

明 細 書

発明の名称：化学蒸着用材料、膜の製造方法及び膜

技術分野

[0001] 本開示は、化学蒸着用材料、膜の製造方法及び膜に関する。

背景技術

[0002] 電池において、耐久性及び高いイオン伝導度が求められている。例えば、リチウムイオン電池において、電極の耐久性を保ちながら高いイオン伝導度を有する必要がある。耐久性の観点から、リチウムイオン電池の正極や負極を被覆するような膜を設けることが知られている。膜に含まれる化合物の例として、リン酸リチウムオキシナイトライド (LiPON)、ニオブ酸リチウム (LiNbO_3)、チタン酸リチウム (Li_2TiO_3) 等があげられる。

特許文献1には、リン酸リチウムオキシナイトライド層を製造するための化学蒸着用材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-48445号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

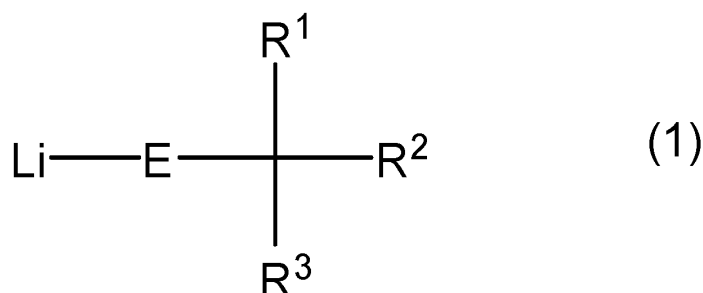
[0004] 本開示は、新規の化学蒸着用材料、膜の製造方法及び膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、以下の式(1)で表される化学蒸着用材料により、上記の課題を解決できることを見出した。

[0006] [1] 以下の式(1)で表される化学蒸着用材料。

[化1]



(ここで、Eは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子である。

R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1から7の直鎖、分岐若しくは環状の有機基であって、

R¹、R²及びR³の少なくとも一つはフッ素原子を含む。

但し、R¹、R²及びR³のすべてが水素原子であることを除く。)

[0007] [2] [1] に記載の化学蒸着用材料であって、

R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1から5のフッ素化アルキル基、炭素数2から5のアルケニル基、炭素数2から5のフッ素化アルケニル基若しくは炭素数1から5のフッ素化アルコキシアルキル基である、化学蒸着用材料。

[0008] [3] [1] または [2] に記載の化学蒸着用材料であって、

R¹、R²及びR³の少なくとも一つは、-CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₃、-(CH₂CH=CH₂) 又は -(CH₂OCH₂CF₃) である、化学蒸着用材料。

[0009] [4] [1] から [3] のいずれかに記載の化学蒸着用材料であって、

R¹は、-CF₃である、化学蒸着用材料。

[0010] [5] [1] から [4] のいずれかに記載の化学蒸着用材料であって、

R²及びR³の少なくとも一つは、水素原子である、化学蒸着用材料。

[0011] [6] [1] から [5] のいずれかに記載の化学蒸着用材料であって、

Eは酸素原子である、化学蒸着用材料。

[0012] [7] [1] から [6] のいずれか1項に記載の化学蒸着用材料を基板上に

蒸着して膜を形成する形成工程、を備える膜の製造方法。

[0013] [8] [7] に記載の膜の製造方法であって、
前記形成工程を、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 PH_3 及び $TMPO$ からなる群から選択される少なくとも一つの共反応剤の存在下で行う、膜の製造方法。

[0014] [9] [7] 又は [8] に記載の膜の製造方法であって、
前記形成工程における反応器の温度は、摂氏 150 度以上摂氏 350 度以下である、膜の製造方法。

[0015] [10] [7] から [9] のいずれかに記載の膜の製造方法であって、
前記膜は、 $Li_xO_yF_z$ で表される化合物を含み、
ここで、
2. $6 \leq x \leq 4.3$ 、
1. $8 \leq y \leq 2.3$ 、かつ
4. $3 \leq z \leq 6.6$ が充足される、膜の製造方法。

[0016] [11] [7] から [10] のいずれかに記載の膜の製造方法であって、
前記膜の反射係数は、 1.1 以上 1.5 以下である、膜の製造方法。

[0017] [12] 膜であって、
 $Li_xO_yF_z$ で表される化合物を含み、
ここで、
2. $6 \leq x \leq 4.3$ 、
1. $8 \leq y \leq 2.3$ 、かつ
4. $3 \leq z \leq 6.6$ が充足される、膜。

[0018] [13] [12] に記載の膜であって、
前記膜の反射係数は、 1.1 以上 1.5 以下である、膜。

発明の効果

[0019] 本開示によれば、新規の化学蒸着用材料、膜の製造方法及び膜を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本開示の実施形態について説明するが、本開示はこの実施形態に特
に限定されるものではなく、適宜変更を加えて実施することができる。また
、以下で説明するそれぞれの構成は、いずれもお互いに組み合わせて実施す
ることができる。

[0021] (用語の定義)

本明細書において、元素の周期表からの元素の標準的な略語が用いられる
。従って、元素は、これらの略語によって表され得る。例えば、Liはリチ
ウムを意味し；Oは酸素を意味し；Sは硫黄を意味し；Seはセレンを意味
し；Teはテルルを意味し；Hは水素を意味し；Cは炭素を意味し；Fはフ
ッ素を意味する。他の元素についても同様である。

本明細書において、CVD (Chemical Vapor Deposition) は化学気相堆積法または化学蒸着法を意味し、ALD (Atomic Layer Deposition) は原子層堆積法を意味する。
なお、ALDはCVDの一種である。

本明細書において「有機基」とは、少なくとも1個の水素原子を含む基のこ
とである。

本明細書において、「フッ素化アルキル基」とは、アルキル基の1つ以上
の水素原子をフッ素で置換した基 (Functional group) の
ことである。アルキル基は、一般式 $C_nH_{2n+1}-$ (nの値は1以上) で表され
る。「フッ素化アルキル基」は、フッ化アルキル基と同義である。

本明細書において、「フッ素化アルケニル基」とは、アルケニル基の1つ
以上の水素原子をフッ素で置換した基 (Functional group)
) のことある。アルケニル基は、一般式 $C_nH_{2n-1}-$ (nの値は2以上) で表
される。

