

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 6 月 5 日 (05.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/046249 A1

- (51) 国際特許分類: **C23C 14/24, C04B 35/00**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12541
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 29 日 (29.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-367344 2001 年 11 月 30 日 (30.11.2001) JP
特願 2001-367345 2001 年 11 月 30 日 (30.11.2001) JP
特願 2001-367346 2001 年 11 月 30 日 (30.11.2001) JP
特願 2001-367347 2001 年 11 月 30 日 (30.11.2001) JP
特願 2002-335649 2002 年 11 月 19 日 (19.11.2002) JP
特願 2002-335650 2002 年 11 月 19 日 (19.11.2002) JP
特願 2002-335651 2002 年 11 月 19 日 (19.11.2002) JP
特願 2002-335652 2002 年 11 月 19 日 (19.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8117 東京都千代田区大手町一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桜井 英章 (SAKURAI, Hideaki) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山 1002 番地 14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 豊口 銀二郎 (TOYOGUCHI, Ginjiro) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山 1002 番地 14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 黒光 祥郎 (KUROMITSU, Yoshirou) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山 1002 番地 14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目 2 3 番 3 号 ORビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: MgO VAPOR DEPOSITION MATERIAL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: MgO 蒸着材およびその製造方法

(57) Abstract: A MgO vapor deposition material, wherein it is a polycrystalline material having a MgO purity of 99.0 % or higher, a relative density of 90.0 % or more, a sulfur content of 0.01 to 50 ppm, a chlorine content of 0.01 to 50 ppm, a nitrogen content of 0.01 to 200 ppm, a phosphorus content of 0.01 to 30 ppm. The vapor deposition material allows the achievement of the vapor deposition almost free from the occurrence of splash phenomenon by the electron beam deposition method and also the preparation of a MgO film having improved film characteristics.

(57) 要約:

MgO 純度が 99.0 % 以上かつ相対密度が 90.0 % 以上で、硫黄 S 含有量が 0.01 ~ 50 ppm、塩素 Cl 含有量が 0.01 ~ 50 ppm、窒素 N 含有量が 0.01 ~ 200 ppm、リン P 含有量が 0.01 ~ 30 ppm の多結晶とした。これにより、電子ビーム蒸着法にて蒸着しても、スプラッシュが殆ど発生せずかつ成膜される MgO 膜の膜特性の向上を図る。



WO 03/046249 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

MgO蒸着材およびその製造方法

技術分野

本発明は、MgO蒸着材及びその製造方法に係り、特に、AC型のプラズマディスプレイパネルのMgO膜の成膜等に用いて好適な技術に関する。

背景技術

従来、MgOは耐熱性に優れるため、主に坩堝や耐火煉瓦などの耐熱材料として使用され、その機械的強度を上げるために焼結助剤を添加すること等が試みられている。このような技術は、例えば、特許文献1～3等に記載されるものが知られている。

以下に、文献を列挙する。

特許文献1：特開平07-133149号公報

特許文献2：特許2961389号公報

特許文献3：特公平07-102988号公報

特許文献4：特開平11-213875号公報

特許文献5：特開平05-311412号公報

特許文献6：特開平10-291854号公報

特許文献7：特開平10-297955号公報

特許文献8：特開平10-297956号公報

特許文献9：特開平11-29857号公報

特許文献10：特開平11-29355号公報

特許文献11：特開2000-63171号公報

特許文献12：特開平09-235667号公報

非特許文献1：IEICE Trans. Electron., vol. E82-C, No. 10, p. 1804-1807, (1999)

近年、液晶 (Liquid Crystal Display : LCD) をはじめとして、各種の平面ディスプレイ (Flat Panel Display) の研究開発と実用化はめざましく、その生産も急増している。カラープラズマディスプレイパネル (Plasma Display Panel : PDP) についても、その開発と実用化の動きが最近活発になっている。PDP は大型化し易く、ハイビジョン用の大画面壁掛けテレビの最短距離にあり、既に対角 60 インチクラスの PDP の試作・製造が進められており、PDP の中では、電極構造の点において、金属電極がガラス誘電体材料で覆われる AC 型が主流となっている。

