



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201425268 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：102135202

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C04B35/64 (2006.01)

C04B35/101 (2006.01)

C01F11/22 (2006.01)

C01F7/02 (2006.01)

C23C14/24 (2006.01)

H01B1/08 (2006.01)

C04B111/94 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/28

日本

2012-217343

(71)申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：伊藤和弘 ITO, KAZUHIRO (JP)；渡邊曉 WATANABE, SATORU (JP)；渡邊俊成 WATANABE, TOSHINARI (JP)；宮川直通 MIYAKAWA, NAOMICHI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 49 頁

(54)名稱

高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之製造方法

(57)摘要

本發明係一種導電性鈣鋁石化合物之製造方法，其特徵在於包括：(a)準備被處理體之步驟，且上述被處理體包含鈣鋁石化合物或鈣鋁石化合物之前驅物；及(b)於包含鋁化合物及一氧化碳(CO)氣體之還原性氛圍中，於 1080°C~1450°C 之範圍內對上述被處理體進行熱處理的步驟，且上述鋁化合物係於上述被處理體之熱處理中放出氧化鋁氣體的化合物。

200

- 200 : 裝置
- 210 : 破容器
- 215 : 破蓋
- 230 : 氧化鋁容器
- 235 : 氧化鋁製之蓋
- 240 : 隔板
- 250 : 耐熱皿
- 260 : 鋁化合物
- 270 : 被處理體

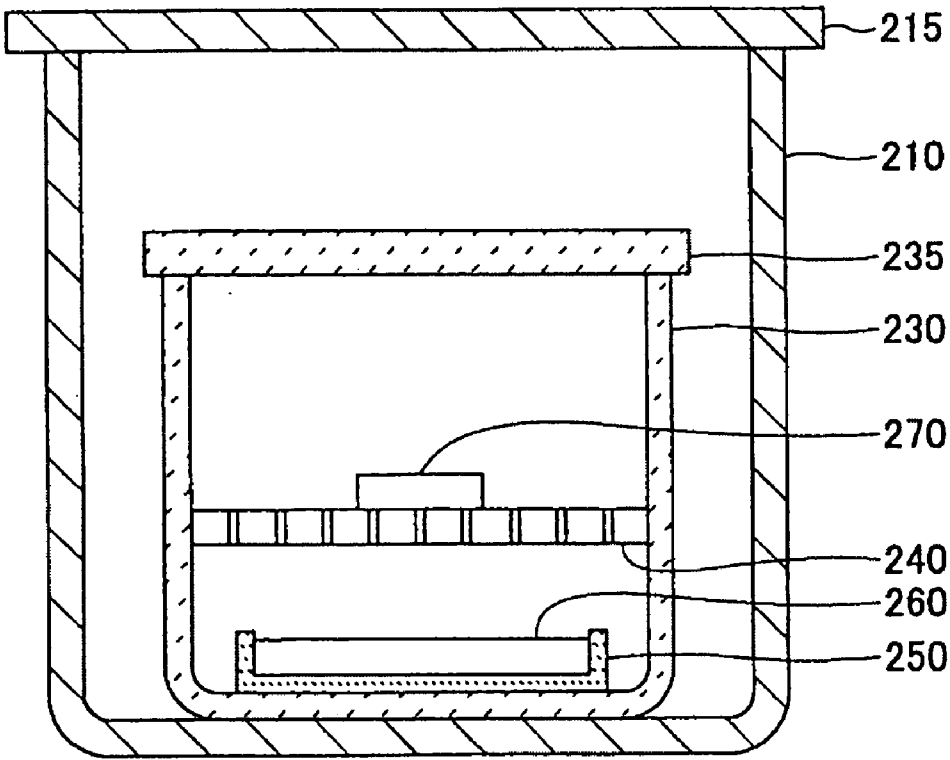


圖2



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201425268 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：102135202

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日

(51) Int. Cl. :

C04B35/64 (2006.01)

C04B35/101 (2006.01)

C01F11/22 (2006.01)

C01F7/02 (2006.01)

C23C14/24 (2006.01)

H01B1/08 (2006.01)

C04B111/94 (2006.01)

(30) 優先權：2012/09/28

日本

2012-217343

(71) 申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72) 發明人：伊藤和弘 ITO, KAZUHIRO (JP) ; 渡邊曉 WATANABE, SATORU (JP) ; 渡邊俊成 WATANABE, TOSHINARI (JP) ; 宮川直通 MIYAKAWA, NAOMICHI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 49 頁

(54) 名稱

高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之製造方法

(57) 摘要

本發明係一種導電性鈣鋁石化合物之製造方法，其特徵在於包括：(a) 準備被處理體之步驟，且上述被處理體包含鈣鋁石化合物或鈣鋁石化合物之前驅物；及(b) 於包含鋁化合物及一氧化碳(CO) 氣體之還原性氛圍中，於 1080°C~1450°C 之範圍內對上述被處理體進行熱處理的步驟，且上述鋁化合物係於上述被處理體之熱處理中放出氧化鋁氣體的化合物。

發明摘要

※ 申請案號：102135202

※ 申請日：102.9.27

※IPC 分類：C04B

C04B35/64(2006.01)
C04B35/101(2006.01)
C01F11/22(2006.01)
C01F7/02(2006.01)
C23C14/24(2006.01)
H01B1/08(2006.01)
C04B111/94(2006.01)

【發明名稱】

高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之製造方法

【中文】

本發明係一種導電性鈣鋁石化合物之製造方法，其特徵在於包
括：

(a)準備被處理體之步驟，且上述被處理體包含鈣鋁石化合物或鈣鋁石化合物之前驅物；及

(b)於包含鋁化合物及一氧化碳(CO)氣體之還原性氛圍中，於1080°C ~ 1450°C之範圍內對上述被處理體進行熱處理的步驟，且上述鋁化合物係於上述被處理體之熱處理中放出氧化鋁氣體的化合物。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（2）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

200	裝置
210	碳容器
215	碳蓋
230	氧化鋁容器
235	氧化鋁製之蓋
240	隔板
250	耐熱皿
260	鋁化合物
270	被處理體

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之製造方法。

【先前技術】

鈣鋁石化合物具有 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 所表示之代表組成，且擁有具有三維地連結而成之直徑約 0.4 nm 之空隙(籠)的特徵性晶體結構。構成該籠之骨架帶正電荷，平均單位晶格形成12個籠。該籠之 $1/6$ 係爲了滿足晶體之電中性條件而被氧離子佔據內部。然而，該籠內之氧離子具有與構成骨架之其他氧離子化學性不同之特性，因此，籠內之氧離子被特別稱爲自由氧離子。鈣鋁石化合物亦記載爲 $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}\cdot 2\text{O}^{2-}$ (非專利文獻1)。

於使鈣鋁石化合物之籠中之自由氧離子之一部分或全部取代爲電子的情形時，鈣鋁石化合物被賦予導電性。其原因在於：包藏於鈣鋁石化合物之籠內之電子不太受籠拘束，可於晶體中自由地活動(專利文獻1)。此種具有導電性之鈣鋁石化合物被特別稱爲「導電性鈣鋁石化合物」。

此種導電性鈣鋁石化合物例如可藉由如下方法(專利文獻2)製造：將鈣鋁石化合物之粉末放入帶蓋碳容器中，並於氮氣氛圍下以 1300°C 進行熱處理。以下，將該方法稱爲先前方法1。

導電性鈣鋁石化合物又可藉由如下方法(專利文獻2)製造：將包含鈣鋁石化合物之被處理體與鋁金屬一起放入帶蓋氧化鋁容器中，並於真空中以 1300°C 進行熱處理。以下，將該方法稱爲先前方法2。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：國際公開第2005/000741號

專利文獻2：國際公開第2006/129674號

[非專利文獻]

非專利文獻1：F. M. Lea, C. H. Desch, *The Chemistry of Cement and Concrete*, 2nd ed., p.52, Edward Arnold & Co., London, 1956

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，上述先前方法1存在難以獲得電子密度足夠高之導電性鈣鋁石化合物的問題。於上述先前方法1中，所獲得之導電性鈣鋁石化合物之電子密度未達 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

作為導電性鈣鋁石化合物之用途，於例如設想利用氣相蒸鍍法之成膜用之靶的情形時，本案發明者等人發現，成為靶之導電性鈣鋁石化合物之電子密度與所成膜之薄膜之電子密度有關聯。為了提高薄膜之電子密度，必須使成為靶之導電性鈣鋁石化合物更進一步高電子密度化。

另一方面，上述先前方法2可獲得超過 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之較高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。然而，該方法中，必須使被處理體與金屬鋁接觸並進行加熱，本案發明者等人發現該情形存在以下問題。

金屬鋁之熔點為 660°C ，故而於以 660°C 以上之溫度加熱被處理體與金屬鋁之情形時，於被處理體之表面生成液態鋁。若於該狀態下將被處理體降低溫度至室溫，則成為於所生成之導電性鈣鋁石化合物之表面固著有液體凝固而產生之金屬鋁固著物的狀態。此種固著物與導電性鈣鋁石化合物牢固地密接，不易將固著物剝離或去除。為了提取導電性鈣鋁石化合物，必須以錘破壞熱處理所使用之容器等，進而

使用電鋸、陶瓷製Leutor、及砂紙小心地去除固著於導電性鈣鋁石化合物周圍之鋁。尤其是於例如設想如利用氣相蒸鍍法之成膜用之靶的相對較大之製品作為導電性鈣鋁石化合物之用途的情形時，容易地自熱處理所使用之容器等中提取導電性鈣鋁石化合物的情況極不現實。因此，若產生此種現象，則於回收導電性鈣鋁石化合物時需要追加之處理步驟，從而產生生產性降低之問題。

本發明係鑒於上述問題而完成者，本發明之目的在於提供一種高效地製造具有較高電子密度之導電性鈣鋁石化合物的方法。

[解決問題之技術手段]

於本發明中，提供一種導電性鈣鋁石化合物之製造方法，其特徵在於包括：

(a)準備被處理體之步驟，且上述被處理體包含鈣鋁石化合物或鈣鋁石化合物之前驅物；及

(b)於包含鋁化合物及一氧化碳(CO)氣體之還原性氛圍下，於1080℃～1450℃之範圍內對上述被處理體進行熱處理的步驟，且上述鋁化合物為於上述被處理體之熱處理中放出氧化鋁氣體的化合物。

