、混合し、原料粉末を得た。この原料粉末を、空气中で1350℃まで加熱して、結晶質C₁₂A₇のバルク体を作製した。

30

【0115】

次に、結晶質C₁₂A₇のバルク体を粉砕して粉末状にした後、この粉末を冷間静水等方圧プレスにより成形して、結晶質C₁₂A₇の成形体を得た。さらに、この成形体を金属アルミニウムとともにカーボンるつぼに入れ、真空炉中で熱処理を実施した。カーボンるつぼの中で、成形体と金属アルミニウムは、離間して配置した。熱処理温度は、1300℃とし、保持時間は、6時間とした。これにより、結晶質C₁₂A₇エレクトライドの焼結体が得られた。

【0116】

この焼結体を、厚さ5 mm、直径3インチの円盤状に切削加工した後、Inを用いてCuパッキングプレートに固定し、スパッタリング用ターゲット（以下、単に「ターゲット」と称する）を得た。

40

【0117】

光吸収測定から、ターゲットの電子密度を測定した。測定の結果、ターゲットの電子密度は、 $8.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。

（非晶質C₁₂A₇エレクトライドの薄膜の形成）

次に、前述の方法で作製したターゲットを用いてスパッタリング法により、基板の表面に非晶質C₁₂A₇エレクトライドの薄膜を成膜した。

【0118】

基板には、直径80 mm、厚さ2.3 mmの石英基板を使用した。

【0119】

50

成膜装置には、RFマグネトロンスパッタ装置（ANELVA社製）を使用した。成膜は、以下の方法により実施した。

【0120】

まず、装置のカソードに、ターゲットを装着した。次に、装置内部を 2.7×10^{-3} Pa以下まで排気した後、Heガス（プレスパッタリング処理用ガス）を導入した。Heガス圧力は、 2.66 Paとした。

【0121】

次に、ターゲットと基板の間にシャッターを配置し、ターゲットの蒸気が基板の方に搬送されることを防止した。この状態で、ターゲットのプレスパッタリング処理のため、パワー100Wで、カソードに13.56MHzの高周波を印加し、カソード周辺にプラズマを発生させた。放電は、1.5時間の間継続した。これにより、ターゲットの表面がHeスパッタされ、新生表面が露出された。

【0122】

放電を停止し、装置内部を排気した後、装置内にArガス（本スパッタリング処理用ガス）を導入した。Arガス圧力は、 2.13 Paとした。なお、導入ガスの酸素分圧は、約 4.3×10^{-7} Pa未満であり、水素分圧は、 1.1×10^{-6} Pa未満であった。チャンパー内の酸素分圧は 10^{-2} Pa未満と推定される。

【0123】

次に、前述のプレスパッタリング処理の場合と同様の高周波印加条件によりプラズマを発生させ、ターゲットと基板の間のシャッターを排除した。

【0124】

その後、放電を1時間継続し、スパッタリングによる基板上への成膜処理（本スパッタリング処理）を実施した。なお、基板は、加熱していない。

【0125】

これにより、基板上に薄膜が形成された。薄膜は基板の全面を被覆していた。

【0126】

このプレスパッタリング処理～本スパッタリング処理までの工程を1サイクルとし、サイクル数を変えて、膜厚の異なる複数の薄膜を作製した。

【0127】

触針式の表面粗さ計を用いて、各薄膜の厚さを測定した。1サイクル処理後の薄膜の厚さは、約180nmであった。また、2サイクル処理後の薄膜の厚さは、約400nmであった。同様に、3サイクル処理後、4サイクル処理後、および5サイクル処理後の薄膜の厚さは、それぞれ、約690nm、770nm、および1050nmであった。

【0128】

以下、薄膜の厚さが約180nmの試料を「サンプル1」と称し、薄膜の厚さが約400nmの試料を「サンプル2」と称し、薄膜の厚さが約690nmの試料を「サンプル3」と称し、薄膜の厚さが約770nmの試料を「サンプル4」と称し、薄膜の厚さが約1050nmの試料を「サンプル5」と称する。

【0129】

（評価）

サンプル1～5の薄膜に対して、EDX法により、Ca（カルシウム）/Al（アルミニウム）比を測定した。結果を、以下の表1に示す。

【0130】

10

20

30

40

【表 1】

サンプル	$\text{Ca}_x\text{Al}_{14}$
1	(x=)12.1
2	11.6
3	11.9
4	11.5
5	12.6

10

20

表 1 に示すように、サンプル 1 ~ 5 の薄膜は、いずれも、約 12 : 14 の Ca : Al 比を有することがわかった。このことから、各サンプルにおける薄膜は、C 1 2 A 7 の組成を有することが確認された。

【 0 1 3 1 】

サンプル 5 について、薄膜の電子密度を評価するため、ヨウ素滴定を行った。滴定の結果、サンプル 5 の薄膜の電子密度は、約 $(8.8 \pm 1.6) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。他のサンプルにおいても、サンプル 5 と同一のターゲットを使用していることから、サンプル 1 ~ 4 の薄膜の電子密度も、サンプル 5 と同程度であると推定される。

30

【 0 1 3 2 】

以上の評価から、サンプル 1 ~ 5 の薄膜は、いずれも C 1 2 A 7 エレクトライドであることが確認された。

【 0 1 3 3 】

次に、得られたサンプル 1 ~ 5 の X 線回折測定を実施した。その結果、いずれのサンプルにおいても、ピークは観察されず、ハローのみが観察された。この結果から、サンプル 1 ~ 5 の薄膜は、いずれも非晶質であることがわかった。図 3 には、一例として、サンプル 5 において測定された X 線回折パターンを示す。