この AC 型 PDP では、イオン衝撃のスパッタリングによりガラス誘電体層の表面が変化して放電開始電圧が上昇しないよう、ガラス誘電体層表面に高い昇華熱を持つ保護膜をコーティングする。この保護膜は直接放電用のガスと接しているために、耐スパッタリング性以外に、複数の重要な役割を担っている。即ち、保護膜に求められる特性は、放電時の耐スパッタリング性、高い 2 次電子放出能 (低い放電電圧を与える)、絶縁性、および、光透過性などがある。これらの条件を満たす材料として、一般に MgO を蒸着材料とし、電子ビーム蒸着法またはイオンプレーティング法により成膜された MgO 膜が使用されている。この MgO 保護膜は、前述のように誘電体層の表面を放電時のスパッタリングから守ることで PDP の長寿命化に重要な働きをしており、保護膜の膜密度が高いほど耐スパッタ性は向上することが知られている (非特許文献 1)。

さらに、この保護膜材料 (蒸着材料) としては MgO 単結晶体および MgO 多結晶体が知られている。このような技術は、例えば、特許文献 6 ~ 11 等に記載されるものがある。

また、特許文献 4 に記載される技術では、硫黄等の陰性元素成分を低減することで、保護膜の二次電子放出効率が改善され、発光セルの放電開始遅れ、書き込み動作不良といった表示性能の問題点を改善できるとしている。

ここで、硫黄等の陰性元素成分の除去方法としては結晶成長後 (ペレット作製後)、保護膜形成前に 1.33×10^{-1} Pa 程度 (10^{-3} torr) 以下の高真空ま

たは酸素を含む雰囲気中で1400℃以上の熱処理を施す必要があることが提示されているが、90%以上の相対密度の電融法で得られた多結晶および単結晶の場合では上記方法では硫黄の除去効率が低かった。

上記MgO多結晶体は一般に海水法や気相法で得られた任意の純度、不純物組成のMgO粉末を造粒、成型、焼成することで製造される。一方単結晶MgOは一般に、純度が98%以上のMgOクリンカや軽焼MgO（1000℃以下で焼結されたもの）を電弧炉（アーク炉）で溶融することにより、すなわち、電融によりインゴットとした後、このインゴットから単結晶部分を取り出して破砕することにより製造される。これらを製造するための原料として用いられるMgO粉末やMgOクリンカー、軽焼MgOには、その製造原理上およびMgO固有の反応性の高さゆえ、一般に不純物として硫黄S成分、塩素Cl成分、窒素N成分、リンP成分などが含まれる。

電子ビーム蒸着法や、イオンプレーティング法などでの成膜時に、MgO蒸着材から放出される不純物としての硫黄S量、塩素Cl量、窒素N量、リンP量が、蒸着材の飛散（スプラッシュ）発生の程度に悪影響を及ぼすことが判明した。すなわち、不純物としての硫黄S量、塩素Cl量、窒素N量、リンP量の増大に従ってスプラッシュ発生の度合いは増大し、スプラッシュ程度が多いと成膜に使用できる蒸着材量の使用効率が低下し、結果的に材料コストが増大してしまうという問題があった。

さらに不純物としての硫黄S量、塩素Cl量、窒素N量、リンP量が多いと、得られた膜の結晶配向性および微細組織の制御が難しくなり、さらにMgO膜成分の基板上への緻密な堆積を阻害するため、結果的に膜密度が低下するという問題があった。このMgOの膜密度が低下した場合、屈折率の低下、耐スパッタ性の低下、放電特性、絶縁性の悪化、等の問題点が発生する可能性があった。