此處，於本發明之製造方法中，上述鋁化合物亦可為碳化鋁(Al_4C_3)。

又，於本發明之製造方法中，上述被處理體亦可選自由包含鈣鋁石化合物之粉末之成形體、包含鈣鋁石化合物之燒結體、及包含煨燒粉之成形體所組成之群。

又，於本發明之製造方法中，上述(b)之步驟亦可於30分鐘～50小時之範圍內實施。

又，於本發明之製造方法中，上述(b)之步驟亦可於100 Pa以下之

真空度之環境中實施。

又，於本發明之製造方法中，上述(b)之步驟亦可於將上述被處理體及上述鋁化合物放入含碳容器中之狀態下進行。

又，於本發明之製造方法中，於上述(b)之步驟後，亦可獲得電子密度為 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上之高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

又，於本發明之製造方法中，上述被處理體包含氟(F)成分，且於上述(b)之步驟後，亦可獲得包含氟之導電性鈣鋁石化合物。

又，本發明提供一種成膜用之靶之製造方法，其係使用上述製造方法，製造包含導電性鈣鋁石化合物之成膜用之靶。

[發明之效果]

本發明可提供一種高效地製造高電子密度之導電性鈣鋁石化合物的方法。

【圖式簡單說明】

圖1係模式性地表示本發明之一實施例的導電性鈣鋁石化合物之製造方法之一例的流程圖。

圖2係模式性地表示對被處理體進行熱處理時所使用之裝置之一構成例的圖。

圖3係模式性地表示對實施例1之被處理體進行熱處理時使用之裝置之構成的圖。

【實施方式】

本發明提供一種導電性鈣鋁石化合物之製造方法，其特徵在於包括：

(a)準備被處理體之步驟，且上述被處理體包含鈣鋁石化合物或鈣鋁石化合物之前驅物；及

(b)於包含鋁化合物及一氧化碳(CO)氣體之還原性氛圍下，於 $1080^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ 之範圍內對上述被處理體進行熱處理的步驟，且上述

鋁化合物為於上述被處理體之熱處理中放出氧化鋁氣體的化合物。

此處，於本案中，所謂「鈣鋁石化合物」係指具有籠(cage)結構之 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下亦稱為「C12A7」)及具有與C12A7同等晶體結構之化合物(同型化合物)的總稱。與C12A7同等之同型化合物有 $12\text{SrO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

又，於本案中，所謂「導電性鈣鋁石化合物」係指籠中所含之「自由氧離子」之一部分或全部經電子取代而成的電子密度為 $1.0\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 以上之鈣鋁石化合物。又，將電子密度為 $3.0\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以上之鈣鋁石化合物特別稱為「高電子密度之導電性鈣鋁石化合物」。再者，全部自由氧離子經電子取代時之電子密度為約 $2.3\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 。

因此，「鈣鋁石化合物」中包括「導電性鈣鋁石化合物」、「高電子密度之導電性鈣鋁石化合物」、及「非導電性鈣鋁石化合物」。

本發明中，所製造之「導電性鈣鋁石化合物」之電子密度為 $3.0\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以上，與先前使用帶蓋碳容器之方法1相比，可獲得具有明顯較大之電子密度之「高電子密度之導電性鈣鋁石化合物」。本發明中所製造之導電性鈣鋁石化合物之電子密度較佳為 $5.0\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以上，更佳為 $7.0\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 以上，進而較佳為 $1.0\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 以上。

再者，通常，導電性鈣鋁石化合物之電子密度係根據鈣鋁石化合物之電子密度而利用2種方法進行測定。於電子密度為 $1.0\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ ～未達 $3.0\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ 之情形時，測定導電性鈣鋁石化合物粉末之漫反射，並根據經Kubelka-Munk轉換之吸收光譜之2.8 eV(波長443 nm)之吸光度(Kubelka-Munk轉換值)算出。該方法係利用電子密度與Kubelka-Munk轉換值成爲比例關係的情況。以下，對校準曲線之製作方法進行說明。

預先製作4件電子密度不同之試樣，並根據電子自旋共振(ESR)之訊號強度求出各試樣之電子密度。可利用ESR測定之電子密度爲

$1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \sim 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 左右。若將 Kubelka-Munk 值與以 ESR 求出之電子密度分別以對數進行繪圖，則成爲比例關係，將其設爲校準曲線。即，該方法中，電子密度爲 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 時爲將校準曲線進行外插而得之值。

於電子密度爲 $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之情形時，電子密度係測定導電性鈣鋁石化合物粉末之漫反射，並根據經 Kubelka-Munk 轉換之吸收光譜的波峰之波長(能量)進行換算。關係式係使用下述式：

$$n = -(E_{sp} - 2.83)/0.199)^{0.782} \quad (1) \text{式}$$

此處， n 表示電子密度(cm^{-3})， E_{sp} 表示經 Kubelka-Munk 轉換之吸收光譜的波峰之能量(eV)。

於本發明中，導電性鈣鋁石化合物只要具有包含鈣(Ca)、鋁(Al)及氧(O)之 C12A7 晶體結構，則選自鈣(Ca)、鋁(Al)及氧(O)之中之至少 1 種原子之一部分可經其他原子或原子團取代。例如，鈣(Ca)之一部分可經選自由鎂(Mg)、銦(Sr)、鋇(Ba)、鋰(Li)、鈉(Na)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鈾(Ce)、鈷(Co)、鎳(Ni)及銅(Cu)所組成之群中之 1 種以上原子取代。又，鋁(Al)之一部分可經選自由矽(Si)、鍺(Ge)、硼(B)、鎵(Ga)、鈦(Ti)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈾(Ce)、鐳(Pr)、釷(Sc)、鐳(La)、釷(Y)、銣(Eu)、鐳(Yb)、鈷(Co)、鎳(Ni)及錒(Tb)所組成之群中之 1 種以上原子取代。又，籠之骨架之氧可經氮(N)等取代。

於本發明中，導電性鈣鋁石化合物中，籠內之自由氧離子之至少一部分可經 H^- 、 H_2^- 、 H^{2-} 、 O^- 、 O_2^- 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、及 S^{2-} 等陰離子、或氮(N)之陰離子取代。

本發明中之導電性鈣鋁石化合物中之鈣(Ca)與鋁(Al)之比率係以換算成 $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 之莫耳比計，較佳爲 10 : 9 ~ 13 : 6 之範圍，更佳爲 11 : 8 ~ 12.5 : 6.5 之範圍，更佳爲 11.5 : 7.5 ~ 12.3 : 6.7 之範圍，進而較佳爲 11.8 : 7.2 ~ 12.2 : 6.8 之範圍，尤佳爲約 12 : 7。於鈣(Ca)之

一部分經其他原子取代之情形時，將鈣與其他原子之莫耳數視為鈣之莫耳數。於鋁(Al)之一部分經其他原子取代之情形時，將鋁與其他原子之莫耳數視為鋁之莫耳數。

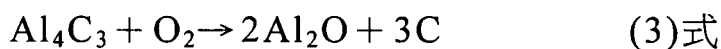
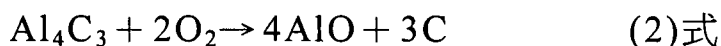
此處，於利用本發明之製造方法時，作為製造「高電子密度之導電性鈣鋁石化合物」之原因，可考慮以下情況。

首先，於本發明之製造方法中，準備例如包含鈣鋁石化合物之被處理體。

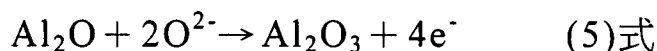
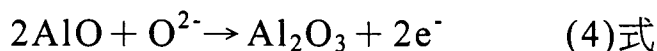
又，於本發明之製造方法中，此種被處理體係於存在熱處理時放出氧化鋁氣體之鋁化合物、及一氧化碳(CO)氣體的還原性氛圍下進行熱處理。

此處，作為氧化鋁氣體，可列舉AlO氣體及/或Al₂O氣體。氧化鋁氣體具有較強之還原性。因此，被處理體暴露之環境成為較強之還原性氛圍。因此，若於熱處理中產生氧化鋁氣體，則作為被處理體之鈣鋁石化合物被該氣體還原，而鈣鋁石化合物之籠內之氧離子被取代為電子。

例如，於設想碳化鋁(Al₄C₃)作為放出氧化鋁氣體之鋁化合物的情形時，於被處理體之熱處理時，碳化鋁藉由以下反應而向環境中放出氧化鋁氣體：



藉由所放出之氧化鋁氣體之還原作用，鈣鋁石化合物之籠內之氧離子藉由以下反應而被取代為電子：



因此，可認為，藉由此種反應而還原作為被處理體之鈣鋁石化合物，從而生成高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

進而，一氧化碳氣體(CO)具有抑制在鈣鋁石化合物表面堆積氧化物之效果。即，於一氧化碳氣體之存在下，於鈣鋁石化合物表面不僅生成氧化物亦生成碳化物。該碳化物與作為氧化物之鈣鋁石化合物之親和性較差，於熱處理溫度下幾乎不燒結。因此，氧化鋁氣體可容易地到達鈣鋁石化合物表面，故而可認為與不存在一氧化碳氣體之環境下相比，容易進行(4)式及(5)式之還原作用。

尤其是於本發明之製造方法中，所製造之導電性鈣鋁石化合物之電子密度為 $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上，與如先前方法1之使用帶蓋碳容器之方法相比，可獲得具有明顯較大之電子密度之「高電子密度之導電性鈣鋁石化合物」。

又，於本發明之製造方法中，與上述先前方法2不同，不使用金屬鋁。

如上所述，於使用金屬鋁之先前方法2中，若對鈣鋁石化合物之被處理體及金屬鋁進行加熱，則於被處理體之表面形成液態鋁金屬。若於此種狀態下將被處理體之溫度降溫至室溫，則於所獲得之導電性鈣鋁石化合物之表面固著金屬鋁之固著物。此種固著物與導電性鈣鋁石化合物牢固地密接，不易將固著物剝離或去除。因此，若產生此種現象，則於回收導電性鈣鋁石化合物時需要追加之處理步驟，從而產生生產性降低之問題。