40

【 0 1 3 4 】

以上の分析結果から、サンプル 1 ~ 5 の薄膜は、いずれも非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドであることが推認された。

【 0 1 3 5 】

次に、各サンプル 1 ~ 5 の内部透過率を測定した。

【 0 1 3 6 】

図 4 には、各サンプル 1 ~ 5 の内部透過率の測定結果を示す。内部透過率は、各サンプルの光透過率と反射率の測定結果から算定した。より具体的には、光透過率を T とし、反射率を R としたとき、内部透過率 I は、以下の式で表される：

$$I = T / (1 - R) \quad (4) \text{ 式}$$

50

図4から、光子エネルギーが約4.6 eVの付近で、透過率が低下していることがわかる。この透過率の低下は、サンプル1からサンプル5の順、すなわち薄膜の膜厚の増加とともに顕著となっている。従って、透過率の低下は、プラズマによる基板表面の損傷のような基板側の影響ではなく、薄膜に起因した影響、すなわち薄膜の光吸収によるものであると言える。また、可視光領域の1.55 eVから3.10 eVにおける内部透過率はほぼ1であり、可視光において透明である。

【0137】

前述のように、非晶質C12A7エレクトライドのパイポラロンは、4.6 eVの光子エネルギー付近で光吸収を示す。従って、図4の結果は、各サンプルが薄膜中にパイポラロンを有することを示唆するものである。

10

【0138】

このように、内部透過率の測定結果から、サンプル1~5の薄膜は、いずれも非晶質C12A7エレクトライドであることがわかった。

【0139】

図5には、サンプル1~5の吸収係数曲線(実線)を示す。この吸収係数曲線は、前述の内部透過率の測定結果を膜厚で規格化することにより算定される。なお、サンプル1~5における吸収係数曲線は、ほぼ一致するため、図5には、サンプル3の結果(実線)のみを示した。また、図5には、サンプル3の熱処理後の吸収係数曲線(破線)を合わせて示している。サンプル3の熱処理条件は、大気中、600、1時間とした。

20

【0140】

この図5の結果から、熱処理によって、約4.6 eVの光子エネルギー位置での吸収ピークが観測されなくなることがわかる(同位置での吸収率は、 100 cm^{-1} 未満)。これは、熱処理によってサンプルの薄膜が酸化され、ケージ内の電子が消滅したことを示している。すなわち、熱処理によって、図1に示したような特徴的な構造が失われ、薄膜がエレクトライド(導電性)ではなくなったことがわかる。なお、吸収係数測定の精度は、測定条件によっては、 $\pm 100\text{ cm}^{-1}$ 程度であり、そのような場合では、約4.6 eVの光子エネルギー位置での吸収係数は 200 cm^{-1} 未満となることで、ほぼ吸収はなくなったとみなせる。

【0141】

図6に示すように、サンプル5のTaucプロットから光学バンドギャップを求めたところ、5.1 eVとなった。この値は、結晶質C12A7の光学バンドギャップである5.9 eVと比較して、妥当な値であった。

30

【0142】

以上のように、サンプル1~5の薄膜は、図1に示すような、隣接する2つのケージのそれぞれに電子が包接されたパイポラロンを有する、非晶質C12A7エレクトライドであることが確認された。

【0143】

(例2)

前述の例1と同様の方法により、基板上に非晶質C12A7エレクトライドの薄膜を形成し、サンプル6を作製した。ただし、この例2では、Heガスによるプレスパッタリング処理は、実施しなかった。その代わりに、使用前に、結晶質C12A7エレクトライドのターゲットの表面を、ダイヤモンドやすりで研磨した。なお、Arガスによる本スパッタリング処理の時間は、2時間とした。その他の条件は、例1のサンプル1の場合と同様である。

40

【0144】

図7には、サンプル6において得られた内部透過率の測定結果を示す。なお、同図には、前述のサンプル2における同結果が合わせて示されている。

【0145】

図7から、サンプル6においても、4.6 eVの光子エネルギー位置において、大きな

50

透過率の低下が観測された。

【0146】

このように、サンプル6においても、基板表面に、非晶質C12A7エレクトライドが形成されていることが確認された。

【0147】

(例3)

(非晶質C12A7エレクトライド薄膜の仕事関数)

本スパッタの時間を4分として、シリカガラス基板に代えてITO付きのガラス基板を用いたこと以外は、例1と同様な方法で、ITO上に厚み10nmの非晶質C12A7エレクトライド薄膜が担持された試料を作製した(サンプル7)。

【0148】

このサンプル7の仕事関数を紫外光電子分光法により測定した。清浄な表面を得るため、測定は超高真空下(10^{-7} Pa)で行い、測定前にArスパッタリングにより表面の有機物などを除去した。また、Arスパッタリングの前後でX線光電子分光を行い、薄膜試料に損傷のないことを確認した。さらに、サンプル7に直流電圧(バイアス電圧)を印加して、測定器に対して負電位とした。このようなバイアス電圧の印加により、表面のポテンシャルの影響を排除することができる。

【0149】

図8には、紫外線を照射したサンプル7から放出された電子の運動エネルギー分布を示す。図に示すように、バイアス電圧を5Vから10Vに変化させても、ほぼ同等のスペクトルが得られることから、サンプル7は、チャージアップしておらず、スペクトル形状は仕事関数を反映するものであることが分かる。また、この結果は、サンプル7が導電性を有していることを示している。図中の光電子の最低の運動エネルギーより、サンプル7の仕事関数は、約 3.1 eVであることが分かった。