なお、ここで、スパッタリング法に用いられるターゲット材としては上記特許文献12に記載される技術が知られている。

スパッタリング法に用いられるターゲット材を作成する場合には、このターゲット材をできるだけ高密度に作ることが必要とされる。これに対して電子ビーム蒸着法に用いられる蒸着材を作成する場合には、蒸着材として必要とされる密度の範囲は、この蒸着材からの脱ガス測定および成膜の評価結果から、それほど精密に作製する必要がなく、蒸着材の密度の許容範囲が比較的広いことを本願発明者らは確認している。

また、ターゲット材と蒸着材とは微細組織的には大きな相違点はないけれども、マクロ的には大きな相違点がある。

すなわち、スパッタリング法では、ターゲット材が円板や角板などの比較的大きな板状に形成されるのに対し、電子ビーム蒸着材では、蒸着材が小さなペレット状に形成される。アルゴン等の陽イオンがターゲット材である成膜材料を原子レベルで叩き出して基板に堆積させるスパッタリング法において、ターゲット材を基板などの被成膜物に比べ比較的大きな板状に形成するのは、ターゲット材から得られる膜の厚さの分布を均一にするためである。

これに対し、電子ビームにて加熱し気相状態にすることにより基板に堆積させる電子ビーム法において、蒸着材を小さなペレット状に形成するのは、蒸着材を電子ビーム蒸着装置の坩堝に順次供給するためである。また、電子ビーム蒸着法では、スプラッシュといわれる電子ビーム蒸着法に特有の現象や成膜速度上の観点から蒸着時の最適なサイズ範囲が存在する。

このようにスパッタリング法と電子ビーム蒸着法の成膜メカニズムが異なるため、成膜条件も全く異なり、得られる膜質も異なったものとなる。すなわち、スパッタリング法ではターゲット材がスパッタリングされ易いか否か（耐スパッタ性）によって得られた膜の組成が異なるのに対し、電子ビーム蒸着法では、蒸着材が気相状態になりやすいか否か（蒸気圧）によって膜の組成が異なる。この結果、全く同じ組成のターゲット材と蒸着材から得られる膜の組成は異なり、また、膜中に取り込まれる不純物量も同様に異なる。

さらに、ターゲット材では、通常、焼結等により板状に成形した後に、その表

面粗さを平面研削盤等を用いて約 $1\ \mu\text{m}$ 以下になるように研削する必要がある。これは、ターゲット材にとがった部分が存在すると、その部分に電子が集まりやすくなり、アルゴンイオンの衝突が集中してアーキングと呼ばれる現象が発生し、得られる膜質が不均一になるため、ターゲット材の尖った部分を除去するためである。これに対して、蒸着材では、その表面粗さをできるだけ大きくすることにより成膜速度を大きくすることができる。このメカニズムは不明であるけれども、蒸着材の蒸発面積が増えることが大きな要因であると考えられる。

従って、ターゲット材と蒸着材とは似て非なるものであり、それぞれの組成・形状等の条件が類似するからといって、互いの分野にそれぞれの技術を適応しているとはいえないものである。

発明の開示

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、以下の目的を達成しようとするものである。

1. 蒸着材におけるスプラッシュの低減を図ること。
2. 蒸着材におけるガス化成分の適性化をおこなうこと。
3. 蒸着材における硫黄 S 量の適性化をおこなうこと。
4. 蒸着材における塩素 Cl 量の適性化をおこなうこと。
5. 蒸着材における窒素 N 量の適性化をおこなうこと。
6. 蒸着材におけるリン P 量の適性化をおこなうこと。
7. MgO の膜密度の低下防止を図ること。
8. 光透過性の低下、耐スパッタ性の低下、放電特性、絶縁性の悪化等の防止を図ること。

本発明の MgO 蒸着材においては、MgO 純度が 99.0 % 以上かつ相対密度が 90.0 % 以上で、硫黄 S 含有量平均値が 0.01 ~ 50 ppm の多結晶ペレ