相對於此，於本發明之製造方法中，於熱處理時不使用金屬鋁，而使用放出氧化鋁氣體之鋁化合物。由上述(2)式及(3)式明確，該鋁化合物於熱處理中變化成固體之碳(C)，但於反應之過程中不生成液體成分。

因此，本發明之製造方法中，明顯避免在生成之高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之表面固著金屬鋁之類之固著物。因此，本發明之製造方法中，可容易地回收熱處理後生成之高電子密度之導電性鈣

鋁石化合物。

如此，本發明之製造方法中，可不使生產性降低而製造高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

(本發明之一實施例的高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之製造方法)

以下，參照圖式，對本發明之一實施例之製造方法詳細進行說明。

圖1係表示本發明之一實施例的高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之製造方法。

如圖1所示，本發明之一實施例的製造方法包括：

(a)準備被處理體之步驟，且上述被處理體包含鈣鋁石化合物或鈣鋁石化合物之前驅物(步驟S110)；及

(b)於包含鋁化合物及一氧化碳(CO)氣體之還原性氛圍下，於1080°C ~ 1450°C之範圍內對上述被處理體進行熱處理的步驟，且上述鋁化合物為於上述被處理體之熱處理中放出氧化鋁氣體的化合物(步驟S120)。

以下，對各步驟詳細進行說明。

(步驟S110)

首先，準備被處理體。被處理體包含鈣鋁石化合物、或鈣鋁石化合物之前驅物。例如，被處理體可為

- (i)鈣鋁石化合物之粉末之成形體、
- (ii)鈣鋁石化合物之燒結體、或
- (iii)煅燒粉之成形體。

以下，對(i)~(iii)各形態之被處理體之製備方法進行說明。

(i)鈣鋁石化合物之粉末之成形體的製備方法
(鈣鋁石化合物之粉末之製備)

於製備鈣鋁石化合物之粉末之成形體之情形時，首先，調合原

料粉末。

原料粉末係以鈣(Ca)與鋁(Al)之比率以換算成CaO : Al₂O₃之莫耳比計成爲10 : 9~13 : 6之範圍的方式調合。CaO : Al₂O₃(莫耳比)較佳爲11 : 8~12.5 : 6.5之範圍，更佳爲11.5 : 7.5~12.3 : 6.7之範圍，進而較佳爲11.8 : 7.2~12.2 : 6.8之範圍，尤佳爲約12 : 7。

再者，原料粉末所使用之化合物只要維持上述比率則並無特別限定。

原料粉末較佳爲包含鋁酸鈣，或者包含選自由鈣化合物、鋁化合物、及鋁酸鈣所組成之群中之至少2種。

原料粉末例如亦可爲以下混合粉末：包含鈣化合物與鋁化合物之混合粉末，包含鈣化合物與鋁酸鈣之混合粉末，包含鋁化合物與鋁酸鈣之混合粉末，包含鈣化合物、鋁化合物及鋁酸鈣之混合粉末，僅包含鋁酸鈣之混合粉末。

作爲鈣化合物，可列舉：碳酸鈣、氧化鈣、氫氧化鈣、碳酸氫鈣、硫酸鈣、偏磷酸鈣、草酸鈣、乙酸鈣、硝酸鈣、及鹵化鈣等。該等之中，較佳爲碳酸鈣、氧化鈣、及氫氧化鈣。

作爲鋁化合物，可列舉：氫氧化鋁、氧化鋁、硫酸鋁、硝酸鋁、及鹵化鋁等。該等之中，較佳爲氫氧化鋁及氧化鋁。氧化鋁(alumina)有 α -氧化鋁、 γ -氧化鋁、 δ -氧化鋁等，較佳爲 α -氧化鋁(alumina)。

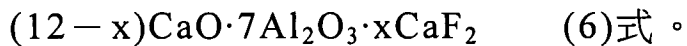
作爲鋁酸鈣，較佳爲CaO·Al₂O₃、3CaO·Al₂O₃、5CaO·3Al₂O₃、CaO·2Al₂O₃、CaO·6Al₂O₃等。亦可將C12A7與鈣化合物或鋁化合物混合使用。

原料粉末亦可進而包含氟(F)成分。作爲氟(F)成分，例如可列舉氟化鈣(CaF₂)等。於對原料粉末添加氟(F)成分之情形時，最終(於步驟S120之後)可製造籠內導入有氟離子之高電子密度之導電性鈣鋁石

化合物等。

包含氟(F)成分之原料粉末並不限定於此，例如，亦可對如上所述之鈣化合物與鋁化合物之混合粉末添加氟化鈣而製備。

原料粉末中之氟(F)之含量並無特別限定。氟(F)之含量例如可以如下方式選擇：於將最終所獲得之導電性鈣鋁石化合物之化學式以下式表示時，x之範圍成爲0~0.60之範圍，



繼而，將如上所述調合而成之原料粉末保持爲高溫，合成鈣鋁石化合物。

合成可於惰性氣體氛圍下或真空下進行，但較佳爲於大氣下進行。合成溫度並無特別限定，例如爲1150°C~1460°C之範圍，較佳爲1200°C~1415°C之範圍，更佳爲1250°C~1400°C之範圍，進而較佳爲1300°C~1350°C之範圍。於在1150°C~1460°C之溫度範圍內合成之情形時，容易獲得包含大量C12A7晶體結構之鈣鋁石化合物。若合成溫度過低，則有C12A7晶體結構變少之虞。另一方面，若合成溫度過高，則超過鈣鋁石化合物之熔點，故而有C12A7之晶體結構變少之虞。

於不含氟之鈣鋁石化合物時，合成溫度更佳爲1230°C~1415°C，進而較佳爲1250°C~1380°C，尤佳爲1280°C~1350°C。於含有氟之鈣鋁石化合物時，合成溫度更佳爲1180°C~1420°C，進而較佳爲1200°C~1400°C，尤佳爲1230°C~1380°C。含有氟之鈣鋁石化合物由於化合物之熔點變高，故而合成溫度範圍變廣，容易製造。

高溫之保持時間並無特別限定，此係根據合成量及保持溫度等而變動。保持時間例如爲1小時~12小時。保持時間例如較佳爲2小時~10小時，更佳爲4小時~8小時。藉由將原料粉末於高溫下保持1小時以上，可充分進行固相反應，而獲得均質之鈣鋁石化合物。

藉由合成所獲得之鈣鋁石化合物係一部分或全部為經燒結之塊狀。塊狀之鈣鋁石化合物係以搗碎機等進行粉碎處理至例如5 mm左右之大小。進而，以自動研鉢或乾式球磨機進行粉碎處理至平均粒徑為10 μm ~100 μm 左右。此處，「平均粒徑」係指利用雷射繞射散射法進行測定所得之值。以下，粉末之平均粒徑係指利用同樣之方法進行測定所得之值。

於欲獲得更微細且均勻之粉末之情形時，例如，將 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ (n 為3以上之整數)所表示之醇(例如異丙醇)用作溶劑，並使用濕式球磨機或循環式珠磨機等，藉此可將粉末之平均粒徑微細化至0.5 μm ~50 μm 。

根據以上步驟，製備鈣鋁石化合物之粉末。

再者，製備成粉末之鈣鋁石化合物亦可為導電性鈣鋁石化合物。其原因在於：導電性鈣鋁石化合物較非導電性之化合物粉碎性優異。

導電性鈣鋁石化合物之合成方法並無特別限定，可列舉下述方法。例如有如下方法：將鈣鋁石化合物放入帶蓋碳容器中，以1600 $^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理而製作的方法(國際公開第2005/000741號)；將鈣鋁石化合物放入帶蓋碳容器中，於氮氣中以1300 $^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理而製作的方法(國際公開第2006/129674號)；將由碳酸鈣粉末與氧化鋁粉末製作之鋁酸鈣等之粉末放入帶蓋碳坩堝中，於氮氣中以1300 $^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理而製作的方法(國際公開第2010/041558號)；將混合有碳酸鈣粉末與氧化鋁粉末之粉末放入帶蓋碳坩堝中，於氮氣中以1300 $^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理而製作的方法(日本專利特開2010-132467號公報)等。

導電性鈣鋁石化合物之粉碎方法與上述鈣鋁石化合物之粉碎方法相同。

藉由以上步驟，製備導電性鈣鋁石化合物之粉末。再者，亦可使用非導電性鈣鋁石化合物與導電性鈣鋁石化合物之混合粉末。

(鈣鋁石化合物粉末之成形體之製備)

繼而，準備包含以上述方法製備而成之鈣鋁石化合物粉末的成形體。成形體可藉由包含粉末或含粉末之混練物的成形材料之加壓成形而製備。藉由對成形材料進行壓製成形、薄片成形、擠出成形、或射出成形，可獲得成形體。成形體之形狀並無特別限定。

(ii)鈣鋁石化合物之燒結體之製備方法

製備鈣鋁石化合物之燒結體之情形時，亦可利用上述「(i)鈣鋁石化合物之粉末之成形體的製備方法」中所說明之方法的一部分。

例如，上述(鈣鋁石化合物之粉末之製備)欄所示之方法中，將原料粉末保持為高溫而合成鈣鋁石化合物。可將該合成後所獲得之塊狀之鈣鋁石化合物直接用作被處理體用之燒結體。

或者，亦可將藉由對「(i)鈣鋁石化合物之粉末之成形體的製備方法」之(鈣鋁石化合物粉末之成形體之製備)欄所示之成形體進行熱處理所獲得的燒結體用作被處理體。

於後者之情形時，熱處理條件只要為成形體燒結之條件則並無特別限定。熱處理例如可於大氣中於 $300^{\circ}\text{C} \sim 1450^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內實施。若為 300°C 以上，則有機成分揮發而粉末之接觸點增加，故而容易進行燒結處理，若為 1450°C 以下，則容易保持燒結體之形狀。熱處理之最高溫度大致為 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1420^{\circ}\text{C}$ 之範圍，較佳為 $1050^{\circ}\text{C} \sim 1415^{\circ}\text{C}$ ，進而較佳為 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1380^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $1250^{\circ}\text{C} \sim 1350^{\circ}\text{C}$ 。