【0150】

サンプル7の非晶質C12A7エレクトライド薄膜の表面について、原子間力顕微鏡を用いて、 $20 \times 20 \mu\text{m}$ の範囲での自乗平均面粗さ(RMS)を測定したところ、約 1.9 nmであった。一方、非晶質C12A7エレクトライド薄膜を形成する前のITO付きのガラス基板のITO膜(多結晶薄膜)の表面について同様な測定を行ったところ、RMSは約 4.6 nmであった。以上の結果より、非晶質C12A7エレクトライド薄膜は、高い平坦性を示し、薄膜素子用途に好適であることが分かった。また、多結晶薄膜上に非晶質C12A7エレクトライド薄膜を形成することにより、表面の平坦性が向上することが分かった。

【0151】

(例4)

光吸収測定から得られる電子密度が $1.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ の結晶質C12A7エレクトライドをターゲットに用いて、スパッタリング法により、基板の表面に非晶質C12A7エレクトライドの薄膜を成膜した。ターゲットの直径は2インチである。

【0152】

成膜装置には、RFマグネトロンスパッタ装置(ULVAC社製)を使用した。成膜は、以下の方法により実施した。

【0153】

まず、装置のカソードに、ターゲットを装着した。次に、装置内部を 1×10^{-5} Pa以下まで排気した後、装置内にArガスを導入した。Arガス圧力は、 0.21 Paとした。導入ガスの酸素分圧は、約 4.3×10^{-7} Pa未満である。スパッタガス導入前後のチャンパー内の雰囲気について、質量分析計(堀場エステック社製 残留ガス分析計 MICROPOLE System)を用いて、各ガス成分の分圧を測定した。スパッタガス導入前は、 H_2O の分圧は 3×10^{-6} Paであり、酸素分圧は 1×10^{-6} Paであった。Arガス導入後は、 H_2O の分圧は測定限界値以下であり、酸素分圧は 9×10^{-6} Paであった。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 4 】

次に、パワー 50 W で高周波を印加してプラズマを発生させ、ターゲットと基板の間のシャッターを排除し、成膜を行った。なお、ターゲットと基板の間隔は 10 cm とした。

【 0 1 5 5 】

成膜した薄膜の光吸収係数は、サンプルの光透過率と反射率の測定結果から算定した。より具体的には、光透過率を T 、反射率を R 、膜厚を t としたとき、光吸収係数 A は、以下の式で表される：

$$A = \ln(T / (1 - R)) / t \quad (5) \text{式}$$

10

図 9 から、光子エネルギーが約 4.6 eV の付近で、光吸収が認められる。前述のように、非晶質 C12A7 エレクトライドのバイポーラロンは、4.6 eV の光子エネルギー付近で光吸収を示す。従って、図 9 の結果は、薄膜中にバイポーラロンを有することを示唆するものである。また、4.6 eV の位置の光吸収係数に対する、3.3 eV の位置の光吸収係数の比は、0.35 以下であった。

【 0 1 5 6 】

次に、同じスパッタ条件で ITO 基板に非晶質の薄膜を成膜し、紫外光電子分光法 (UPS) を用いて、薄膜の仕事関数を測定した。非晶質の薄膜の厚みは 10 nm とした。

【 0 1 5 7 】

清浄な表面を得るため、測定は超高真空下 (10^{-7} Pa) で行い、測定前に Ar スパッタリングにより表面の有機物などを除去した。また、Ar スパッタリングの前後で X 線光電子分光を行い、薄膜試料に損傷のないことを確認した。さらに、サンプルに直流電圧 (バイアス電圧) を印加して、測定器に対して負電位とした。このようなバイアス電圧の印加により、表面のポテンシャルの影響を排除することができる。

20

【 0 1 5 8 】

図 10 には、紫外線を照射したサンプルから放出された電子の運動エネルギー分布を示す。このとき、バイアス電圧を 5 V から 10 V に変化させても、ほぼ同等のスペクトルが得られることから、サンプルは、チャージアップしておらず、スペクトル形状は仕事関数を反映するものであることが分かる。また、この結果は、サンプルが導電性を有していることを示している。図中の光電子の最低の運動エネルギーより、仕事関数は、約 2.9 eV であることが分かった。

30

【 0 1 5 9 】

(例 5)

ターゲットの電子密度が $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である以外は例 4 と同じスパッタ条件で石英基板とニッケル板上に非晶質の薄膜を成膜した。ただし、分析を容易にするため上記素子を作製した条件とは成膜時間を変え、膜厚を厚くして分析した。得られたサンプルの膜厚は 202 nm であった。

【 0 1 6 0 】

まず、石英基板に成膜したサンプルについて、前述の (5) 式を用いて、薄膜の光吸収係数を測定した。図 11 から、光子エネルギーが約 4.6 eV の付近で、光吸収が認められる。前述のように、非晶質 C12A7 エレクトライドのバイポーラロンは、4.6 eV の光子エネルギー付近で光吸収を示す。従って、図 11 の結果は、薄膜中にバイポーラロンを有することを示唆するものである。また、4.6 eV の位置の光吸収係数に対する、3.3 eV の位置の光吸収係数の比は、0.35 以下であった。

40

【 0 1 6 1 】

次に、ニッケル基板に成膜したサンプルについて、EPMA で組成を分析した。チャージアップを避けるためカーボン を 50 nm 成膜した。また、下地ニッケルの影響を避けるため、加速電圧を 5 kV とした。得られた薄膜は、EPMA 分析より、Ca、Al、O を含み、Al / Ca のモル比は 1.76 であった。

【 0 1 6 2 】

50

(例6)

光吸収測定から得られる電子密度が $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質 C12A7 エレクトライドをターゲットに用いて、スパッタリング法により、基板の表面に非晶質の薄膜を成膜した。ターゲットの直径は2インチである。

