

C12A7 エレクトライド・スパッタリングターゲット

旭硝子(株) 技術本部商品開発研究所

渡 邊 暁・伊 藤 和 弘・宮 川 直 通

Sputtering Target of C12A7 Electride

Satoru Watanabe, Kazuhiro Ito, Naomichi Miyakawa

Asahi Glass Co., Ltd.
New Product R&D Center

1. はじめに

C12A7 エレクトライドは、カルシウムとアルミニウムからなる酸化物結晶であり、さまざまな電子機能を示す新しい酸化物半導体である。また、一般的なガラスの製造にも利用される溶融急冷法を用いることで、ガラス状態の C12A7 エレクトライドも作製可能であることが見出されている。AGC 旭硝子では、東工大細野教授らとの共同研究(2004 年より継続)および JST ACCEL プロジェクト「エレクトライドの物質科学と応用展開」(2013 年より)の一環として、本材料の薄膜化、デバイスへの適用に取り組んでいる。近年、工業的に広く用いられるスパッタ法で、非晶質(ガラス状) C12A7 エレクトライド薄膜が作製可能であることが分かった。本薄膜は、可視光に対して透明、仕事関数が小さい(3eV)、ユビキタスな材料であるなど特徴を示し、広範な応用が期待される。本稿では、C12A7 エレクトライドをスパッタターゲットとして用いた薄膜の作製法と、得られた非晶質 C12A7 エレクトライド薄膜の

応用の一例として、有機 EL 素子への適用例を紹介する。

2. C12A7 エレクトライド

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) は、アルミナセメントの原料として知られる物質であり、天然鉱物としても産出する。この結晶はカルシウム、アルミニウム、酸素からなる籠状(ケージ)構造を持つことが特徴であり(図1)、このケージが三次元的に面を共有して連結されている。通常の鉱物では、このケージ中に酸素イオンが存在するが、特殊な還元方法を用いて、この酸素を電子に置換した材料が、C12A7 エレクトライドである^(1,2)。ケージ中の電子は結晶中を動くことができるため、C12A7 エレクトライドは導電性を示す。また、ケージ中の電

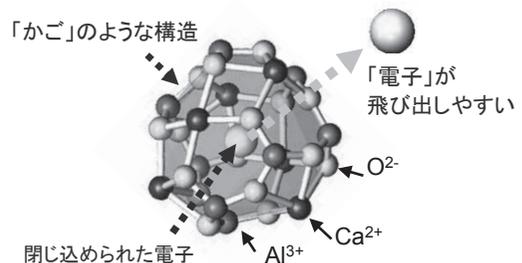


図1 C12A7 エレクトライド中のケージ構造の模式図

子は外部に取り出しやすい性質，すなわち低い仕事関数（2.4 eV）を持ち，アルカリ金属に匹敵する。一方，ケージ構造を形作る骨格は化学的に安定であり，また，ケージ内に他元素は容易に進入しないことから，アルカリ金属とは異なり，空気中でも安定な材料として取り扱うことができる。

近年，上記のような電子を取り込んだケージ構造，すなわちエレクトライドが，液体状態，あるいは双ローラー法で融液の急冷により作製したガラス状態でも存在可能なことが見出された（ガラス C12A7 エレクトライド）⁽³⁾。この新しいガラス C12A7 エレクトライドは，通常の酸化物 C12A7 ガラスと比較して，ガラス転移点が 100℃ 程度低下するなど，New Glass として興味深い性質を示す⁽⁴⁾。一方，非晶質（ガラス）が得られることは，均質・大面積化，あるいは，非平衡プロセスの適用が可能であることを示しており，工業的にも有利である。

3. スパッタ法による薄膜化

スパッタ法は，薄膜を形成するために，様々な技術分野で広く使われている手法である。装置構成は単純であり，真空チャンバー内に薄膜として形成したい材料をターゲットとして設置