本明細書において、「フッ素化アルコキシアルキル基」とは、アルコキシ
アルキル基の1つ以上の水素原子をフッ素で置換した基 (Functional group) のことである。アルコキシ基は、一般式 $C_nH_{2n+1}O-$ (nの値は1以上の整数) であり、アルコキシアルキル基は、 $C_nH_{2n+1}O-C$

$_m\text{H}_{2m}-$ （ n 及び m の値は、それぞれ独立して、1以上の整数）である。

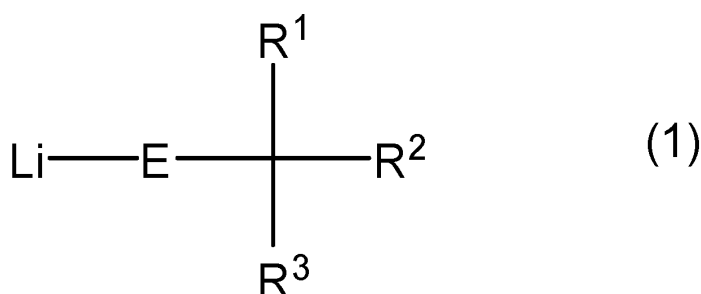
本明細書において、「TMP O」とは、トリメチルホスフェート（*trimethylphosphate*）のことである。

本明細書において使用される場合、「Me」という略語は、メチル基を意味し；「Et」という略語は、エチル基を意味し；「Pr」という略語は、プロピル基を意味し；「 n Pr」という略語は、「ノルマル」または直鎖プロピル基を意味し；「 i Pr」という略語は、イソプロピル基を意味し；「Bu」という略語は、ブチル基を意味し；「 n Bu」という略語は、「ノルマル」または直鎖ブチル基を意味し；「 t Bu」という略語は、1, 1-ジメチルエチルとしても知られる*tert*-ブチル基を意味し；「 s Bu」という略語は、1-メチルプロピルとしても知られる*sec*-ブチル基を意味し；「 i Bu」という略語は、2-メチルプロピルとしても知られるイソブチル基を意味する。

[0022] <化学蒸着用材料>

本実施形態に係る化学蒸着用材料は、以下の式（1）で表される。

[化2]



（ここで、Eは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子である。

R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1から7の直鎖、分岐若しくは環状の有機基であって、

R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つはフッ素原子を含む。

但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 のすべてが水素原子であることを除く。）

[0023] このような化学蒸着用材料によれば、新規の化学蒸着用材料を提供するこ

とができる。

[0024] (金属)

化学蒸着用材料は、金属元素として、Li (リチウム) を有する。

[0025] (原子E)

原子Eは、周期表における16族に属する。例えば、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子である。原子Eは、酸素原子であることが好ましい。

(置換基 R^1 、 R^2 及び R^3)

[0026] R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1から7の直鎖、分岐若しくは環状の有機基である。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つはフッ素原子を含む。

但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 のすべてが水素原子であることを除く。

[0027] 炭素数1から7の直鎖の有機基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、エテニル基、プロペニル基等のことである。

[0028] 炭素数1から7の分岐した有機基は、例えば、tert-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基である。

[0029] 炭素数1から7の環状の有機基として、例えば、環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

[0030] 前記炭素数1から7の有機基において、炭素-炭素結合間に2価のヘテロ原子含有基を有していてもよく、前記有機基が有する水素原子の一部又は全部が1価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

[0031] 2価又は1価のヘテロ原子含有基を構成するヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、ハロゲン原子等があげられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。

[0032] 2価のヘテロ原子含有基としては、例えば、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 又はこれらを組み合わせた2価の基等があげ

られる。

[0033] 1価のヘテロ原子含有基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルファニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等があげられる。

[0034] R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1から5のフッ素化アルキル基、炭素数2から5のアルケニル基、炭素数2から5のフッ素化アルケニル基若しくは炭素数2から5のフッ素化アルコキシアルキル基ことが好ましい。

[0035] R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つは、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-(CH_2CH=CH_2)$ 又は $-(CH_2OCH_2CF_3)$ であることがより好ましい。

R^1 は、 $-CF_3$ であることがさらに好ましい。

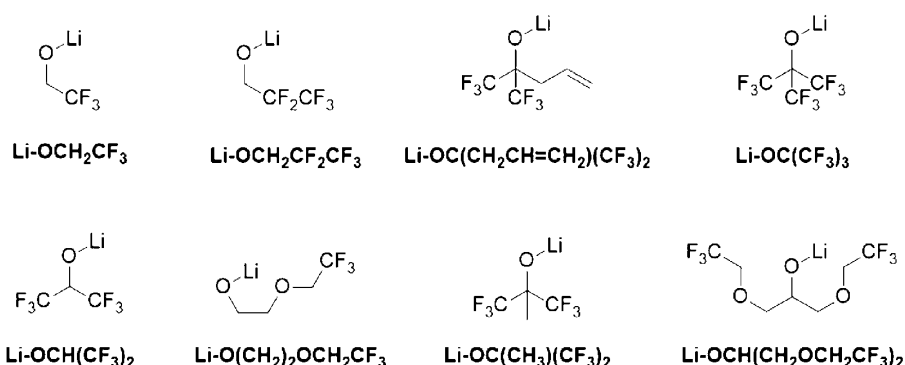
[0036] R^2 及び R^3 の少なくとも一つは、水素原子であることが特に好ましい。

[0037] (化学蒸着用材料の具体例)

化学蒸着用材料の例として、下記が挙げられる。

$Li-OCH_2CF_3$, $Li-OCH_2CF_2CF_3$, $Li-OC(CH_2CH=CH_2)(CF_3)_2$, $Li-OC(CF_3)_3$, $Li-OCH(CF_3)_2$, $Li-O(CH_2)_2OCH_2CF_3$, $Li-OC(CH_3)(CF_3)_2$, $Li-OCH(CH_2OCH_2CF_3)_2$

[0038] [化3]