【0163】

成膜装置には、RFマグネトロンスパッタ装置 (ULVAC社製) を使用した。成膜は、以下の方法により実施した。

【0164】

まず、ジオマテック製の Flat-ITO 基板を用意した。これは、ガラス基板上に 150 nm の ITO が成膜されている。次に、装置のカソードに、ターゲットを装着した。次に、装置内部を $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下まで排気した後、装置内に Ar ガスを導入した。Ar ガス圧力は、0.5 Pa とした。導入ガスの酸素分圧は、約 $4.3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 未満であり、チャンパー内の酸素分圧は 10^{-3} Pa 未満と推定される。

10

【0165】

パワー 50 W で高周波を印加しよりプラズマを発生させ、ターゲットと基板の間のシャッターを排除し、成膜を行った。なお、ターゲットと基板の間隔は 10 cm とし、90 秒間スパッタ成膜した。

【0166】

図 12 に、断面の STEM 像を示す。ITO の上に、スパッタ処理により成膜された層が約 10 nm 堆積しているのがわかる。この層からは TEM-EDX により Al-Ca-O が検出された。

20

【0167】

(例7)

以下の方法により、有機 EL 素子を作製し、その特性を評価した。有機 EL 素子は、ガラス基板上に、ボトム電極として陰極を配置し、その上に順に、電子注入層、電子輸送層兼発光層、ホール輸送層、ホール注入層およびトップ電極としての陽極を配置し、陰極側から光を取り出す構造とした。

【0168】

(サンプルの作製)

以下の手順で、有機 EL 素子 404 および 405 を作製した。

30

まず、基板として、縦 30 mm × 横 30 mm のジオマテック社製 Flat-ITO 基板を用意した。この基板は、無アルカリガラス上に厚み 150 nm の ITO が成膜してある。

【0169】

ITO 上に幅 1 mm にカットしたカプトンテープを張り付け、エッチング液に 2 分間浸漬し、カプトンテープを張り付けていない部分の ITO を除去した。エッチング液は $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とイオン交換水を重量で 1 : 1 とした水溶液を作製し、さらに水溶液と同重量の濃塩酸を加えたものを使用した。エッチング液の温度は 45 とした。

【0170】

その後、カプトンテープを取り除き、中性洗剤で 5 分間超音波洗浄し、純水で 5 分間の超音波洗浄を 2 回実施した。さらに、アセトン中で 5 分間超音波洗浄し、IPA 中で 5 分間の超音波洗浄を 2 回実施した。最後に、煮沸した IPA 中に浸漬し、ゆっくり取り出した。

40

【0171】

この幅 1 mm の ITO (陰極 420) が配線されたガラス基板 410 を、スパッタ製膜室と真空蒸着室とグローブボックスが連結した装置に導入し、約 $3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ まで排気した。その後、陰極 420 の上に、電子注入層 430 として、非晶質の薄膜を成膜した。

【0172】

非晶質の薄膜は、電子密度が $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質 C12A7 エレクトラ

50

イドを直径2インチのターゲットとし、スパッタリング法により成膜した。スパッタガスはArとし、導入ガスの圧力は、 0.5 Pa とした。導入ガスの酸素分圧は、 $4.3 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 未満の酸素分圧とした。チャンパー内の酸素分圧は 10^{-3} Pa 未満と推定される。サンプルとターゲットの間隔(TS距離)は 10 cm とした。また、RF電源の出力は 50 W とした。なお、本成膜の前に、Arガスを用いてプレスパッタリング処理を実施した。ガラス基板410は積極的に加熱しなかった。

得られた非晶質の薄膜の厚さは、約 5 nm である。

【0173】

その後、この電子注入層430(および陰極420)付きのガラス基板410を同装置内の真空蒸着室に導入し、電子輸送層兼発光層440としてのAlq3層を成膜した。Alq3層の厚さは、約 50 nm である。次に、ホール輸送層450として、-NPD層を成膜した。-NPD層の厚さは、約 50 nm である。さらに、ホール注入層460として MoO_3 を製膜した。 MoO_3 層の厚さは、約 0.8 nm である。

10

【0174】

なお、Alq3層、-NPD層および MoO_3 層は、電子注入層430を完全に覆うように、メタルマスクを用いて、 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ の領域として形成した。蒸着時の真空度は約 $8 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ であった。

【0175】

次に、幅 1 mm の陽極470を、陰極と直交するように蒸着した。すなわち、陰極と陽極の重複する $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の領域が電圧印加により通電される領域である。陽極470として、銀を厚み 80 nm 成膜した。

20

【0176】

以上の工程を経て、ガラス基板410、ITOからなる陰極420、非晶質の薄膜からなる電子注入層430、Alq3からなる電子輸送層兼発光層440、-NPDからなるホール輸送層450、 MoO_3 からなるホール注入層460、銀からなる陽極470を備える有機EL素子404を作製した。

【0177】

また、次に、比較例として、電子注入層430を有しないこと以外は同様に有機EL素子405を作製した。

【0178】

(有機EL素子の特性評価)

次に、前述の有機EL素子404および405を用いて、電圧および輝度を測定した。測定は、窒素パージしたグローブボックス内において、各有機EL素子404または405の陰極420と陽極470の間に所定の値の電圧を印加した際に得られる輝度を測定することにより実施した。輝度測定には、TOPCOM社製の輝度計(BM-7A)を使用した。