於熱處理之最高溫度下之保持時間大致為1小時～50小時之範圍，較佳為2小時～40小時，進而較佳為3小時～30小時。又，即便延長保持時間，於特性上亦無特別問題，但若考慮製作成本，則保持時間較佳為48小時以內。亦可於氫氣、氮氣、氬氣、氦氣等惰性氣體、氧氣、或該等混合存在之氛圍中、或真空中實施。

此外，亦可利用各種方法製備鈣鋁石化合物之燒結體。

再者，燒結體所含之鈣鋁石化合物可為導電性鈣鋁石化合物，

亦可為非導電性鈣鋁石化合物。又，燒結體所含之鈣鋁石化合物可為含氟之鈣鋁石化合物，亦可為不含氟之鈣鋁石化合物。

(iii)煨燒粉之成形體之製備方法

於本案中，所謂「煨燒粉」，係指經過熱處理製備而成之粉末，且指(i)包含選自由氧化鈣、氧化鋁、及鋁酸鈣所組成之群中之至少2種的混合粉末、或(ii)2種以上鋁酸鈣之混合粉末。作為鋁酸鈣，可列舉 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、C12A7等。「煨燒粉」中之鈣(Ca)與鋁(Al)之比率係以換算成 $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 之莫耳比計為9.5 : 9.5~13 : 6。

尤其是鈣(Ca)與鋁(Al)之比率係以按換算成 $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 之莫耳比計成為10 : 9~13 : 6之範圍的方式進行調合。 $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ (莫耳比)較佳為11 : 8~12.5 : 6.5之範圍，更佳為11.5 : 7.5~12.3 : 6.7之範圍，進而較佳為11.8 : 7.2~12.2 : 6.8之範圍，尤佳為約12 : 7。

煨燒粉亦稱為鈣鋁石化合物之「前驅物」。

(煨燒粉之製備)

煨燒粉可以如下方式製備。

首先，準備原料粉末。原料粉末至少包含成為氧化鈣源及氧化鋁源之原料。

例如，原料粉末較佳為包含2種以上鋁酸鈣，或包含選自由鈣化合物、鋁化合物、及鋁酸鈣所組成之群中之至少2種。

原料粉末例如亦可為以下原料粉末：包含鈣化合物與鋁化合物之原料粉末，包含鈣化合物與鋁酸鈣之原料粉末，包含鋁化合物與鋁酸鈣之原料粉末，包含鈣化合物、鋁化合物及鋁酸鈣之原料粉末，僅包含鋁酸鈣之原料粉末。

以下，作為代表例，設想原料粉末至少包含成為氧化鈣源之原料A、與成為氧化鋁源之原料B的情形，對煨燒粉之製備方法進行說明。

作為原料A，可列舉：碳酸鈣、氧化鈣、氫氧化鈣、碳酸氫鈣、硫酸鈣、偏磷酸鈣、草酸鈣、乙酸鈣、硝酸鈣、及鹵化鈣等。該等之中，較佳為碳酸鈣、氧化鈣、及氫氧化鈣。

作為原料B，可列舉：氫氧化鋁、氧化鋁、硫酸鋁、硝酸鋁、及鹵化鋁等。該等之中，較佳為氫氧化鋁及氧化鋁。氧化鋁(alumina)有 α -氧化鋁、 γ -氧化鋁、 δ -氧化鋁等，較佳為 α -氧化鋁(alumina)。

煨燒粉亦可包含原料A及原料B以外之物質。煨燒粉可包含氟成分，亦可不含氟成分。

繼而，對包含原料A及原料B之原料粉末進行熱處理。藉此，獲得包含鈣與鋁之煨燒粉。如上所述，煨燒粉中之鈣(Ca)與鋁(Al)之比率以換算成CaO：Al₂O₃之莫耳比計為約10：9～13：6之範圍。

熱處理之最高溫度大約為600°C～1250°C之範圍，較佳為900°C～1200°C，更佳為1000°C～1100°C。熱處理之最高溫度中之保持時間大約為1小時～50小時之範圍，較佳為2小時～40小時，更佳為3小時～30小時。又，即便延長保持時間，於特性上亦無特別問題，但若考慮製作成本，則保持時間較佳為48小時以內。

熱處理可於大氣中實施。熱處理亦可於氫氣、氮氣、氬氣、氦氣等惰性氣體、氧氣、或該等混合存在之氛圍中、或真空中實施。

通常，熱處理後所獲得之煨燒粉係一部分或全部為燒結而成之塊狀。因此，視需要，亦可實施如上述(鈣鋁石化合物之粉末之製備)欄中所示之粉碎處理(粗粉碎及/或微細化)。

根據以上步驟，製備煨燒粉。

(煨燒粉之成形體之製備)

繼而，使用如上所述製備而成之煨燒粉，形成成形體。

成形體之形成方法可應用與關於上述(i)之製備方法於(鈣鋁石化合物粉末之成形體之製備)中已說明之方法同樣的方法，故而此處不

再進行說明。

根據以上步驟，製備煅燒粉之成形體。

再者，業者應當明白，上述(i)~(iii)之被處理體之製備方法之說明僅為一例，亦可利用其他方法製備被處理體。例如，被處理體亦可為鈣鋁石化合物之粉末與煅燒粉混合而成的粉末之成形體。

(步驟S120)

繼而，使用例如利用上述製備方法製備而成之(i)~(iii)之被處理體的被處理體，實施熱處理。

被處理體之熱處理係於包含一氧化碳(CO)氣體之還原性氛圍下實施。所謂「還原性氛圍」，係指環境中之氧分壓為 10^{-3} Pa以下之氛圍之總稱，該環境可為惰性氣體氛圍或減壓環境(例如壓力為100 Pa以下之真空環境)。氧分壓較佳為 10^{-5} Pa以下，更佳為 10^{-10} Pa以下，進而較佳為 10^{-15} Pa以下。

一氧化碳氣體可自外部供給至被處理體所暴露之環境，例如可使用含碳容器並將被處理體配置於該含碳容器內。於該情形時，於被處理體之熱處理時，自含碳容器供給一氧化碳氣體。或者亦可使用其他成為CO源之構件。

於被處理體之熱處理時，將環境調整為還原性氛圍之方法並無特別限定。

例如，可將含碳容器配置於壓力為100 Pa以下之真空氛圍。該情形時，壓力更佳為60 Pa以下，進而較佳為40 Pa以下，尤佳為20 Pa以下。

或者，亦可對含碳容器供給氧分壓為1000 Pa以下之惰性氣體氛圍(其中，氮氣除外)。該情形時，供給之惰性氣體氛圍之氧分壓較佳為100 Pa以下，更佳為10 Pa以下，進而較佳為1 Pa以下，尤佳為0.1 Pa以下。

惰性氣體氛圍亦可為氫氣氛圍等。

再者，本發明中，必須注意於熱處理時被處理體所暴露之環境中配置鋁化合物。鋁化合物只要為於熱處理中放出氧化鋁氣體者則並無特別限定。鋁化合物例如可為碳化鋁(Al_4C_3)等。

熱處理溫度為 $1080^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ 之範圍。於熱處理溫度低於 1080°C 之情形時，有無法對鈣鋁石化合物賦予充分之導電性之虞。又，於熱處理溫度高於 1450°C 之情形時，超過鈣鋁石化合物之熔點故而晶體結構分解，電子密度變低。

不含氟成分之被處理體方面，熱處理溫度較佳為 $1230^\circ\text{C} \sim 1415^\circ\text{C}$ ，更佳為 $1250^\circ\text{C} \sim 1380^\circ\text{C}$ ，進而較佳為 $1280^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ 。就容易獲得所需形狀之導電性鈣鋁石化合物而言，較佳為以 1380°C 以下進行熱處理，就形狀之穩定性而言，更佳為以 1350°C 以下進行熱處理。包含氟成分之被處理體方面，熱處理溫度較佳為 $1180^\circ\text{C} \sim 1420^\circ\text{C}$ ，更佳為 $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ ，進而較佳為 $1230^\circ\text{C} \sim 1380^\circ\text{C}$ 。若被處理體包含氟成分，則熱處理溫度變廣，製造易於控制。

被處理體之高溫保持時間較佳為30分鐘～50小時之範圍，更佳為1小時～40小時，進而較佳為3小時～30小時，尤佳為2小時～25小時。於被處理體之保持時間未達30分鐘之情形時，有無法獲得具有足夠高之電子密度之導電性鈣鋁石化合物之虞，而且燒結亦不充分，有所獲得之燒結體容易破碎之虞。又，即便延長保持時間，於特性上亦無特別問題，但就容易保持鈣鋁石化合物之所需形狀而言，保持時間較佳為50小時以內。就不浪費能量之觀點而言，更佳為40小時以內。

藉由以上步驟，製造 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上之導電性鈣鋁石化合物。再者，於(步驟S110)中，於使用包含氟成分之被處理體之情形時，可製造包含氟之高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。該情形時，氟可被導入至籠內，亦可被導入至籠之骨架。

圖2中模式性地表示對被處理體進行熱處理時所使用之裝置之一構成圖。

裝置200具有：上部敞開之碳容器210、配置於該碳容器210之上部之碳蓋215、及配置於碳容器210內之附有氧化鋁製之蓋235之氧化鋁容器230。

於氧化鋁容器230內配置有隔板240、與耐熱皿(例如氧化鋁製皿)250。於耐熱皿250內，以例如粉末之形態設置有鋁化合物260。鋁化合物260係於裝置200變成高溫時產生氧化鋁氣體之化合物，例如為碳化鋁(Al_4C_3)。

隔板240係用以於上部配置被處理體270。例如，隔板240係由具有多個貫通孔之氧化鋁板等構成。

再者，隔板240未必為必要之構件，亦可省略。該情形時，被處理體270係直接配置於鋁化合物260上。或者，於鋁化合物260為粉末形態之情形時，被處理體270亦可埋設於鋁化合物260內。

碳容器210及碳蓋215係於被處理體270之熱處理時，成為一氧化碳氣體之供給源。

再者，裝置200整體收容於耐熱性密閉容器，且該耐熱性密閉容器與排氣系統連接。因此，耐熱性密閉容器內、以及碳容器210內可控制為所需之減壓(真空)環境。

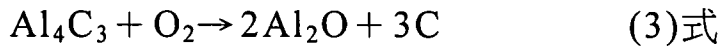
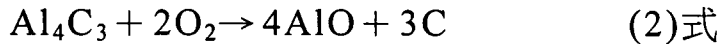
以下，以被處理體270由鈣鋁石化合物粉末之成形體構成之情形為例，對使用裝置200製造高電子密度之導電性鈣鋁石化合物的方法進行說明。