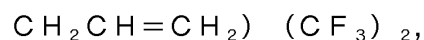
[0039] 化学蒸着用材料の他の例として、下記が挙げられる。

$LiOC(Et)_2(CF_3)$, $LiOC(Pr)_2(CF_3)$, $LiOC(^nB$

$\text{u})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{iBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{tBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{sBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{MeEt})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{MePr})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{Me}^n\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{Me}^i\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{Me}^t\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{Me}^s\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{MeEt})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{MePr})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{Me}^i\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{Me}^n\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{Me}^t\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{Me}^s\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiOC}(\text{Et})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{nPr})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{iPr})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{nBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{tBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{sBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{iBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Et})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Pr})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{nBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{iBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{tBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{sBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{MeEt})(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{MePr})(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Me}^n\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Me}^i\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Me}^t\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Me}^s\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{MeEt})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{MePr})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Me}^i\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$,

[0040] $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Me}^n\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiO}(\text{CH}_2)_2\text{O}$

$C(Me^tBu)(CF_2CF_3)$, $LiO(CH_2)_2OC(Me^sBu)(CF_2CF_3)$, $LiO(CH_2)_2OC(CH_3)(CF_2CF_3)_2$, $LiO(CH_2)_2OC(CF_2CF_3)_3$, $LiO(CH_2)_2OC(CH_2CH=CH_2)(CF_3)_2$, $LiO(CH_2)_2OC(Et)(CF_3)_2$, $LiO(CH_2)_2OC(nPr)(CF_3)_2$, $LiO(CH_2)_2OC(iPr)(CF_3)_2$, $LiO(CH_2)_2OC(nBu)(CF_3)_2$, $LiO(CH_2)_2OC(tBu)(CF_3)_2$, $LiO(CH_2)_2OC(sBu)(CF_3)_2$, $LiO(CH_2)_2OC(iBu)(CF_3)_2$, $LiOCH(Me)CH_2OCH_2CF_3$, $LiOCH(Me)CH_2OCH(CF_3)_2$, $LiOCH(Me)CH_2OC(CF_3)_3$, $LiOCH(Me)CH_2OC(CH_3)(CF_3)_2$, $LiOCH(Me)CH_2OC(CH_3)_2(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(Et)_2(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(Pr)_2(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(nBu)_2(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(iBu)_2(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(tBu)_2(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(sBu)_2(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(MeEt)(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(MePr)(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(Me^nBu)(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(Me^iBu)(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(Me^tBu)(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(Me^sBu)(CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OCH_2(CF_2CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OCH(CF_2CF_3)_2$, $LiOCH(Me)CH_2OC(CH_3)_2(CF_2CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(MeEt)(CF_2CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(MePr)(CF_2CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(Me^iBu)(CF_2CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(Me^nBu)(CF_2CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(Me^tBu)(CF_2CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(Me^sBu)(CF_2CF_3)$, $LiOCH(Me)CH_2OC(CH_3)(CF_2CF_3)_2$, $LiOCH(Me)CH_2OC(CF_2CF_3)_3$, $LiOCH(Me)CH_2OC($



[0041] $\text{LiOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OC}(\text{Et})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OC}(\text{nPr})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OC}(\text{iPr})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OC}(\text{nBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OC}(\text{tBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OC}(\text{sBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{OC}(\text{iBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OCH}_2\text{CF}_3$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{Et})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{Pr})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{nBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{iBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{tBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{sBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{MeEt})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{MePr})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{Me}^\text{n}\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{Me}^\text{i}\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{Me}^\text{t}\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{Me}^\text{s}\text{Bu})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{MeEt})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{MePr})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{Me}^\text{i}\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{Me}^\text{n}\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{Me}^\text{t}\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{Me}^\text{s}\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OOC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OC}(\text{Et})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}_2\text{CH}(\text{M}$

e) OC (ⁿP r) (CF₃)₂, L i OCH₂CH (Me) OC (ⁱP r) (CF₃)₂, L i OCH₂CH (Me) OC (ⁿB u) (CF₃)₂, L i OCH₂CH (Me) OC (^tB u) (CF₃)₂,

[0042] L i OCH₂CH (Me) OC (^sB u) (CF₃)₂, L i OCH₂CH (Me) OC (ⁱB u) (CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OCH₂CF₃, L i O (CH₂)₃OCH (CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OC (CF₃)₃, L i O (CH₂)₃OC (CH₃) (CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OC (CH₃)₂ (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Et)₂ (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (P r)₂ (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (ⁿB u)₂ (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (ⁱB u)₂ (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (^tB u)₂ (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (^sB u)₂ (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me Et) (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me P r) (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me ⁿB u) (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me ⁱB u) (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me ^tB u) (CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me ^sB u) (CF₃), L i O (CH₂)₃OCH₂(CF₂CF₃)₃, L i O (CH₂)₃OCH (CF₂CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OC (CH₃)₂(CF₂CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me Et) (CF₂CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me P r) (CF₂CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me ⁱB u) (CF₂CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me ⁿB u) (CF₂CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me ^tB u) (CF₂CF₃), L i O (CH₂)₃OC (Me ^sB u) (CF₂CF₃), L i O (CH₂)₃OC (CH₃) (CF₂CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OC (CF₂CF₃)₃, L i O (CH₂)₃OC (CH₂CH=CH₂) (CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OC (Et) (CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OC (ⁿP r) (CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OC (ⁱP r) (CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OC (ⁿB u) (CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OC (^tB u) (CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OC (^sB u) (CF₃)₂, L i O (CH₂)₃OC (ⁱB u) (CF₃)₂, L i O (CH₂)₂CH (Me) OCH₂CF₃, L i O (CH₂)₂CH (Me) OCH

3) 2, LiOCH (Me) (CH₂)₂OCH₂CF₃, LiOCH (Me) (CH₂)₂OCH (CF₃)₂, LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (CF₃)₃, LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (CH₃) (CF₃)₂, LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (CH₃)₂ (CF₃), LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (Et)₂ (CF₃), LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (Pr)₂ (CF₃), LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (nBu)₂ (CF₃), LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (iBu)₂ (CF₃), LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (tBu)₂ (CF₃), LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (sBu)₂ (CF₃), LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (MeEt) (CF₃), LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (MePr) (CF₃), LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (MeⁿBu) (CF₃), LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (MeⁱBu) (CF₃),