30

【0179】

得られた電圧および輝度を図14に示す。非晶質の薄膜からなる電子注入層を有する有機EL素子404では約 6.8 V 以上で発光が確認され、約 12 V で 2000 cd/m^2 の発光が確認された。一方、電子注入層を有しない有機EL素子405では、約 7.5 V 以上で発光が確認され、約 9.4 V で 60 cd/m^2 であった。両者の違いは、電子注入層の有無であることから、非晶質の薄膜によってAlq3への電子注入が増加し、発光特性が改善することが確認できた。

40

【0180】

(例8)

以下の方法により、有機EL素子を作製し、その特性を評価した。有機EL素子は、ガラス基板上に、ボトム電極として陰極を配置し、その上に順に、電子注入層、電子輸送層兼発光層、ホール輸送層、ホール注入層およびトップ電極としての陽極を配置し、陽極側から光を取り出す構造とした。

【0181】

50

(サンプルの作製)

以下の手順で、有機EL素子406および407を作製した。

基板として、縦30mm×横30mm×厚み0.7mmの無アルカリガラス基板を用意した。この基板を、中性洗剤で5分間超音波洗浄し、純水で5分間の超音波洗浄を2回実施した。さらに、アセトン中で5分間超音波洗浄し、IPA中で5分間の超音波洗浄を2回実施した。最後に、煮沸したIPA中に浸漬し、ゆっくり取り出した。

【0182】

洗浄後のガラス基板410を、スパッタ製膜室と真空蒸着室とグローブボックスが連結した装置に導入し、約 3×10^{-5} Paまで排気した。次に、ガラス基板410を真空蒸着室に導入した。

【0183】

その後、メタルマスクを用いて、ガラス基板410に陰極420として幅1mmのアルミニウムを真空蒸着法にて厚み80nm成膜した。

【0184】

次に、陰極420付きのガラス基板410をスパッタ製膜室に導入し、陰極420の上に、電子注入層430として、非晶質の薄膜を成膜した。

【0185】

非晶質の薄膜は、電子密度が $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質C12A7エレクトライドを直径2インチのターゲットとし、スパッタリング法により成膜した。スパッタガスはArとし、導入ガスの圧力は、0.5 Paとした。導入ガスの酸素分圧は、約 4.3×10^{-7} Pa未満の酸素分圧とした。チャンバー内の酸素分圧は 10^{-3} Pa未満と推定される。サンプルとターゲットの間隔(TS距離)は10cmとした。また、RF電源の出力は50Wとした。なお、本成膜の前に、Arガスを用いてプレスパッタリング処理を実施した。ガラス基板410は積極的に加熱しなかった。

得られた非晶質の薄膜の厚さは、約2nmである。

【0186】

その後、この電子注入層430(および陰極420)付きのガラス基板410を同装置内の真空蒸着室に導入し、電子輸送層兼発光層440としてのAlq3層を成膜した。Alq3層の厚さは、約50nmである。次に、ホール輸送層450として、 γ -NPD層を成膜した。 γ -NPD層の厚さは、約50nmである。さらに、ホール注入層460としてMoO₃を製膜した。MoO₃層の厚さは、約0.8nmである。

【0187】

なお、Alq3層、 γ -NPD層およびMoO₃層は、電子注入層430を完全に覆うように、メタルマスクを用いて、20mm×20mmの領域として形成した。蒸着時の真空度は約 8×10^{-6} Paであった。

【0188】

次に、幅1mmの陽極470を、陰極と直交するように蒸着した。すなわち、陰極と陽極の重複する1mm×1mmの領域が電圧印加により通電される領域である。陽極470として、金を厚み5nm成膜した。

【0189】

以上の工程を経て、ガラス基板410、アルミニウムからなる陰極420、非晶質の薄膜からなる電子注入層430、Alq3からなる電子輸送層兼発光層440、 γ -NPDからなるホール輸送層450、MoO₃からなるホール注入層460、金からなる陽極470を備える有機EL素子406を作製した。

【0190】

また、次に、比較例として、電子注入層430としてLiFを用いたこと以外は同様に有機EL素子407を作製した。LiFは真空蒸着法にて厚み0.5nm成膜した。

【0191】

(有機EL素子の特性評価)

次に、前述の有機EL素子406および407を用いて、電圧および輝度を測定した。

10

20

30

40

50

測定は、窒素パージしたグローブボックス内において、各有機EL素子406または407の陰極420と陽極470の間に所定の値の電圧を印加した際に得られる輝度を測定することにより実施した。輝度測定には、TOPCOM社製の輝度計(BM-7A)を使用した。

【0192】

得られた電圧および輝度を図15に示す。非晶質の薄膜からなる電子注入層を有する有機EL素子406では約10Vで1600cd/m²の発光が確認された。一方、電子注入層にLiFを用いた有機EL素子407では、約10Vで600cd/m²であった。両者の違いは、電子注入層であることから、非晶質の薄膜によってAlq₃への電子注入が増加し、発光特性が改善することが確認できた。

10

【産業上の利用可能性】

【0193】

本発明は、例えば、有機EL素子の電極層および電子注入層等に利用することができる。

【0194】

本願は、2012年6月20日出願した日本国特許出願2012-139197号、2012年7月5日出願した日本国特許出願2012-151848号、2013年2月27日出願した日本国特許出願2013-037851号、2013年3月29日出願した日本国特許出願2013-071154号、および2013年3月29日出願した日本国特許出願2013-071163号に基づく優先権を主張するものであり、これらの日本国出願の全内容を本願の参照として援用する。