首先，將裝置200整體控制為特定之減壓環境。

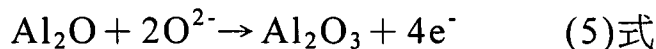
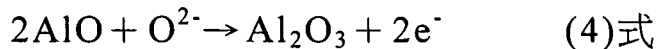
繼而，使用裝置200，將被處理體270保持於 $1080^{\circ}\text{C} \sim 1450^{\circ}\text{C}$ 之溫度。

此時，自碳容器210及碳蓋215側產生一氧化碳氣體，並且如(2)

式及(3)式般，自鋁化合物260產生氧化鋁氣體，故而被處理體270被暴露於較強之還原性氛圍：



因此，被處理體270所含之鈣鋁石化合物之籠中之自由氧離子藉由氧化鋁氣體而被如(4)式及(5)式所示之反應還原：



藉此，熱處理後，由被處理體270生成高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

另一方面，於被處理體270由煨燒粉之成形體構成之情形時，亦可使用裝置200製造高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

再者，該情形時，於被處理體270中(幾乎)不含鈣鋁石化合物。然而，於將被處理體270保持於1230°C ~ 1415°C之溫度時，煨燒粉中之氧化鈣、氧化鋁、鋁酸鈣發生反應，生成非導電性鈣鋁石化合物。

於被處理體270之高溫保持中，自碳容器210及碳蓋215側產生一氧化碳氣體，並且由鋁化合物260產生氧化鋁氣體。因此，可認為，於生成之非導電性鈣鋁石化合物中，籠內之自由氧離子迅速被電子所取代。藉此，生成高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其後，藉由與通常之陶瓷粒子之燒結過程同樣之過程，進行生成之高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之粉末彼此之燒結，形成高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之燒結體。

因此，藉由將被處理體270保持於高溫，可由煨燒粉直接生成高電子密度之導電性鈣鋁石化合物並使其燒結。

再者，業者應當明白，圖2之裝置構成爲一例，亦可使用其他裝置對被處理體進行熱處理。

如上，於本發明之一實施例之製造方法中，於熱處理時未使用金屬鋁。因此，於本發明之一實施例之製造方法中，明顯避免在生成之高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之表面固著金屬鋁之類之固著物。因此，於本發明之一實施例之製造方法中，可相對較容易地回收熱處理後生成之高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

(本發明之一實施例的包含高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之成膜用靶)

於使用如上所述之本發明之一實施例之製造方法的情形時，例如可製造利用氣相蒸鍍法進行成膜時所使用之靶(例如濺鍍靶)。該靶係由高電子密度之導電性鈣鋁石化合物構成。

如上所述，專利文獻2所記載之方法中，於熱處理時，被處理體成爲浸漬於鋁粒子熔融而產生之鋁熔融物中之狀態。因此，產生在熱處理後之被處理體之表面牢固地密接鋁之固著物的問題。

又，此種固著物亦與熱處理所使用之容器固著，故而難以不使被處理體破損而提取。尤其是於被處理體具有較大尺寸之情形時，極其難以不使被處理體破損而提取。

由於上述問題，故而迄今難以製造高電子密度之導電性鈣鋁石化合物製之大型製品，例如最小尺寸爲5 mm以上之靶。

然而，於本發明之一實施例中，可容易地製造包含電子密度爲 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上之導電性鈣鋁石化合物、且最小尺寸爲5 mm以上之成膜用靶。於圓板之平型靶中，可製造具有直徑較佳爲50 mm以上、更佳爲75 mm以上、進而較佳爲100 mm以上、尤佳爲200 mm以上者。於長方形之平型靶中，可製造具有長徑較佳爲50 mm以上、更佳爲75 mm以上、進而較佳爲100 mm以上、尤佳爲200 mm以上者。於旋轉型靶中，可製造圓筒之高度較佳爲50 mm以上、更佳爲75 mm以上、進而較佳爲100 mm以上、尤佳爲200 mm以上者。

成膜用靶之電子密度或相對密度較高者為佳，電子密度較佳為 $5.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上，更佳為 $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上，進而較佳為 $1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上，尤佳為 $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上。相對密度較佳為90%以上，進而較佳為93%以上，尤佳為95%以上。

若使用本發明之成膜用靶於氧分壓未達0.1 Pa之氛圍下利用氣相蒸鍍法於基板上進行製膜，則可形成包含電子之非晶質薄膜。可獲得於電子密度為 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上且 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下之範圍內包含電子之非晶質薄膜。非晶質薄膜可由包含鈣、鋁、及氧之非晶質固體物質構成。即，若使用本發明之成膜用靶於氧分壓未達0.1 Pa之氛圍下利用氣相蒸鍍法於基板上進行製膜，則可形成包含鈣及鋁之非晶質氧化物之電子鹽薄膜。

所獲得之非晶質薄膜於4.6 eV之光子能量位置顯示光吸收。所獲得之非晶質薄膜之電子密度可為 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上，亦可為 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上。所獲得之非晶質薄膜之功函數可為2.8~3.2 eV。於所獲得之非晶質薄膜中，3.3 eV之位置之光吸收係數相對於4.6 eV之光子能量位置之光吸收係數的比可為0.35以下。於所獲得之非晶質薄膜中， F^+ 中心之濃度可未達 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

使用本發明之成膜用靶，可形成有機EL(Electroluminescence，電致發光)元件之電子注入層之薄膜。

實施例

繼而，對本發明之實施例進行說明。例1~12、21~32為實施例，例51~55為比較例。

(例1)

利用以下方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

(鈣鋁石化合物之合成)

首先，以按氧化鈣(CaO)：氧化鋁(Al_2O_3)之莫耳比換算計成爲

12 : 7之方式，混合碳酸鈣(CaCO_3 ，關東化學公司製造，特級)粉末313.5 g、與氧化鋁($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，關東化學公司製造，特級)粉末186.5 g。繼而，將該混合粉末於大氣中以 300°C /小時之升溫速度加熱至 1350°C ，並於 1350°C 保持6小時。其後，將其以 300°C /小時之冷卻速度降溫，獲得約362 g之白色塊體。

繼而，利用氧化鋁製搗碎機將該白色塊體粉碎成大小為約5 mm之碎片，此後進而以氧化鋁製自動研鉢進行粗粉碎，獲得白色粒子A1。利用雷射繞射散射法(SALD-2100，島津製作所公司製造)，測定所獲得之白色粒子A1之粒度，結果平均粒徑為 $20\ \mu\text{m}$ 。

繼而，將白色粒子A1 300 g、直徑5 mm之氧化鋯球3 kg、及作為粉碎溶劑之工業用EL級異丙醇800 ml放入7公升之氧化鋯製容器中，於容器上放置氧化鋯製之蓋後，以旋轉速度72 rpm花費16小時實施球磨機粉碎處理。

處理後，使用所獲得之漿料並進行抽吸過濾，去除粉碎溶劑。將剩餘之物質放入 80°C 之烘箱中，使之乾燥10小時。藉此，獲得白色粉末B1。X射線繞射分析之結果確認，所獲得之白色粉末B1為C12A7結構。可知上述利用雷射繞射散射法所獲得之白色粉末B1之平均粒徑為 $1.5\ \mu\text{m}$ 。

(鈣鋁石化合物之粉末之成形體之製作)

將利用上述方法所獲得之粉末B1(7 g)鋪滿長度40 mm×寬度20 mm×高度30 mm之模具。以10 MPa之壓製壓力對該模具進行1分鐘之單軸壓製。進而，以180 MPa之壓力進行均壓壓製處理，獲得縱約40 mm×橫約20 mm×高度約10 mm之尺寸之成形體C1。成形體C1係以市售之切割器切斷為長度10 mm×寬度8 mm×厚度6 mm之長方體形狀，並將其用作被處理體。

(導電性鈣鋁石化合物之製造)

繼而，於高溫下對被處理體進行熱處理，製造高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

於被處理體之熱處理中，使用圖3所示之構成之裝置300。如圖3所示，裝置300具備：附有碳製之蓋335之第1碳容器330、與附有碳製之蓋355之第2碳容器350。第1碳容器330收容於第2碳容器350內。

第1碳容器330具有外徑60 mm×內徑50 mm×高度60 mm之大致圓筒狀之形狀，第2碳容器350具有外徑80 mm×內徑70 mm×高度75 mm之大致圓筒狀之形狀。

裝置300具有配置於第1碳容器330內之氧化鋁製容器400，並於氧化鋁製容器400內配置有3 g碳化鋁粉末(Nilaco股份有限公司製造)410。於碳化鋁粉末410之上部直接配置被處理體。

繼而，將如此構成之裝置300整體設置於可調整氛圍之電爐內。使用旋轉泵與機械增壓泵，將電爐內進行抽真空。藉此，電爐內之壓力減壓至約20 Pa。

繼而，加熱裝置300而實施熱處理。熱處理係藉由如下方式實施：以300°C/小時之升溫速度將裝置300加熱至1300°C，並於該溫度保持6小時後，以300°C/小時之降溫速度使裝置300冷卻至室溫。

於該熱處理後，可獲得表面為黑色之黑色物質D1。

碳化鋁粉末410雖變色成黑色，但未燒結。因此，黑色物質D1可自碳化鋁粉末410容易地分離，且容易回收。再者，黑色物質D1之相對密度為97.8%。

(評價)

繼而，自黑色物質D1提取電子密度測定用試樣。試樣係提取自使用氧化鋁製自動研鉢進行黑色物質D1之粗粉碎所獲得之粗粉中相當於黑色物質D1之中央部分的部分。

所獲得之試樣呈深棕色。X射線繞射分析之結果可知，該試樣僅

具有C12A7結構。又，根據所獲得之粉末之光漫反射光譜之波峰位置求出之電子密度為 $8.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

由此確認，黑色物質D1為高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之燒結體。

(例2)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將成形體之熱處理溫度設為 1340°C 。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例3)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將熱處理溫度設為 1250°C 。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例4)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將熱處理時間設為24小時。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例5)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將熱處理時間設為2小時。