[0044] LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(Me^tBu)(CF₃), LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(Me^sBu)(CF₃), LiOCH(Me)(CH₂)₂OCH₂(CF₂CF₃), LiOCH(Me)(CH₂)₂OCH(CF₂CF₃)₂, LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(CH₃)₂(CF₂CF₃), LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(MeEt)(CF₂CF₃), LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(MePr)(CF₂CF₃), LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(MeⁱBu)(CF₂CF₃), LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(MenBu)(CF₂CF₃), LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(Me^tBu)(CF₂CF₃), LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(Me^sBu)(CF₂CF₃), LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(CH₃)(CF₂CF₃)₂, LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(CF₂CF₃)₃, LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(CH₂CH=CH₂)(CF₃)₂, LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(Et)(CF₃)₂, LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(ⁿPr)(CF₃)₂, LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(ⁱPr)(CF₃)₂, LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(ⁿBu)(CF₃)₂, LiOCH(Me)(CH₂)₂OC(^tBu)(CF₃)₂, LiOCH(Me)

) (CH₂)₂OC (sBu) (CF₃)₂, LiOCH (Me) (CH₂)₂OC (iBu) (CF₃)₂, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OCH₂CF₃, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OCH (CF₃)₂, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (CF₃)₃, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (CH₃) (CF₃)₂, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (CH₃)₂ (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (Et)₂ (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (Pr)₂ (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (nBu)₂ (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (iBu)₂ (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (tBu)₂ (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (sBu)₂ (CF₃),

[0045] LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (MeEt) (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (MePr) (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (MeⁿBu) (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (MeⁱBu) (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (Me^tBu) (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (Me^sBu) (CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OCH₂ (CF₂CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OCH (CF₂CF₃)₂, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (CH₃)₂ (CF₂CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (MeEt) (CF₂CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (MePr) (CF₂CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (MeⁱBu) (CF₂CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (MeⁿBu) (CF₂CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (Me^tBu) (CF₂CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (Me^sBu) (CF₂CF₃), LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (CH₃) (CF₂CF₃)₂, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (CF₂CF₃)₃, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (CH₂CH=CH₂) (CF₃)₂, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (Et) (CF₃)₂, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (nPr) (CF₃)₂, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (iPr) (CF₃)₂, LiOC (Me)₂ (CH₂)₂OC (nBu) (CF₃)₂,

$\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{tBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{sBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{iBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Et})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{nPr})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{iPr})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{nBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{tBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{sBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{iBu})(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OCH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{CF}_3)_3$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{Et})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{Pr})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{nBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{iBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{tBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{sBu})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{MeEt})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{MePr})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{Me}^{\text{nBu}})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{Me}^{\text{iBu}})(\text{CF}_3)$,

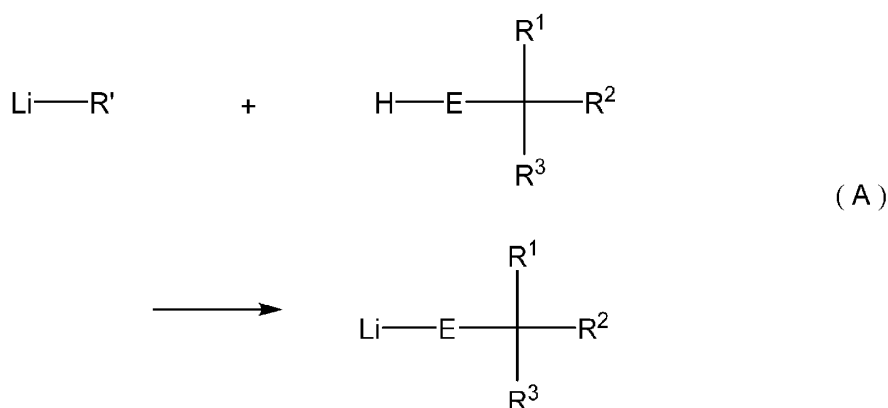
[0046] $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{Me}^{\text{tBu}})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{Me}^{\text{sBu}})(\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OCH}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOC}(\text{CH}_2)_2(\text{Me})_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)$, LiO

$\text{H}_2)_2\text{OC}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2\text{CF}_3)]_2\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{MeEt})(\text{CF}_2\text{CF}_3)]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{MePr})(\text{CF}_2\text{CF}_3)]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Me}^i\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Me}^n\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Me}^t\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Me}^s\text{Bu})(\text{CF}_2\text{CF}_3)]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{Et})(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{}^n\text{Pr})(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{}^i\text{Pr})(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{}^n\text{Bu})(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{}^t\text{Bu})(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{}^s\text{Bu})(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{LiOCH}[(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{}^i\text{Bu})(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{LiOC}(\text{Et})_2(\text{CF}_2\text{H})$, $\text{LiOC}(\text{Et})_2(\text{CFH}_2)$, $\text{LiOC}(\text{Et})_2(\text{CF}_3)$, $\text{LiOCH}(\text{CF}_2\text{H})_2$, $\text{LiSCH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiSeCH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiTeCH}(\text{CF}_3)_2$

[0048] <化学蒸着用材料の製造方法>

化学蒸着用材料は一般的に下記スキーム (A) に従って製造することができる。

[化4]



(R' は、炭化水素基である。 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記式(1)と同義である。)

[0049] 具体的な製造方法の一例として、次の手順が挙げられる。滴下漏斗の取り付けられた丸底フラスコを準備する。この丸底フラスコを蒸留装置に取り付ける。この滴下漏斗に所定量のLi源(例えば、*n*-ブチルリチウム)が溶けた有機溶媒を入れる。そして、丸底フラスコには、所定量の炭素源(例えば、 $\text{HOCH}(\text{CF}_3)_2$)の溶けた有機溶媒を入れる。次に、滴下漏斗を摂氏マイナス30度から摂氏マイナス10度程度に冷却させながら、滴下漏斗中の有機溶媒を攪拌させ、丸底フラスコへ滴下する。このようにして沈殿物を得る。得られた沈殿物から有機溶媒を取り除き(例えば、丸底フラスコを真空状態にする)、固体を得る。得られた固体をさらに減圧し(例えば、 $< 0.01 \text{ kPa}$)、丸底フラスコを摂氏100度から摂氏180度程度の温度で加熱する。このようにして、目的の化学蒸着用材料を得る。所定の炭素源を適宜変更することで、上述される実施形態の各種化学蒸着用材料を得られる。

[0050] <膜の製造方法>

本実施形態に係る膜の製造方法は、基板を内部に配置した反応器に前記化学蒸着用材料を導入する導入工程と、前記化学蒸着用材料の少なくとも一部を前記基板上に堆積させる形成工程とを含む。

[0051] (導入工程)