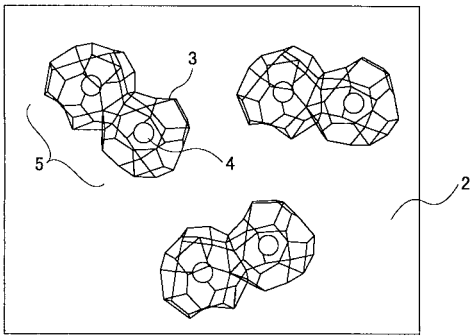
20

【符号の説明】

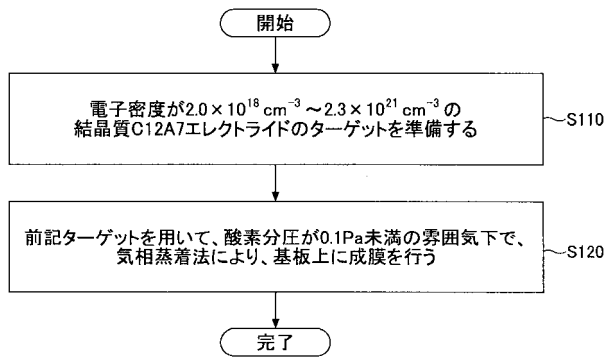
【0195】

- 2 溶媒(非晶質C12A7)
- 3 ケージ
- 4 電子(溶質)
- 5 バイポーラロン

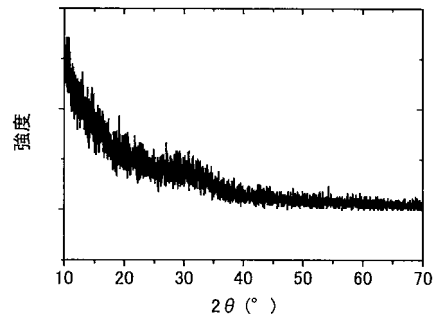
【 図 1 】



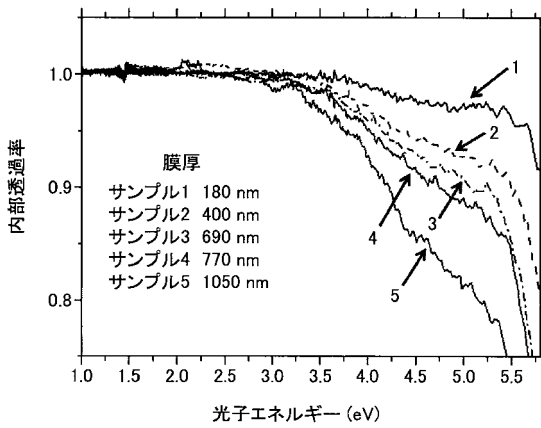
【 図 2 】



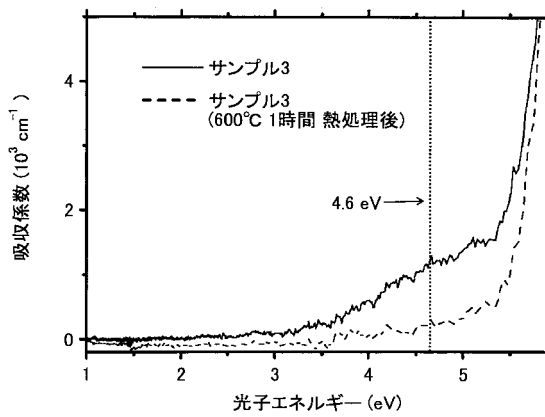
【 図 3 】



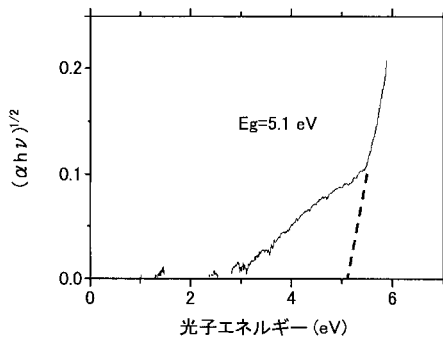
【 図 4 】



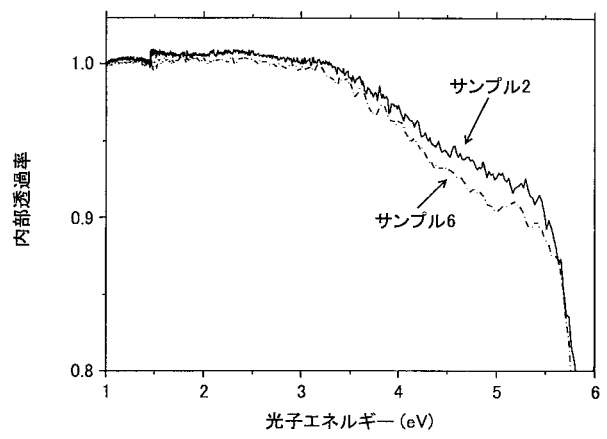
【 図 5 】



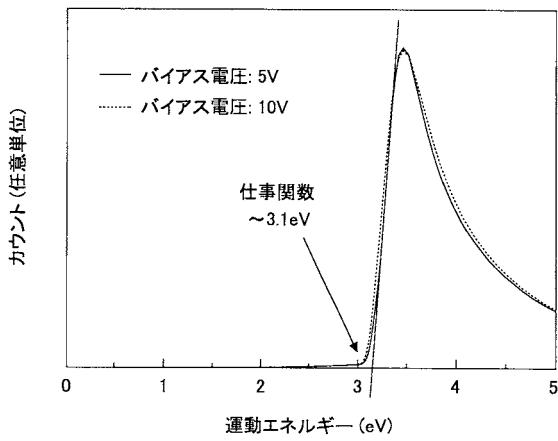
【 図 6 】



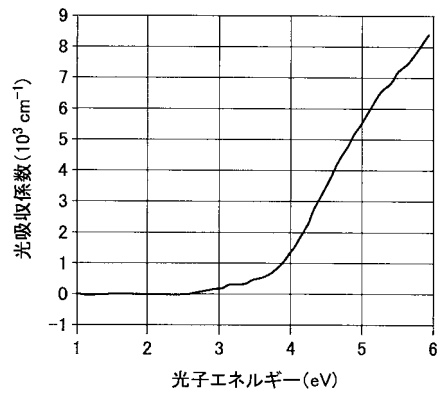
【 図 7 】



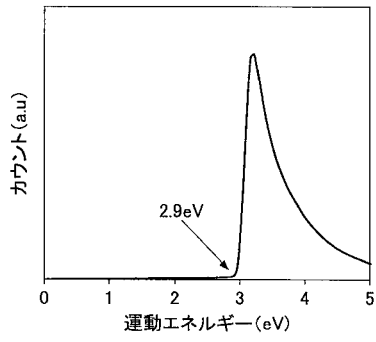
【 図 8 】



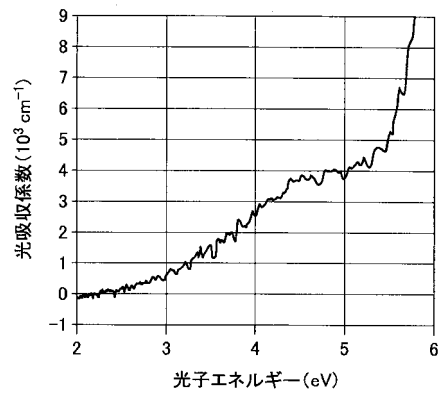
【 図 9 】



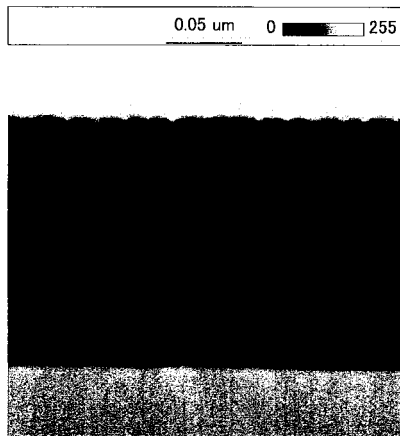
【図 1 0】



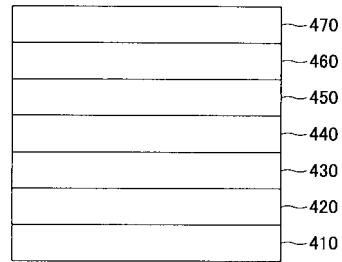
【図 1 1】



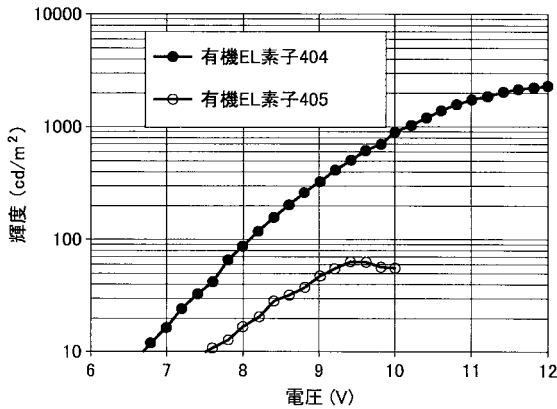
【図 1 2】



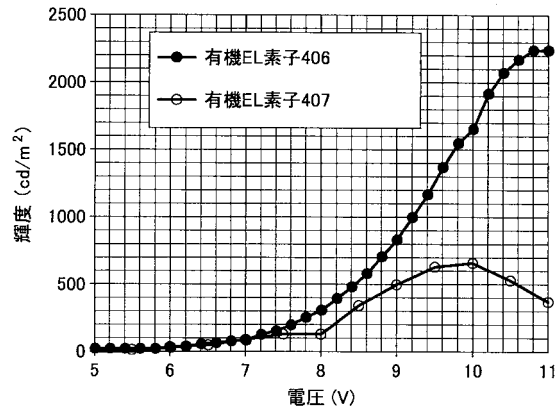
【図 1 3】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成26年5月23日(2014.5.23)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

C12A7エレクトライドの薄膜の製造方法であって、
 電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質C12A7エレクトライドのターゲットを用いて、0.1Pa未満の酸素分圧の雰囲気下で、気相蒸着法により、基板上に成膜を行うことにより、非晶質C12A7エレクトライドの薄膜を形成することを特徴とする製造方法。

【 請求項 2 】

前記ターゲットは、表面研磨処理されていることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【 請求項 3 】

前記気相蒸着法は、スパッタリング法であることを特徴とする請求項1または2に記載の製造方法。

【 請求項 4 】

前記スパッタリング法は、He(ヘリウム)、Ne(ネオン)、N₂(窒素)、Ar(アルゴン)、NO(一酸化窒素)、Kr(クリプトン)、およびXe(キセノン)からなる群から選定された少なくとも一つのガス種を用いて実施されることを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記ターゲットには、プレスパッタリング処理が実施されることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 6】

前記プレスパッタリング処理は、He (ヘリウム)、Ne (ネオン)、N₂ (窒素)、Ar (アルゴン)、およびNO (一酸化窒素) からなる群から選定された少なくとも一つのガス種を用いて実施されることを特徴とする請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記非晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドの薄膜は、10 μm 以下の厚さを有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 8】