ットとされることにより上記課題を解決した。

本発明はまた、前記多結晶ペレットが硫黄 S 含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも硫黄 S 含有量が高い粒界部分とを有することが好ましい。

本発明はまた、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける硫黄 S の含有量の比が 5 より大きいことも可能である。

本発明の MgO 蒸着材においては、MgO 純度が 99.0% 以上かつ相対密度が 90.0% 以上で、塩素 Cl 含有量平均値が 0.01~50 ppm の多結晶ペレットとされることにより上記課題を解決した。

本発明はまた、前記多結晶ペレットが塩素 Cl 含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも塩素 Cl 含有量が高い粒界部分とを有することが好ましい。

本発明はまた、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける塩素 Cl の含有量の比が 5 より大きいことも可能である。

本発明の MgO 蒸着材においては、MgO 純度が 99.0% 以上かつ相対密度が 90.0% 以上で、窒素 N 含有量平均値が 0.01~200 ppm の多結晶ペレットとされることにより上記課題を解決した。

本発明はまた、前記多結晶ペレットが窒素 N 含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも窒素 N 含有量が高い粒界部分とを有することが好ましい。

本発明はまた、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける窒素 N の含有量の比が 5 より大きいことも可能である。

本発明の MgO 蒸着材においては、MgO 純度が 99.0% 以上かつ相対密度が 90.0% 以上で、リン P 含有量平均値が 0.01~30 ppm の多結晶ペレットとされることにより上記課題を解決した。

本発明はまた、前記多結晶ペレットがリン P 含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりもリン P 含有量が高い粒界部分とを有することが好ましい。

本発明はまた、前記粒状部分と前記粒界部分とにおけるリン P の含有量の比が 5 より大きいことも可能である。

本発明の MgO 蒸着材の製造方法において、硫黄 S 含有量が 0.01~50 ppm の MgO 粉末を原料として焼結法により多結晶ペレットとすることにより上

記課題を解決した。

本発明では、前記多結晶ペレットには硫黄S含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも硫黄S含有量が高い粒界部分とを形成することが望ましい。

本発明の前記粒状部分と前記粒界部分とにおける硫黄Sの含有量の比を5より大きくすることができる。

本発明のMgO蒸着材においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、塩素Cl含有量平均値が0.01~50ppmの多結晶ペレットとされることにより上記課題を解決した。

本発明はまた、前記多結晶ペレットが塩素Cl含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも塩素Cl含有量が高い粒界部分とを有することが好ましい。

本発明はまた、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける塩素Clの含有量の比が5より大きいことも可能である。

本発明のMgO蒸着材の製造方法において、窒素N含有量が0.01~200ppmのMgO粉末を原料として焼結法により多結晶ペレットとすることにより上記課題を解決した。

本発明では、前記多結晶ペレットには窒素N含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも窒素N含有量が高い粒界部分とを形成することが望ましい。

本発明の前記粒状部分と前記粒界部分とにおける窒素Nの含有量の比を5より大きくすることができる。

本発明のMgO蒸着材の製造方法において、リンP含有量が0.01~30ppmのMgO粉末を原料として焼結法により多結晶ペレットとすることにより上記課題を解決した。

本発明では、前記多結晶ペレットにはリンP含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりもリンP含有量が高い粒界部分とを形成することが望ましい。

本発明の前記粒状部分と前記粒界部分とにおけるリンPの含有量の比を5より大きくすることができる。

本発明のMgO蒸着材においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、硫黄S含有量が0.01~50ppmとしたことにより、

このようなMgO蒸着材料を用いて、電子ビーム蒸着法またはイオンプレーティング法によりAC型PDP等のMgO保護膜を成膜した際には、スプラッシュの発生程度が低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。これは、上記のように設定することにより、ガス化成分が低減してスプラッシュが低減するためと考えられる。