本工程において、基板を内部に配置した反応器に前記化学蒸着用材料を導入する。膜を堆積させる基板の種類は、最終用途に応じて適宜選択される。基板は、Si基板、電池用の電極等が挙げられる。

[0052] 反応器は、内部で気相堆積方法が実行されるデバイスの任意の閉鎖容器またはチャンバであればよい。具体例として、限定されないが、平行板タイプリアクタ、コールドウォールタイプリアクタ、ホットウォールタイプリアクタ、枚葉式リアクタ、マルチウェハリアクタ、または他のタイプの堆積システム等が挙げられる。

[0053] 次いで、気化させた化学蒸着用材料を含むガスを反応器に導入する。純粋な（単一の）化合物またはブレンドされた（複数の）化合物は液体の状態で気化器に供給されてもよく、ここで反応器に導入される前に気化される。あるいは、化学蒸着用材料は、この化学蒸着用材料を容れた容器にキャリアガスを通すことによって、またはこの化学蒸着用材料にキャリアガスをバブリングすることによって気化できる。次に、キャリアガスおよび気化した化合物を含むガスを反応器に導入する。必要であれば、化学蒸着用材料が十分な蒸気圧を有することを可能にする温度まで容器を加熱してもよい。キャリアガスとしては、限定はされないが、Ar、He、N₂、およびこれらの混合物を挙げることができる。また、このようにキャリアガスをバブリングさせる方法（すなわち、バブリング方式）を用いる代わりに、ダイレクトリキッドインジェクション（DLI）を用いて化合物を気化させてもよい。

[0054] 導入工程において、反応器に共反応物をさらに導入してもよい。共反応物としては、O₂、O₃、H₂O、H₂O₂、NO、N₂O、NO₂、トリメチルホスフェート（TMP0ということがある。）、それらの酸素ラジカル、およびそれらの混合物からなる群から選択されることが好ましい。他の共反応物として、アルコール、アンモニア、ポリアミン、ヒドラジン、ジメチルエチルホスホラミデート、硫酸塩等も用いることができる。

[0055] 容器は、たとえば摂氏0度から摂氏約150度の範囲内の温度に維持され得る。当業者であれば、容器の温度を周知の方法で調節して、気化させる化合物の量を制御できることが分かる。

[0056] 反応器は、約0.5 mTorrから約20 Torrの範囲内にある圧力に維持され得る。

[0057] （形成工程）

形成工程では、上述される化学蒸着用材料を基板上に蒸着して膜を形成する。

本工程において、例示的な1つの原子層堆積タイプのプロセスでは、化学蒸着用材料の気相を反応器に導入し、ここで好適な基板と接触させる。その

後、過剰な化学蒸着用材料はリアクタをパージするおよび／または排気することによって反応器から除去できる。共反応物を反応器に導入し、吸収された化学蒸着用材料と自己停止方式で反応する。過剰な共反応物は反応器をパージするおよび／または排気することによって反応器から除去される。所望の膜が金属酸化物膜である場合、この二段階プロセスは所望の膜厚を提供する場合もあるし、必要な厚さを有する膜が得られるまで繰り返される場合もある。

[0058] あるいは、所望の膜が金属酸化物膜である場合、前記二段階プロセスの後に、反応器への化学蒸着用材料の蒸気の導入を続けることができる。この化学蒸着用材料は、堆積させる金属酸化物の性質に基づいて選択する。反応器への導入後、化合物が基板に接触する。過剰な化合物は反応器をパージするおよび／または排気することによって反応器から除去される。再度、前記二段階プロセスでの共反応物と同一又は異なる共反応物を反応器に導入して、化学蒸着用材料と反応させてもよい。前記二段階プロセスでの共反応物と異なる共反応物を反応器に導入することが好ましい。過剰な共反応物は反応器をパージするおよび／または排気することによって反応器から除去される。所望の膜厚が得られたら、このプロセスを終わりにしてもよい。しかしながら、より厚い膜が所望されるのであれば、4段階プロセスの全てを繰り返してもよい。4段階プロセスの繰り返されるサイクル数として、50～1000サイクルが好ましく、100～800サイクルがより好ましく、200～600サイクルさらに好ましい。化学蒸着用材料および共反応物の供給を交互に行うことにより、所望の組成および厚さの膜を堆積させることができる。また、複数種類（例えば、2種類）の共反応剤をそれぞれ用いて、6段階プロセスを繰り返すようなかたちでもよい。6段階プロセスの繰り返されるサイクル数として、例えば100サイクルから600サイクルが例示される。

[0059] 本工程において、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 PH_3 及び $TMPO$ からなる群から選択される少なくとも一つの共反応剤の存在下

で行われてもよい。具体的には、反応器に共反応剤を添加することで、膜を基板上に形成されうる。本工程において反応器の温度は、摂氏130度以上摂氏350度以下であることが好ましく、摂氏130度以上摂氏300度以下であることがより好ましく、摂氏130度以上摂氏250度以下であることがさらに好ましく、摂氏130度以上摂氏200度以下であることが特に好ましい。反応器の温度が相対的に低温であることによって、熱に弱い基板において、膜を形成することができる。例えば、リチウムイオン電池の電極に膜を形成することができる。

[0060] 別の形態において、本工程において反応器の温度は、摂氏130度以上摂氏350度以下であることが好ましく、摂氏150度以上摂氏350度以下であることがより好ましく、摂氏170度以上摂氏350度以下であることがさらに好ましく、摂氏200度以上摂氏350度以下であることが特に好ましい。反応器の温度が相対的に高温であることによって、高い成長速度のもと、膜を形成することができる。

[0061] 本実施形態における膜の成長速度は、1サイクルあたり0.05 Å以上0.7 Å以下であることが好ましく、0.08 Å以上0.6 Å以下であることがより好ましく、0.1 Å以上0.5 Å以下であることがさらに好ましい。膜の成長速度が速いほど、効率よく膜を形成することができる。

[0062] (膜に含まれる化合物)