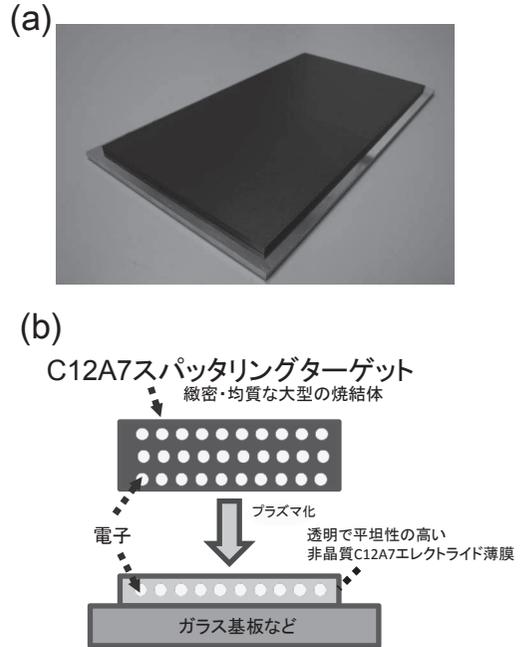


図2 (a)C12A7 エレクトライドのスパッタリングターゲット材
(b)非晶質 C12A7 エレクトライド薄膜の成膜プロセス

し，高電圧をかけてイオン化させた希ガス元素などを衝突させる。するとターゲット表面の原子がはじき飛ばされ（スパッタリング現象），基板に到達して製膜することが出来る（図2）。

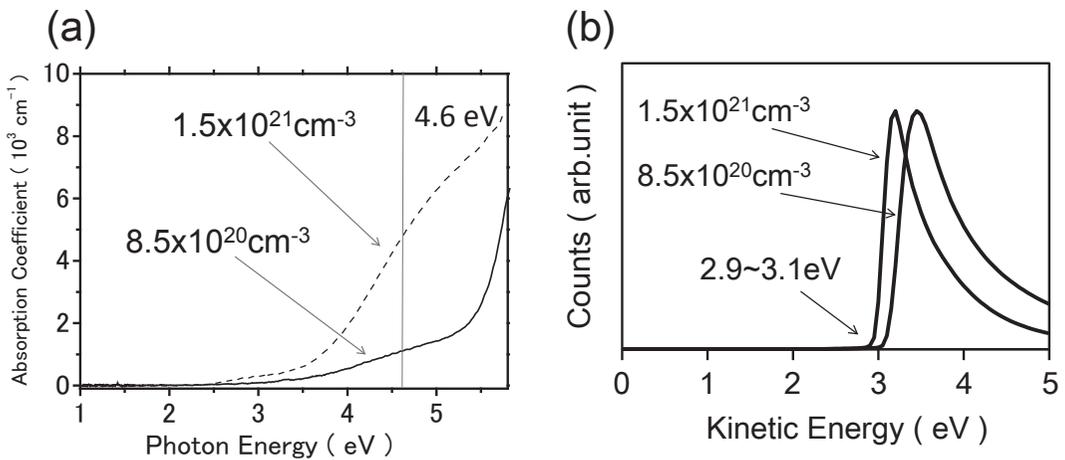


図3 (a)非晶質 C12A7 エレクトライド薄膜の光吸収スペクトル
(b)紫外光電子分光による仕事関数測定結果。グラフは光電効果により生じた電子のエネルギー分布を示す

結晶 C12A7 エレクトライドをスパッタリングターゲットとして用いて、上述のようなスパッタ装置により成膜を行うことで、非晶質 C12A7 エレクトライド薄膜を作製できる⁽⁵⁾。図 2 に C12A7 エレクトライドターゲットの一例を示す。また、図 3 (a) に、異なる電子濃度(ケージに含まれる電子密度)の結晶 C12A7 エレクトライドをターゲットとして用いた場合の、作製された薄膜の光吸収スペクトルを示す。図に示すように得られた薄膜は可視域ではほぼ透明であるが、3 eV 以上の紫外域で特徴的な光吸収を示す。ヨードメトリー法より、作製される薄膜中の電子濃度は、ほぼターゲットの電子濃度に対応することを確認している。図 3 (b) は紫外光電子分光による仕事関数の測定結果である。図より、非晶質 C12A7 エレクトライド薄膜は、約 3 eV の低い仕事関数を示すことが分かる。

4. 有機 EL への応用⁽⁶⁻⁸⁾

有機 EL (有機発光ダイオード, OLED) では、仕事関数の小さな Li や Mg といった材料を、陰極や電子注入層として用いることが、効率的な発光に不可欠となっている。一方、実際のディスプレイ製造では、耐久性が求められる各種の工程を経ることから、化学的により安定な