藉此，於上述(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟後，可獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例6)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，於第1碳容器330中配置如圖2所示之隔板240之隔板，於碳化鋁粉末與被處理體未直接接觸之狀態下實施熱處理。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。黑色物質可容易地回收。

(例7)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，作為成形體用之粉末，使用電子密度為 $5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之導電性鈣鋁石化合物之粉末。

該導電性鈣鋁石化合物之粉末係以如下方式製備而成。

於附有碳製之蓋之容器中設置例1中之成形體C1，實施熱處理。

熱處理氛圍係設為氮氣。熱處理係藉由以 300°C /小時之升溫速度將成形體C1加熱至 1300°C 並於 1300°C 保持6小時而實施。其後，將成形體C1以 300°C /小時之冷卻速度降溫，獲得黑色塊體。

繼而，將所獲得之黑色塊體粉碎，獲得平均粒徑為 $1.4 \mu\text{m}$ 之粉末。此時，實施與於例1之(鈣鋁石化合物之合成)欄中所示之方法同樣之粉碎方法(即利用氧化鋁製搗碎機之粗粉碎、及其後之使用氧化鋯球之球磨機粉碎處理)。

再者，分析之結果為，所獲得之粉末具有C12A7結構，電子密度為 $5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

使用該導電性鈣鋁石化合物之粉末製作成形體，除此以外，以與例1之情形同樣之製造條件，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合

物。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例8)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將壓力設為50 Pa。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例9)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

其中，作為被處理體，使用鈣鋁石化合物(非導電性)之燒結體。又，於例1之(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將熱處理時間設為24小時。鈣鋁石化合物之燒結體係以如下方式製作而成。

將經過上述例1之(鈣鋁石化合物之成形體之製作)步驟所獲得之成形體C1配置於氧化鋁板上，於大氣下加熱至1100°C。升溫速度係設為300°C/小時。繼而，於將成形體C1以1100°C保持2小時後，以300°C/小時之降溫速度冷卻至室溫。

藉此，獲得非導電性鈣鋁石化合物之燒結體E9。再者，燒結體E9之開氣孔率為31%。所獲得之燒結體E9係加工成長度8 mm×寬度6 mm×厚度6 mm之長方體狀，並將其用作被處理體。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例10)

利用與上述例1同樣之方法，製作導電性鈣鋁石化合物。

其中，作為被處理體，使用鈣鋁石化合物(非導電性)之燒結體。又，於例1之(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將熱處理時間設為24小時。鈣鋁石化合物之燒結體係以如下方式製作而成。

將經過上述例1之(鈣鋁石化合物之成形體之製作)步驟所獲得之成形體C1配置於氧化鋁板上，於大氣下加熱至1300°C。升溫速度係設為300°C/小時。繼而，於將成形體C1以1300°C保持6小時後，以300°C/小時之降溫速度冷卻至室溫。

藉此，獲得非導電性鈣鋁石化合物之燒結體E10。再者，燒結體E10之開氣孔率大致為0%。所獲得之燒結體E10係加工成長度8 mm×寬度6 mm×厚度6 mm之長方體狀，並將其用作被處理體。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例11)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，再次使用例1中已使用之碳化鋁粉末。再者，例1中使用後之碳化鋁粉末呈黑色。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。由該結果可知，碳化鋁粉末可再利用。

(例12)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，作為被處理體，使用長度55 mm×寬度55 mm×厚度5 mm之板狀成形體。又，於例1之(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將使用之碳容器、氧化鋁製容器之尺寸變更。該成形體係以如下方式製作而成。

預先使鈣鋁石化合物之粉末與媒劑以按重量比計為10：1.5之比率經自動研鉢混合而製作造粒粉。此時所謂媒劑，係將聚乙烯丁醛

(BM-S，積水化學公司製造)於有機溶劑中以固形物成分計10重量%溶解而成之液體。有機溶劑係將甲苯、異丙醇及丁醇以按重量比計為6：3：1之比率混合而成者。聚乙烯丁醛發揮提高成形體之保型性之黏合劑之作用。

將上述造粒粉22 g鋪滿長度60 mm×寬度60 mm×高度50 mm之模具，於10 MPa之壓製壓力下進行1分鐘之單軸壓製。為了使所獲得之成形體之溶劑成分揮發，而使其於80°C之烘箱中乾燥1小時。進而將均壓壓力(CIP)以180 MPa之壓製壓力保持1分鐘，獲得長度55 mm×寬度55 mm×厚度5 mm之板狀成形體。將其用作被處理體。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。黑色物質可容易地回收。

於例2～12中，利用與例1同樣之方法回收而得之試樣的X射線繞射之結果可知，黑色物質僅具有C12A7結構。將例2～12中之黑色物質之相對密度、電子密度示於表1。根據以上情況確認，例2～12中之黑色物質為高電子密度之鈣鋁石化合物之燒結體。

(例21)

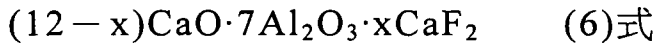
利用與上述例1同樣之方法，製作導電性鈣鋁石化合物。其中，於(鈣鋁石化合物之粉末之成形體之製作)步驟中，使用包含氟成分之混合粉末來代替粉末B1而製備成形體，最終製造含氟之高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

(成形體之製備方法)

首先，對利用例1之(鈣鋁石化合物之合成)欄中記載之方法所獲得之粉末B1 38.72 g添加氟化鈣(CaF_2 ，關東化學公司製造，特級)粉末0.73 g、與氧化鋁($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，關東化學公司製造，特級)粉末0.55 g，將該等充分混合，而獲得混合粉末F21。

於假定在最終製造之鈣鋁石化合物中亦維持該混合粉末F21之Ca/Al/F之組成比的情形時，所製造之鈣鋁石化合物係以如下化學式

表示，



尤其是 $x = 0.32$ 。

繼而，將該混合粉末F21 7 g鋪滿長度40 mm×寬度20 mm×高度30 mm之模具。以10 MPa之壓製壓力對模具進行1分鐘之單軸壓製。進而，以180 MPa之壓力進行均壓壓製處理。藉此，形成縱約38 mm×橫約19 mm×高度約6 mm之尺寸之成形體C21。

繼而，以市售之切割器將成形體C21切斷為長度19 mm×寬度8 mm×厚度6 mm之長方體形狀，並將其用作被處理體。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質D21。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質D21可容易地回收。黑色物質D21之相對密度為98.1%。

利用與例1同樣之方法回收而得之試樣的X射線繞射之結果可知，黑色物質D21僅具有C12A7結構。黑色物質D21之電子密度為 $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。

繼而，測定黑色物質D21之晶格常數，結果黑色物質D21之晶格常數小於例1中之黑色物質之值。由此可認為鈣鋁石化合物中含有氟。

繼而，使黑色物質D21斷裂，利用能量分散型X射線分析(EDX)進行斷裂面之組成分析。根據分析結果可知，檢測出之氟之比率接近混合粉末F21之混合比。

如此，確認黑色物質D21為含氟之高電子密度之導電性鈣鋁石化合物的燒結體。

(例22)

利用與上述例21同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將被處理體之熱處理溫度設為1100℃。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例23)

利用與上述例12同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將被處理體之熱處理溫度設為1380°C。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例24)

利用與上述例21同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(成形體之製備方法)步驟中，對粉末B1 38.11 g添加氟化鈣(CaF₂，關東化學公司製造，特級)粉末1.07 g、與氧化鋁(α -Al₂O₃，關東化學公司製造，特級)粉末0.82 g，將該等充分混合，而獲得混合粉末F24。

於假定在最終製造之鈣鋁石化合物中亦維持該混合粉末F24之Ca/Al/F之組成比的情形時，所製造之鈣鋁石化合物係以上述化學式(6)表示，尤其是 $x = 0.48$ 。

使用該混合粉末F24來代替例21中之混合粉末F21，除此以外，以與例21同樣之方式獲得被處理體並使用。再者，該被處理體之熱處理溫度係設為1420°C。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例25)

利用與上述例21同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(成形體之製備方法)步驟中，對粉末B1 39.78 g添加氟化鈣(CaF₂，關東化學公司製造，特級)粉末0.12 g、與氧化鋁(α -

Al_2O_3 ，關東化學公司製造，特級)粉末0.09 g，將該等充分混合，而獲得混合粉末F25。

於假定在最終製造之鈣鋁石化合物中亦維持該混合粉末F25之Ca/Al/F之組成比的情形時，所製造之鈣鋁石化合物係以上述化學式(6)表示，尤其是 $x=0.06$ 。使用該混合粉末F25來代替例21中之混合粉末F21，除此以外，以與例21同樣之方式獲得被處理體並使用。

藉此，獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

(例26)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

其中，作為被處理體，使用含氟之鈣鋁石化合物(非導電性)之燒結體。

再者，含氟之鈣鋁石化合物之燒結體係以如下方式製作而成。

將經過上述例21中之(成形體之製備方法)步驟所獲得之成形體C21配置於氧化鋁板上，於大氣下加熱至 1400°C 。升溫速度係設為 $300^\circ\text{C}/\text{小時}$ 。繼而，於將成形體C21以 1400°C 保持6小時後，以 $300^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之降溫速度冷卻至室溫。

藉此，獲得燒結體E26。再者，燒結體E26之開氣孔率大致為0%。所獲得之燒結體E26係加工成長度8 mm×寬度6 mm×厚度6 mm之長方體狀，並將其用作被處理體。

藉此，於上述例1之(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟後，可獲得表面為黑色之黑色物質。碳化鋁粉末未燒結。因此，黑色物質可容易地回收。

於例22～26中，利用與例1同樣之方法回收而得之試樣的X射線繞射之結果可知，黑色物質僅具有C12A7結構。測定黑色物質之晶格

常數，結果黑色物質之晶格常數小於例1中之黑色物質D1之值。可認為鈣鋁石化合物中含有氟。使黑色物質斷裂，進行斷裂面之組成分析。根據分析結果可知，檢測出之氟之比率接近用作原料之混合粉末之混合比。將例22~26中之黑色物質之相對密度、電子密度示於表2。根據以上情況確認，例22~26中之黑色物質為高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之燒結體。

(例27)