上述される膜の製造方法によって製造された膜は、金属酸フッ化物を含む。ここで金属酸フッ化物に含まれるものは、Li、酸素及びフッ素である。

[0063] 上述される膜の製造方法によって製造された膜は、 $\text{Li}_x\text{O}_y\text{F}_z$ で表される化合物を含む。ここで、化合物は $2.6 \leq x \leq 4.3$ 、 $1.8 \leq y \leq 2.3$ 、かつ $4.3 \leq z \leq 6.6$ が充足される。化合物の組成は、市販の元素分析装置による分析結果とその分析結果を用いた化学量計算によって算出され得る。なお、膜に含まれる化合物は、実質的に $\text{Li}_x\text{O}_y\text{F}_z$ (99質量%以上の $\text{Li}_x\text{O}_y\text{F}_z$)であっても、不純物 (例えば、 LiOF 及び/又は LiCF) を含んでいてもよい。

[0064] 上述される膜の製造方法によって製造された膜における反射係数は、1.1以上1.5以下である。反射係数は、市販の分光エリプソメーター（つまり、偏向解析器）によって測定され得る。

[0065] <膜>

本実施形態における膜は、 $\text{Li}_x\text{O}_y\text{F}_z$ で表される化合物を含み、ここで、 $2.6 \leq x \leq 4.3$ 、 $1.8 \leq y \leq 2.3$ 、かつ $4.3 \leq z \leq 6.6$ が充足される。化合物の組成は、市販の元素分析装置による分析解析とその分析結果を用いた化学量計算によって算出され得る。ここで、膜に含まれる化合物 $\text{Li}_x\text{O}_y\text{F}_z$ は、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。

また本実施形態における膜における反射係数は、1.1以上1.5以下である。反射係数は、市販の分光エリプソメーターによって測定され得る。反射係数が相対的に低いことで、膜の用途が多様になり得る。

膜の厚さは、0.1 nm以上100 nm以下であることが好ましく、1 nm以上50 nm以下であることがさらに好ましい。

[0066] <用途>

本実施形態に係る化学蒸着用材料及び膜は、例えば、リチウム金属、リチウム電池のカソードおよびアノードをコーティングする様々な用途のための、酸化リチウム、オキシフッ化リチウム、またはアルカリ含有混合金属オキシフッ化物フィルムの製造に有用であり得る。酸化剤に対するオキシフッ化リチウム膜の改善された耐性は、電池充電効率を低下させる漸進的な劣化に対する固体電解質中間相の改善された耐性を付与することができる。

実施例

[0067] 本明細書の開示の適用を例示するために、以下の実施例が記載されるが、本明細書に記載されるプロセスの利点のすべてが、本発明の特定の実施形態または実施形態のグループに包含され得るわけではないことを十分に理解されたい。特定の実施形態および実施例が以下に開示されるが、本発明は明白

な修正を含む、本発明の具体的に開示された実施形態および／または使用を超えて拡張することが、当業者によって理解されるのであろう。したがって、開示される本発明の範囲は、以下に記載される特定の実施形態によって限定されるべきではないことが理解されるべきである。

[0068] (化学蒸着用材料の合成)

100 mL滴下漏斗の取り付けられた500 mL丸底フラスコを準備した。この丸底フラスコに蒸留装置を取り付けた。蒸留装置には、250 mL丸底フラスコが取り付けられている。この滴下漏斗に2.6 Mのn-ブチルリチウム（関東化学株式会社製）が溶けたn-ヘキサン（関東化学株式会社製のn-ヘキサン）を58 mL加えた。そして、150 mmolの $\text{HOCH}(\text{CF}_3)_2$ （東京化成工業株式会社製）の溶けたn-ヘキサン200 mLを500 mL丸底フラスコへ加えた。次に、滴下漏斗をマイナス20度まで冷却させながら、滴下漏斗中のn-ヘキサンを攪拌しながら、500 mL丸底フラスコへ滴下した。このようにして沈殿物を得た。得られた沈殿物からn-ヘキサンを取り除き、固体物を得た。得られた固体物をさらに真空（ $<0.01 \text{ kPa}$ ）まで減圧して、500 mL丸底フラスコを150度まで加熱させた。このようにして、目的の化学蒸着用材料を得た。

[0069] ^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz) の結果は下記である。この結果に基づいて、目的の化学蒸着用材料が $\text{Li}-\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ であることを確認した。なお、NMRの測定のためにBruker Ascend社製 400 MHz NMRを用いた。

^1H NMR (C_6D_6 , 400 MHz) : δ 3.988 (1H, d, $\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$) ; ^{13}C NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{D}_6\text{-DMSO}$ 101 MHz) : 68.827 (m, $\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$) , 123.1 (q, $1 \text{ JCF} = 288.6 \text{ Hz}$, $\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$) ; ^{19}F NMR (C_6D_6 , 376 MHz) : -78.415 (s, $\text{Li}-\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$) ; ^7Li NMR (C_6D_6 , 156 MHz) : 0.211 (s, $\text{Li}-\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$) .

[0070] (膜の形成)

(サンプル 1)

上記(化学蒸着用材料の合成)において合成された $\text{Li}-\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ を、容器(株式会社ジャパン・アドバンスト・ケミカルズから購入)へ導入した。そして、容器の中を摂氏78度に設定した。この時、圧力は10 Torrであった。また容器は、反応器へ容器の中のガスを供給できるように接続されている。

[0071] 次いで1体積%HF溶液によって洗浄されたSi基板(製造元:三菱マテリアル株式会社、商品名:p型シリコンウエハ)を反応器へ導入した。反応器の中の温度を摂氏200度、圧力を1 Torrに設定して、下記のような基板の周囲の雰囲気切替を400サイクル繰り返した。このようにして、膜を形成した。

(雰囲気切替)

(1) 4 sccmの $\text{Li}-\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ (2.5秒)

(2) 300 sccmの窒素ガス(30秒)

(3) 20 sccmの H_2O ガス(1秒)

(4) 300 sccmの窒素ガス(30秒)

(1)～(4)の一連の流れを1サイクルとした。

[0072] (サンプル 2)

(雰囲気切替)における(1)の工程を5秒としたことを除き、サンプル1と同様の方法で膜を形成した。

[0073] (サンプル 3)

(雰囲気切替)における(1)の工程を10秒としたことを除き、サンプル1と同様の方法で膜を形成した。

[0074] (サンプル 4)

(雰囲気切替)における(1)の工程を15秒としたことを除き、サンプル1と同様の方法で膜を形成した。

[0075] (サンプル 5)

反応器の中の温度を摂氏 175 度としたことを除き、サンプル 1 と同様の方法で膜を形成した。

[0076] (サンプル 6)