前記基板は、非加熱状態で使用されることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 9】

前記基板は、ガラス基板であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一つに記載の製造方法。

【請求項 10】

電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲であり、

4.6 eV の光子エネルギー位置において光吸収を示し、非晶質であることを特徴とする C 1 2 A 7 エレクトライドの薄膜。

【請求項 11】

カルシウム、アルミニウム、および酸素を含み、カルシウムとアルミニウムのモル比が、13 : 12 ~ 11 : 16 の範囲にあることを特徴とする請求項 10 に記載の薄膜。

【請求項 12】

前記 4.6 eV の位置での光吸収値は、 100 cm^{-1} 以上であることを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の薄膜。

【請求項 13】

10 μm 以下の厚さを有することを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれか一つに記載の薄膜。

【請求項 14】

当該薄膜は、ガラス基板上に形成されていることを特徴とする請求項 10 乃至 13 のいずれか一つに記載の薄膜。

【請求項 15】

電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ~ $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドのターゲットを用いて、0.1 Pa 未満の酸素分圧の雰囲気下で、気相蒸着法により成膜を行うことにより、非晶質のエレクトライドの薄膜を形成することを特徴とする製造方法。

【請求項 16】

結晶質 C 1 2 A 7 エレクトライドのターゲットを用いて製造され、カルシウム、アルミニウム、および酸素を含む非晶質固体物質のエレクトライドで構成され、

Al / Ca のモル比が 0.5 ~ 4.7 の範囲である、非晶質の薄膜。

【請求項 17】

電子密度が $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲であり、

4.6 eV の光子エネルギー位置において光吸収を示す、請求項 16 に記載の薄膜。

【請求項 18】

F⁺ センターの濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満である、請求項 16 または 17 に記載

の薄膜。

【請求項 19】

4.6 eV の光子エネルギー位置における光吸収係数に対する、3.3 eV の位置における光吸収係数の比が 0.35 以下である、請求項 16 乃至 18 のいずれか一つに記載の薄膜。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/066850
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C14/08(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, C04B35/10(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/26(2006.01)i 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) C23C14/08, C04B35/00, C04B35/10, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/26 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 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-212520 A (Samsung Mobile Display Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims 1 to 12; paragraphs [0022] to [0023]; examples; drawings & EP 2099074 A1 & US 2009/0218570 A1 & KR 10-2009-0094626 A & CN 101527321 A	1-19
X	JP 2008-195583 A (Japan Science and Technology Agency), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0029] to [0031]; examples (Family: none)	1-19
<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 06 September, 2013 (06.09.13)		Date of mailing of the international search report 17 September, 2013 (17.09.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066850

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Masashi MIYAKAWA, Fabrication of high-density electron-doped $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ thin films by physical and chemical processes, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009, Vol.117, pp.395-401	1-19
X	Hideo Hosono, et al., Thin film and bulk fabrication of room-temperature-stable electride C12A7:e^- utilizing reduced amorphous $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C12A7})$, Journal of Non-Crystalline Solids, 2008.02.13, Vol.354, pp.2772-2776	1-19
X	Masashi MIYAKAWA, et al., Novel Room Temperature Stable Electride $12\text{SrO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Thin Films: Fabrication, Optical and Electron Transport Properties, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, Vol.115, pp.567-570	10-14,16-19
P,X	JP 2013-40088 A (Tokyo Institute of Technology), 28 February 2013 (28.02.2013), claims 1 to 12; examples (Family: none)	10-14,16-19

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 6 8 5 0	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C14/08 (2006.01)i, C04B35/00 (2006.01)i, C04B35/10 (2006.01)i, H01L51/50 (2006.01)i, H05B33/02 (2006.01)i, H05B33/26 (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. C23C14/08, C04B35/00, C04B35/10, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/26			
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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)			
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	JP 2009-212520 A (三星モバイルディスプレイ株式会社) 2009.09.17, 請求項 1-12, 【0022】 - 【0023】、実施例及び図面 & EP 2099074 A1 & US 2009/0218570 A1 & KR 10-2009-0094626 A & CN 101527321 A	1-19	
X	JP 2008-195583 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2008.08.28, 【0029】 - 【0031】、実施例 (ファミリーなし)	1-19	
<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 06.09.2013		国際調査報告の発送日 17.09.2013	
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) 植前 充司	4 G 9 4 4 5
		電話番号 03-3581-1101	内線 3416

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2013/066850
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	Masashi MIYAKAWA, Fabrication of high-density electron-doped $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ thin films by physical and chemical processes, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009, Vol.117, pp. 395-401	1-19
X	Hideo Hosono, et al., Thin film and bulk fabrication of room-temperature-stable electride C12A7:e^- utilizing reduced amorphous $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7), Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 02.13, Vol. 354, pp. 2772-2776	1-19
X	Masashi MIYAKAWA, et al., Novel Room Temperature Stable Electride $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Thin Films: Fabrication, Optical and Electron Transport Properties, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, Vol.115, pp. 567-570	10-14, 16-19
P, X	JP 2013-40088 A (国立大学法人東京工業大学) 2013.02.28, 請求項 1-12、実施例 (ファミリーなし)	10-14, 16-19

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2013-71154(P2013-71154)

(32)優先日 平成25年3月29日(2013.3.29)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 戸田 喜丈
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 林 克郎
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 伊藤 節郎
東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 渡邊 暁
東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 宮川 直通
東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 渡邊 俊成
東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 伊藤 和弘
東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC11 CC45 DD26 DD45Y DD46Y FF06 FF13 FF14 FF15
FF16 GG05 GG28
4G030 AA04 AA36 AA63 GA08 GA24 GA27
4K029 AA08 AA09 AA24 BA50 BB10 BC03 CA06 DC05 DC09 DC35
DC39 FA09

(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。