利用與上述例1同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

其中，作為被處理體，使用煨燒粉之成形體。煨燒粉之成形體係以如下方式製作而成。

(煨燒粉之合成)

首先，以按氧化鈣(CaO)：氧化鋁(Al_2O_3)之莫耳比換算計成為12：7之方式，混合碳酸鈣($CaCO_3$ ，關東化學公司製造，特級)粉末313.5 g、與氧化鋁($\alpha-Al_2O_3$ ，關東化學公司製造，特級)粉末186.5 g。繼而，將該混合粉末於大氣中以300°C/小時之升溫速度加熱至1000°C，並於1000°C保持6小時。其後，將其以300°C/小時之冷卻速度降溫。

藉此，獲得約362 g之白色粉末。該白色粉末可容易地以自動研鉢壓碎。

(煨燒粉之成形體之製作)

對白色粉末7 g添加工業用EL級異丙醇(IPA)0.7 g，並以自動研鉢加以混合。繼而，將該混合物鋪滿長度40 mm×寬度20 mm×高度30 mm之模具。以10 MPa之壓製壓力對該模具進行1分鐘之單軸壓製。進而，以180 MPa之壓力實施均壓壓製處理。

藉此，獲得縱約38 mm×橫約19 mm×高度約6 mm之尺寸之成形體

C27。再者，IPA係作為成形體之黏合劑而發揮功能。成形體C27係以市售之切割器切斷成長度19 mm×寬度8 mm×厚度6 mm之長方體形狀，並被用作被處理體。

繼而，使用該煨燒粉之成形體即被處理體，實施例1之(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟。其中，於上述(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將熱處理時間設為12小時。

藉此，獲得黑色物質D27。黑色物質D27可容易地回收。

黑色物質D27之相對密度為89.5%。

利用與例1同樣之方法回收而得之試樣的X射線繞射之結果可知，黑色物質D27僅具有C12A7結構。黑色物質D27之電子密度為 $8.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

由此確認，黑色物質D27為高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之燒結體。

(例28)

利用與上述例27同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將熱處理溫度設為1250°C，並將熱處理時間設為12小時。

藉此，獲得黑色物質。黑色物質可容易地回收。

(例29)

利用與上述例27同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將熱處理時間設為24小時。

藉此，獲得黑色物質。黑色物質可容易地回收。

(例30)

利用與上述例27同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將熱處理時

間設為2小時。

藉此，獲得黑色物質。黑色物質可容易地回收。

(例31)

利用與上述例27同樣之方法，製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，於第1碳容器330中配置如圖2所示之隔板240之隔板，於碳化鋁粉末與成形體C27未直接接觸之狀態下實施熱處理。

藉此，獲得黑色之黑色物質。黑色物質可容易地回收。

(例32)

利用與上述例27同樣之方法，製造高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將真空度設為50 Pa。

藉此，獲得黑色物質。黑色物質可容易地回收。

於例28～32中，利用與例1同樣之方法回收而得之試樣的X射線繞射之結果可知，黑色物質僅具有C12A7結構。將例28～32中之黑色物質之相對密度、電子密度示於表2。根據以上情況確認，例28～32中之黑色物質為高電子密度之鈣鋁石化合物之燒結體。

(例51)

利用與上述例21同樣之方法，嘗試製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將熱處理溫度設為1460℃。

藉此，於上述(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟後，可獲得表面為黑色之黑色物質D51。黑色物質D51明顯變形。黑色物質D51起泡，難以測定相對密度。

進而，利用與例1同樣之方法粉碎該黑色物質D51所得之粉末的X

射線繞射之結果可知，黑色物質D51僅具有C12A7結構。然而，黑色物質D51之電子密度為 $5.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

由此確認，黑色物質D51並非高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

(例52)

利用與上述例21同樣之方法，嘗試製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中，將熱處理溫度設為 1050°C 。

藉此，於上述(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟後，可獲得表面為淺黑色之黑色物質D52。

進而，利用與例1同樣之方法粉碎該黑色物質D52所得之粉末的X射線繞射之結果可知，其僅具有C12A7結構。然而，黑色物質D52之電子密度為 $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

由此確認，黑色物質D52並非高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

(例53)

利用與上述例1同樣之方法，嘗試製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，被處理體之熱處理係於不存在CO氣體之環境下實施。

更具體而言，於在例1之(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中所使用之裝置300中，第1碳容器330、第2碳容器350、及碳製之蓋335、355全部換成氧化鋁製者。進而，熱處理時之真空度係設為 50 Pa 。

藉此，於上述(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟後，可獲得表面為淺黑色之黑色物質D53。

利用與例1同樣之方法粉碎該黑色物質D53所得之粉末的X射線繞射之結果可知，黑色物質D53不具有C12A7之單相結構。

由此確認，黑色物質D53並非高純度之導電性鈣鋁石化合物。

(例54)

利用與上述例1同樣之方法，嘗試製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，被處理體之熱處理係於不存在氧化鋁氣體之環境下實施。

更具體而言，於例1之(導電性鈣鋁石化合物之製作)步驟中所使用之裝置300中，於氧化鋁製容器400內未配置碳化鋁粉末410(Nilaco股份有限公司製造)。被處理體係直接配置於氧化鋁製容器400內。

於熱處理時，將裝置300內進行抽真空而將壓力減壓至100 Pa後，使氧濃度為1體積ppm以下之氮氣流入裝置300內至成為大氣壓為止。因此，熱處理時之壓力為大氣壓。

藉此，於上述(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟後，可獲得表面為淺黑色之黑色物質D54。

利用與例1同樣之方法粉碎該黑色物質D54所得之粉末的X射線繞射之結果可知，其僅具有C12A7結構。黑色物質D54之電子密度為 $4.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

由此確認，黑色物質D54並非高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。

(例55)

利用與上述例1同樣之方法，嘗試製作高電子密度之導電性鈣鋁石化合物。其中，於(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟中所使用之裝置300中，於氧化鋁製容器400內配置金屬鋁來代替碳化鋁粉末(Nilaco股份有限公司製造)410。

藉此，於上述(導電性鈣鋁石化合物之製造)步驟後，可獲得黑色物質D55。然而，黑色物質D55一半沈至鋁層中，為了回收試樣而需要極大之勞力。因此，可認為該方法為不適於工業性生產之製造方法。

於以下之表1及表2中，匯總表示例1～例12、21～32、例51～例55中之被處理體之規格、熱處理條件、及評價結果等。

[表1]

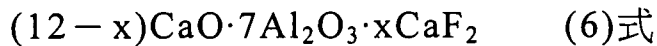
例	被處理體	熱處理溫度 (°C)	熱處理時間 (h)	真空度 (Pa)	相對密度 (%)	電子密度 (cm ⁻³)
例1	(i)	1300	6	20	97.8	8.3×10 ²⁰
例2	(i)	1340	6	20	98.0	8.5×10 ²⁰
例3	(i)	1250	6	20	95.8	8.1×10 ²⁰
例4	(i)	1300	24	20	98.0	1.1×10 ²¹
例5	(i)	1300	2	20	98.0	9.2×10 ²⁰
例6	(i)	1300	6	20	98.0	7.1×10 ²⁰
例7	(i)	1300	6	20	98.0	8.4×10 ²⁰
例8	(i)	1300	6	50	97.9	9.0×10 ²⁰
例9	(ii)	1300	24	20	97.9	8.6×10 ²⁰
例10	(ii)	1300	24	20	93.0	8.5×10 ²⁰
例11	(i)	1300	6	20	98.0	8.8×10 ²⁰
例12	(i)	1300	6	20	97.5	8.5×10 ²⁰

[表2]

例	被處理體	F添加量 (x值)	熱處理溫度 (°C)	熱處理時間 (h)	真空度 (Pa)	相對密度 (%)	電子密度 (cm ⁻³)
例21	(i)	0.32	1300	6	20	98.1	1.1×10 ²¹
例22	(i)	0.32	1100	6	20	92.6	1.0×10 ²¹
例23	(i)	0.32	1380	6	20	98.0	1.0×10 ²¹
例24	(i)	0.48	1420	6	20	95.0	9.0×10 ²⁰
例25	(i)	0.06	1300	6	20	97.2	9.2×10 ²⁰
例26	(ii)	0.32	1300	6	20	96.0	1.2×10 ²¹
例27	(iii)	-	1300	12	20	89.5	8.8×10 ²⁰
例28	(iii)	-	1250	12	20	89.3	8.5×10 ²⁰
例29	(iii)	-	1300	24	20	92.6	6.0×10 ²⁰
例30	(iii)	-	1300	2	20	91.9	6.6×10 ²⁰
例31	(iii)	-	1300	6	20	98.0	7.1×10 ²⁰
例32	(iii)	-	1300	6	50	90.0	8.5×10 ²⁰
例51	(i)	0.32	1460	6	20	-	5.8×10 ¹⁹
例52	(i)	0.32	1050	6	20	-	2.5×10 ¹⁹
例53	(i)	-	1300	6	50	-	-
例54	(i)	-	1300	6	1×10 ⁵ (氮氣)	-	4.8×10 ¹⁹
例55	(i)	-	1300	6	20	-	-

再者，於表1及表2中，「被處理體」欄中之(i)、(i)、及(iii)之記號分別指被處理體為鈣鋁石化合物之粉末之成形體、鈣鋁石化合物之燒結體、及煨燒粉。

又，「F添加量(x值)」欄中之數值表示被處理體所含之氟(F)量。該值係指假定由被處理體最終製造以如下(6)式所表示之鈣鋁石化合物的情形時之x之值。



[產業上之可利用性]

本發明可應用於能用於形成螢光燈之電極、有機EL元件之電子注入層之薄膜所必需之濺鍍用靶等的高電子密度之導電性鈣鋁石化合物之製造方法。

本案係基於2012年9月28日提出申請之日本專利申請案2012-217343號而主張優先權者，且引用該日本申請案之全部內容作為本案之參照。

【符號說明】

200	裝置
210	碳容器
215	碳蓋
230	氧化鋁容器
235	氧化鋁製之蓋
240	隔板
250	耐熱皿
260	鋁化合物
270	被處理體
300	裝置
330	第1碳容器