Al や ITO などを用いることが好ましい。有機 EL 素子を試作して、非晶質 C12A7 エレクトライド薄膜の適用可能性を検証した。図 4 に作製した素子を示す断面図および発光特性を示す。図に示すように、非晶質 C12A7 エレクトライド薄膜を形成すると、ITO のみの場合に比較して大幅に発光に必要な電圧が低下し、アルカリ金属を用いずに有機 EL 素子を実現できることがわかった。また、下部電極を透明な ITO から、反射率の高い金属 Al に変更することで、発光方向の選択が可能である。

5. まとめ

本報告では、結晶 C12A7 エレクトライドをターゲットとして用いるスパッタ法により、透明で低仕事関数を示す、非晶質 C12A7 エレクトライド薄膜が成膜可能であることを示した。また、非晶質 C12A7 エレクトライド薄膜は、これらの特徴に加え、成膜中の基板加熱は必要とせず、表面の平坦性が高いことなど、非晶質薄膜に共通する利点も備えている。筆者らは、本稿で紹介した有機 EL 素子の電子注入層への適用のほか、各種の光・電子デバイス用部材として利用できるものと考えている。

なお、本成果は、以下の事業・研究開発課題

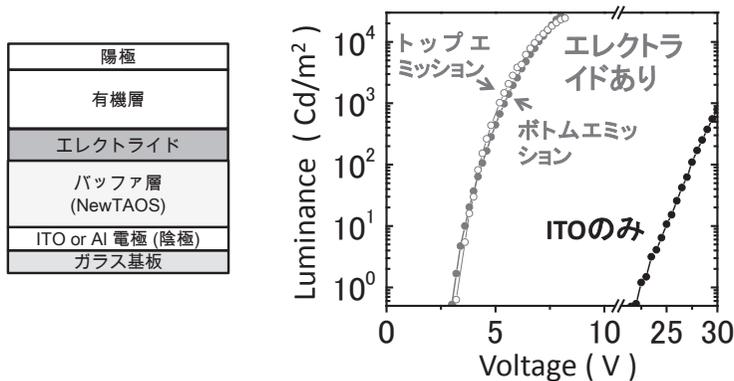


図 4 非晶質 C12A7 エレクトライドを用いた試作有機 EL 素子および電圧輝度特性。ボトムエミッション；ITO との組み合わせによりガラス基板側に発光。トップエミッション；Al と組み合わせ基板と反対側に発光

の一環として得られたものである。

国立研究開発法人科学技術振興機構 戦略的
創造研究推進事業 ACCEL

研究開発課題名：「エレクトライドの物質科
学と応用展開」

研究代表者：東京工業大学 細野秀雄

プログラムマネージャー：横山壽治

共同研究機関の一例： 旭硝子(株)

研究開発期間：平成 25 年 10 月～平成 30 年
3 月

参考文献

- (1) S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, and H. Hosono, *Science* 301, 626 (2003).
- (2) Y. Toda, H. Yanagi, E. Ikenaga, J. J. Kim, M. Kobata, S. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, K. Kobayashi, and H. Hosono, *Adv. Mater.*, 19, 3564 (2007).
- (3) S-W. Kim, T. Shimoyama, and H. Hosono, *Science*, 333, 71 (2011).
- (4) L. E. Johnson, P. V. Sushko, Y. Tomota, and H. Hosono, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 113, 10007 (2016).
- (5) S. Watanabe, T. Watanabe, K. Ito, N. Miyakawa, Y. Toda, Y. Tomota, S. Ito, T. Kamiya, and H. Hosono, *SID 2013 DIGEST*, 1473, P-142 L (2013).
- (6) H. Hosono, E. Matsuzaki, Y. Toda, J. Kim, T. Kamiya, S. Watanabe, N. Nakamura, and N. Miyakawa, *IDW 2104 Proceedings*, 649 (2014).
- (7) N. Nakamura, T. Watanabe, J. Kim, S. Watanabe, E. Matsuzaki, Y. Toda, N. Miyakawa, S. Fujitsu, and H. Hosono, *SID 2015 DIGEST*, P-176 L, 1710 (2015).
- (8) J. Kim, S. Watanabe, E. Matsuzaki, N. Nakamura, N. Miyakawa, Y. Toda, T. Kamiya, and H. Hosono, *SID 2015 DIGEST*, P-177 L, 1714 (2015).