下記を除き、サンプル 1 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 175 度に設定
- ・ (雰囲気切替) における (1) を 5 秒としたこと

[0077] (サンプル 7)

下記を除き、サンプル 1 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 175 度に設定
- ・ (雰囲気切替) における (1) を 10 秒としたこと

[0078] (サンプル 8)

下記を除き、サンプル 1 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 175 度に設定
- ・ (雰囲気切替) における (1) を 15 秒としたこと

[0079] (サンプル 9)

下記を除き、サンプル 1 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 150 度に設定
- ・ (雰囲気切替) における (1) を 15 秒としたこと
- ・ サイクル数を 600 とした

[0080] (サンプル 10)

上記(化学蒸着用材料の合成)において合成された $\text{Li-O-CH}(\text{CF}_3)_2$ を、第一の容器(株式会社ジャパン・アドバンスト・ケミカルズから購入)へ導入した。そして、第一の容器の中を摂氏 78 度に設定した。この時、圧力は 20 Torr であった。また、第二の容器(株式会社ジャパン・アドバンスト・ケミカルズから購入)には、TMPO (Aldrich 社製)を加えた。そして、第二の容器の中を摂氏 80 度に設定した。この時、圧力は 20 Torr であった。第一の容器及び第二の容器は、反応器へガスを供給できるように接続されている。

[0081] 次いで1体積%のHF溶液によって洗浄されたSi基板（製造元：三菱マテリアル、商品名：p型シリコンウエハ）を反応器へ導入した。反応器の中の温度を摂氏200度、圧力を1torrに設定して、下記のような基板の周囲の雰囲気切替を400サイクル繰り返した。このようにして、膜を形成した。

（雰囲気切替）

（1）1sccmのLi-O-CH(CF₃)₂（5秒）

（2）300sccmの窒素ガス（5秒）

（3）30sccmのTMPO（5秒）

（4）300sccmの窒素ガス（5秒）

（5）50sccmのオゾンガス（5秒）

（6）300sccmの窒素ガス（5秒）

（1）～（6）の一連の流れを1サイクルとした。

[0082]（サンプル11）

（雰囲気切替）における（1）の工程を20秒としたことを除き、サンプル10と同様の方法で膜を形成した。

[0083]（サンプル12）

反応器の中の温度を摂氏250度としたことを除き、サンプル10と同様の方法で膜を形成した。

[0084]（サンプル13）

下記を除き、サンプル10と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏250度に設定
- ・ （雰囲気切替）における（1）の工程を10秒としたこと

[0085]（サンプル14）

下記を除き、サンプル10と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏250度に設定
- ・ （雰囲気切替）における（1）の工程を15秒としたこと

[0086]（サンプル15）

下記を除き、サンプル 10 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 250 度に設定
- ・ (雰囲気切替) における (1) の工程を 20 秒としたこと

[0087] (サンプル 16)

下記を除き、サンプル 10 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 250 度に設定
- ・ (雰囲気切替) における (1) の工程を 25 秒としたこと

[0088] (サンプル 17)

反応器の中の温度を摂氏 275 度としたことを除き、サンプル 10 と同様の方法で膜を形成した。

[0089] (サンプル 18)

下記を除き、サンプル 10 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 275 度に設定
- ・ (雰囲気切替) における (1) の工程を 10 秒としたこと

[0090] (サンプル 19)

下記を除き、サンプル 10 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 275 度に設定
- ・ (雰囲気切替) における (1) の工程を 15 秒としたこと

[0091] (サンプル 20)

下記を除き、サンプル 10 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 275 度に設定
- ・ (雰囲気切替) における (1) の工程を 20 秒としたこと

[0092] (サンプル 21)

下記を除き、サンプル 10 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 275 度に設定
- ・ (雰囲気切替) における (1) の工程を 25 秒としたこと

[0093] (サンプル 22)

反応器の中の温度を摂氏 300 度としたことを除き、サンプル 10 と同様

の方法で膜を形成した。

[0094] (サンプル 2 3)

下記を除き、サンプル 1 0 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 3 0 0 度に設定
- ・ (雰囲気気の切替) における (1) の工程を 1 0 秒としたこと

[0095] (サンプル 2 4)

下記を除き、サンプル 1 0 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 3 0 0 度に設定
- ・ (雰囲気気の切替) における (1) の工程を 1 5 秒としたこと

[0096] (サンプル 2 5)

下記を除き、サンプル 1 0 と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏 3 0 0 度に設定
- ・ (雰囲気気の切替) における (1) の工程を 2 0 秒としたこと

[0097] (サンプル 2 6)

上記 (化学蒸着用材料の合成) において合成された $\text{Li}-\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ を、容器 (株式会社ジャパン・アドバンスト・ケミカルズから購入) へ導入した。そして、容器の中を摂氏 7 8 度に設定した。この時、圧力は 2 0 T o r r であった。また容器は、反応器へガスを供給できるように接続されている。

[0098] 次いで 1 体積%の H F 溶液によって洗浄された S i 基板 (製造元: 三菱マテリアル株式会社、商品名: p 型シリコンウエハ) を反応器へ導入した。反応器の中の温度を摂氏 2 0 0 度、圧力を 1 t o r r に設定して、下記のような基板の周囲の雰囲気気の切替を 4 0 0 サイクル繰り返した。このようにして、膜を形成した。

(雰囲気気の切替)

- (1) 1 s c c m の $\text{Li}-\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ (5 秒)
- (2) 3 0 0 s c c m の窒素ガス (5 秒)
- (3) 5 0 s c c m のオゾンガス (5 秒)

(4) 300 s c c mの窒素ガス (5秒)

(1) ~ (4) の一連の流れを1サイクルとした。

[0099] (サンプル27)

(雰囲気の切替)における(1)の工程を20秒としたことを除き、サンプル26と同様の方法で膜を形成した。

[0100] (サンプル28)

反応器の中の温度を摂氏250度としたことを除き、サンプル26と同様の方法で膜を形成した。

[0101] (サンプル29)

下記を除き、サンプル26と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏250度に設定
- ・ (雰囲気の切替)における(1)を20秒としたこと

[0102] (サンプル30)

反応器の中の温度を摂氏275度としたことを除き、サンプル26と同様の方法で膜を形成した。

[0103] (サンプル31)

下記を除き、サンプル26と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏275度に設定
- ・ (雰囲気の切替)における(1)を20秒としたこと