335	碳製之蓋
350	第2碳容器
355	碳製之蓋
400	氧化鋁製容器
410	碳化鋁粉末
C1	成形體

申請專利範圍

1. 一種導電性鈣鋁石化合物之製造方法，其特徵在於包括：
 - (a)準備被處理體之步驟，且上述被處理體包含鈣鋁石化合物或鈣鋁石化合物之前驅物；及
 - (b)於包含鋁化合物及一氧化碳(CO)氣體之還原性氛圍下，於1080°C ~ 1450°C之範圍內對上述被處理體進行熱處理的步驟，且上述鋁化合物係於上述被處理體之熱處理中放出氧化鋁氣體的化合物。
2. 如請求項1之製造方法，其中上述鋁化合物為碳化鋁(Al₄C₃)。
3. 如請求項1或2之製造方法，其中上述被處理體選自由包含鈣鋁石化合物之粉末之成形體、包含鈣鋁石化合物之燒結體、及包含煨燒粉之成形體所組成之群。
4. 如請求項1至3中任一項之製造方法，其中上述(b)之步驟係於30分鐘~50小時之範圍內實施。
5. 如請求項1至4中任一項之製造方法，其中上述(b)之步驟係於100 Pa以下之真空度之環境中實施。
6. 如請求項1至5中任一項之製造方法，其中上述(b)之步驟係於將上述被處理體及上述鋁化合物放入含碳之容器中之狀態下進行。
7. 如請求項1至6中任一項之製造方法，其中於上述(b)之步驟後，可獲得電子密度為 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上之導電性鈣鋁石化合物。
8. 如請求項1至7中任一項之製造方法，其中上述被處理體包含氟(F)成分，且

於上述(b)之步驟後，可獲得含氟之導電性鈣鋁石化合物。

9. 一種成膜用之靶之製造方法，其係使用如請求項1至8中任一項之製造方法，製造包含導電性鈣鋁石化合物之成膜用之靶。

圖式

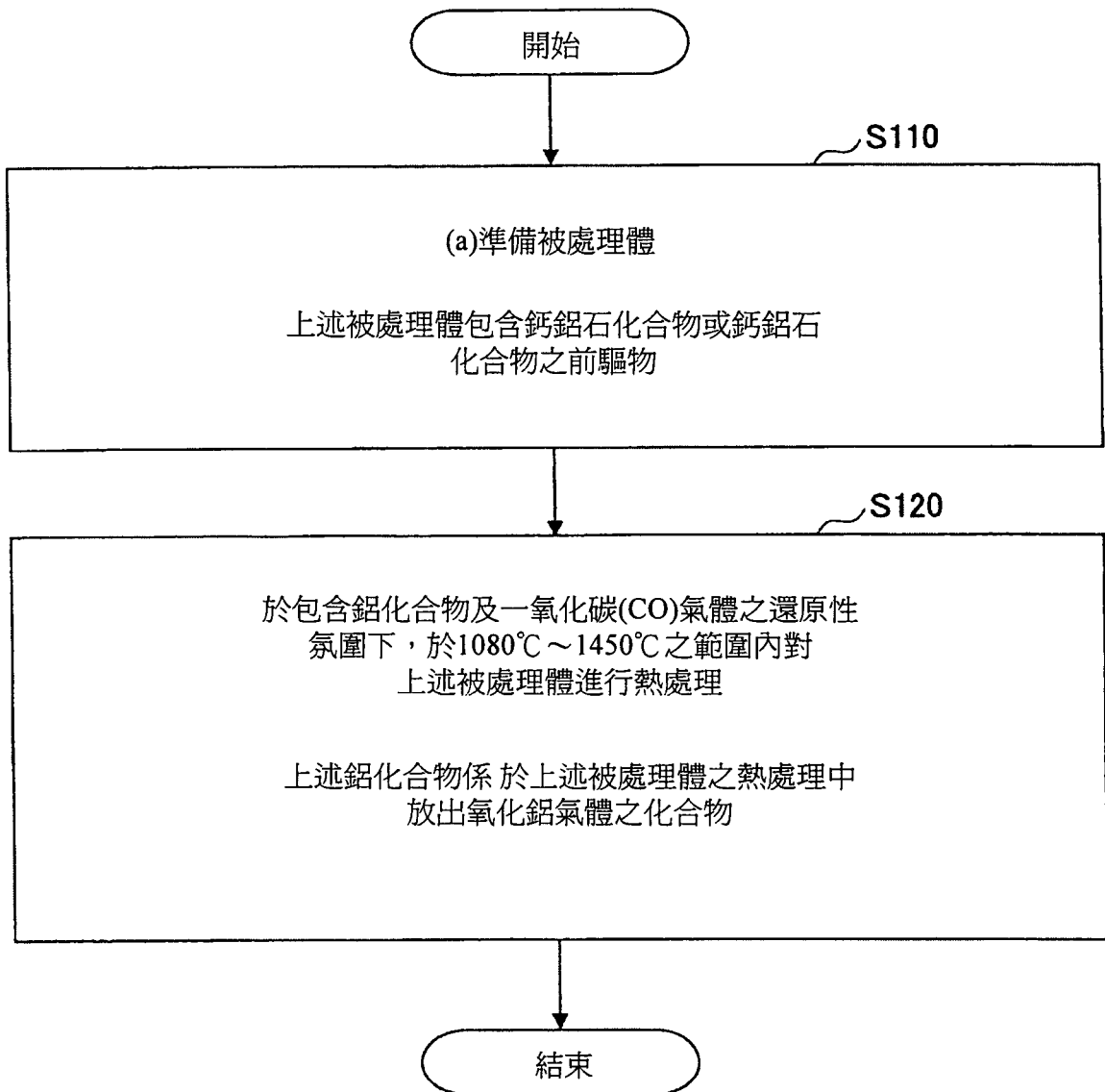


圖1

200

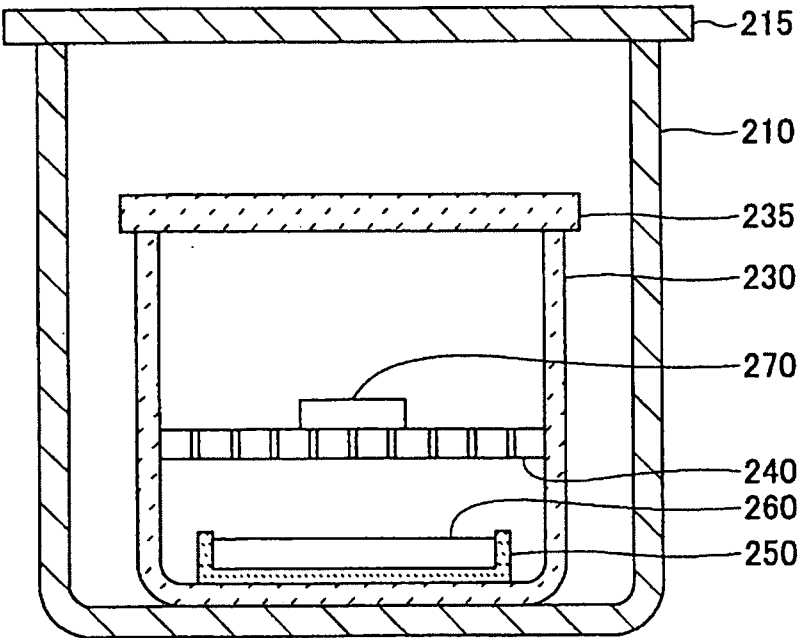


圖2

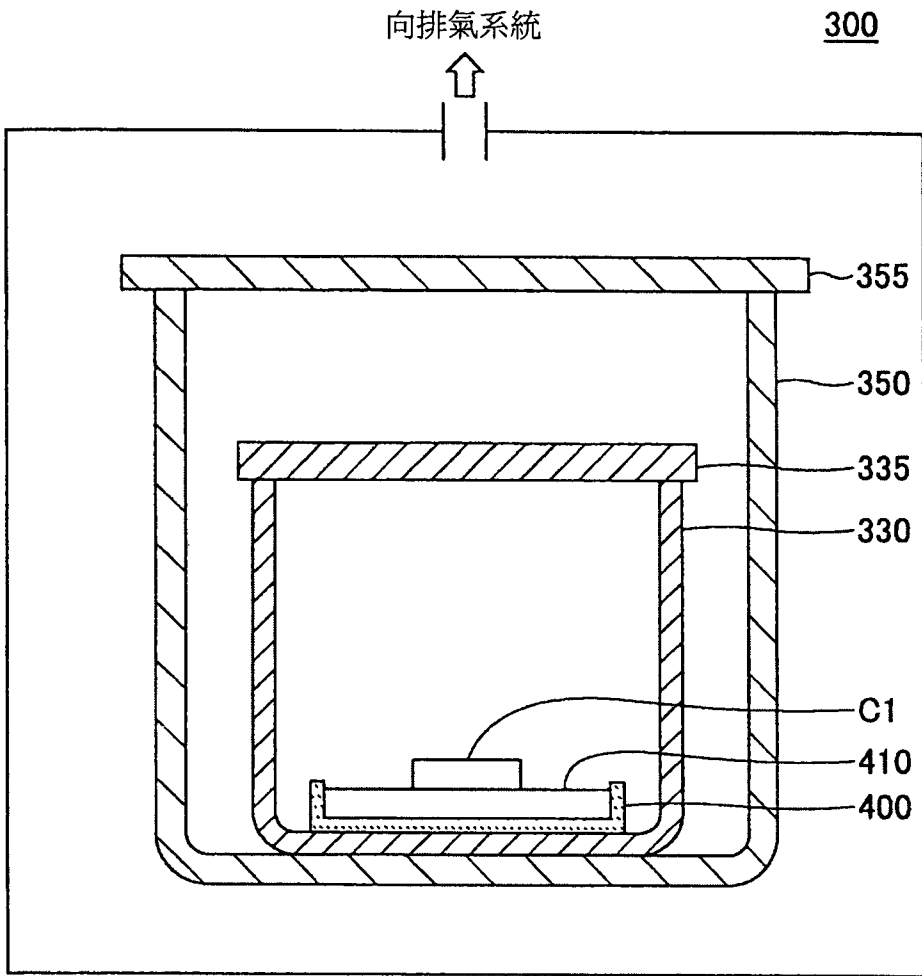


圖3