[0104] (サンプル32)

反応器の中の温度を摂氏300度としたことを除き、サンプル26と同様の方法で膜を形成した。

[0105] (サンプル33)

下記を除き、サンプル26と同様の方法で膜を形成した。

- ・ 反応器の中の温度を摂氏300度に設定
- ・ (雰囲気の切替)における(1)の工程を20秒としたこと

[0106] (膜の解析)

偏向解析器 (S e m i l a b社製、製品名: S E - 2 0 0 0) を用いて、

サンプル 1 からサンプル 3 3 の膜を解析した。各サンプルの解析結果（膜の成長速度（Å（オングストローム）/サイクル）及び反射係数）は、表 1 から表 3 にまとめられている。なお、表において「-」で示される箇所は、その成分を用いなかったことを示す。また、表に記載されている $\text{Li}-\text{HFIP}$ とは、「 $\text{Li}-\text{O}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 」を意味する。

[0107]

[表1]

	サンプル								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
実験条件	200	200	200	200	175	175	175	175	150
共反応剤の種類	H2O								
化学蒸着用材料を含む ガスを流した時間 (秒)									
	2.5	5	10	15	2.5	5	10	15	15
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
解析結果	成長速度 (オンダストローム/サイクル)	0.28	0.3	0.31	0.32	0.159	0.178	0.177	0.118
	反射係数	1.41	1.42	1.42	1.42	1.4	1.42	1.42	1.43

[0108]

[表2]

	サンプル	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
実験条件	反応器の温度 (摂氏度)	200	200	250	250	250	250	250	275	275	275	275	275	300	300	300	300
反応剤の種類																	
化学蒸着用材料を含む ガスを流した時間 (秒)	Li-HFIP (4sccm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Li-HFIP (1sccm)	5	20	5	10	15	20	25	5	10	15	20	25	5	10	15	20
	成長速度 (オングストローム/サイクル)	0.12	0.09	0.22	0.28	0.46	0.42	0.4	0.36	0.46	0.49	0.51	0.51	0.61	0.57	0.46	0.44
解析結果	反射係数	1.37	1.28	1.33	1.36	1.33	1.33	1.36	1.33	1.33	1.33	1.36	1.36	1.39	1.39	1.39	1.39

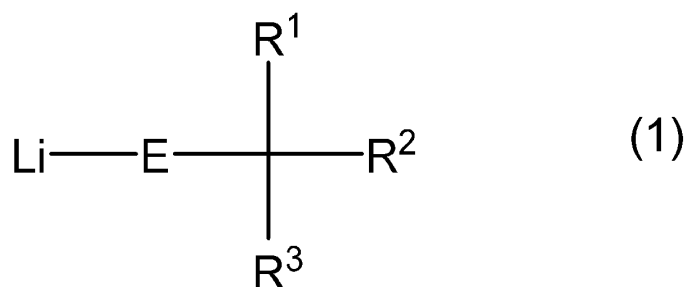
[0109] [表3]

	サンプル										31	32	33
実験条件	反応器の温度 (摂氏度)										275	300	300
共反応剤の種類	O3												
化学蒸着用材料を含む ガスを流した時間 (秒)	Li-HFIP (4sccm)										-	-	-
	Li-HFIP (1sccm)										5	20	20
	成長速度 (オンゲストローム/サイクル)										0.11	0.07	0.12
解析結果	反射係数										1.35	1.21	1.26

請求の範囲

[請求項1] 以下の式（1）で表される化学蒸着用材料。

[化1]



（ここで、Eは、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又はテルル原子である。

R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1から7の直鎖、分岐若しくは環状の有機基であって、

R¹、R²及びR³の少なくとも一つはフッ素原子を含む。

但し、R¹、R²及びR³のすべてが水素原子であることを除く。）

[請求項2] 請求項1に記載の化学蒸着用材料であって、

R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1から5のフッ素化アルキル基、炭素数2から5のアルケニル基、炭素数2から5のフッ素化アルケニル基若しくは炭素数2から5のフッ素化アルコキシアルキル基である、化学蒸着用材料。

[請求項3] 請求項2に記載の化学蒸着用材料であって、

R¹、R²及びR³の少なくとも一つは、-CF₃、-CF₂CF₃、-CF₂CF₂CF₃、-(CH₂CH=CH₂)又は-(CH₂OCH₂CF₃)である、化学蒸着用材料。

[請求項4] 請求項3に記載の化学蒸着用材料であって、

R¹は、-CF₃である、化学蒸着用材料。

[請求項5] 請求項4に記載の化学蒸着用材料であって、

R²及びR³の少なくとも一つは、水素原子である、化学蒸着用材料

。

- [請求項6] 請求項1に記載の化学蒸着用材料であって、
Eは酸素原子である、化学蒸着用材料。
- [請求項7] 請求項1から6のいずれか1項に記載の化学蒸着用材料を基板上に蒸着して膜を形成する形成工程、を備える膜の製造方法。
- [請求項8] 請求項7に記載の膜の製造方法であって、
前記形成工程を、 O_2 、 O_3 、 H_2O 、 H_2O_2 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 PH_3 及びTMP Oからなる群から選択される少なくとも一つの共反応剤の存在下で行う、膜の製造方法。
- [請求項9] 請求項8に記載の膜の製造方法であって、
前記形成工程における反応器の温度は、摂氏130度以上摂氏350度以下である、膜の製造方法。
- [請求項10] 請求項7に記載の膜の製造方法であって、
前記膜は、 $Li_xO_yF_z$ で表される化合物を含み、
ここで、
2. $6 \leq x \leq 4.3$ 、
1. $8 \leq y \leq 2.3$ 、かつ
4. $3 \leq z \leq 6.6$ が充足される、膜の製造方法。
- [請求項11] 請求項10に記載の膜の製造方法であって、
前記膜の反射係数は、1.1以上1.5以下である、膜の製造方法。
- [請求項12] 膜であって、
 $Li_xO_yF_z$ で表される化合物を含み、
ここで、
2. $6 \leq x \leq 4.3$ 、
1. $8 \leq y \leq 2.3$ 、かつ
4. $3 \leq z \leq 6.6$ が充足される、膜。
- [請求項13] 請求項12に記載の膜であって、
前記膜の反射係数は、1.1以上1.5以下である、膜。