ここで、膜特性としては、MgOの膜密度、膜厚分布、屈折率、耐スパッタ性、放電特性（放電電圧、放電応答性等）、絶縁性等がある。

ここで、硫黄S含有量が0.01ppmより小さく設定された場合には、蒸着材の強度が不十分であるため好ましくなく、硫黄S含有量が50ppmより大きく設定された場合には、電子ビーム蒸着法や、イオンプレーティング法などでの成膜時に、蒸着材のスプラッシュ発生程度が増大し、その結果、成膜に使用できる蒸着材量の使用効率が低下し、結果的に材料コストが増大してしまうとともに、得られた膜の結晶配向性および微細組織の制御が難しくなり、さらにMgO膜成分の基板上への緻密な堆積を阻害するため、結果的に膜密度が低下するため好ましくない。

本発明のMgO蒸着材においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、塩素Cl含有量が0.01～50ppmとしたことにより、このようなMgO蒸着材料を用いて、電子ビーム蒸着法またはイオンプレーティング法によりAC型PDP等のMgO保護膜を成膜した際には、スプラッシュの発生程度が低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。これは、上記のように設定することにより、ガス化成分が低減してスプラッシュが低減するためと考えられる。

ここで、塩素Cl含有量が0.01ppmより小さく設定された場合には、蒸着材の強度が不十分であるため好ましくなく、塩素Cl含有量が50ppmより大きく設定された場合には、電子ビーム蒸着法や、イオンプレーティング法などでの成膜時に、蒸着材のスプラッシュ発生程度が増大し、その結果、成膜に使用

できる蒸着材量の使用効率が低下し、結果的に材料コストが増大してしまうとともに、得られた膜の結晶配向性および微細組織の制御が難しくなり、さらにMgO膜成分の基板上への緻密な堆積を阻害するため、結果的に膜密度が低下するため好ましくない。

本発明のMgO蒸着材においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、窒素N含有量が0.01~200ppmとしたことにより、このようなMgO蒸着材料を用いて、電子ビーム蒸着法またはイオンプレーティング法によりAC型PDP等のMgO保護膜を成膜した際には、スプラッシュの発生程度が低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。これは、上記のように設定することにより、ガス化成分が低減してスプラッシュが低減するためと考えられる。

ここで、窒素N含有量が0.01ppmより小さく設定された場合には、蒸着材の強度が不十分であるため好ましくなく、窒素N含有量が200ppmより大きく設定された場合には、電子ビーム蒸着法や、イオンプレーティング法などでの成膜時に、蒸着材のスプラッシュ発生程度が増大し、その結果、成膜に使用できる蒸着材量の使用効率が低下し、結果的に材料コストが増大してしまうとともに、得られた膜の結晶配向性および微細組織の制御が難しくなり、さらにMgO膜成分の基板上への緻密な堆積を阻害するため、結果的に膜密度が低下するため好ましくない。

本発明のMgO蒸着材においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、リンP含有量が0.01~30ppmとしたことにより、このようなMgO蒸着材料を用いて、電子ビーム蒸着法またはイオンプレーティング法によりAC型PDP等のMgO保護膜を成膜した際には、スプラッシュの発生程度が低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。これは、上記のように設定することにより、ガス化成分が低減してスプラッシュが低減するためと考えられる。

ここで、リンP含有量が0.01ppmより小さく設定された場合には、蒸着材の強度が不十分であるため好ましくなく、リンP含有量が30ppmより大きく設定された場合には、電子ビーム蒸着法や、イオンプレーティング法などでの成膜時に、蒸着材のスプラッシュ発生程度が増大し、その結果、成膜に使用できる蒸着材量の使用効率が低下し、結果的に材料コストが増大してしまうとともに、得られた膜の結晶配向性および微細組織の制御が難しくなり、さらにMgO膜成分の基板上への緻密な堆積を阻害するため、結果的に膜密度が低下するため好ましくない。

本発明のMgO蒸着材においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、硫黄S含有量平均値が0.01~50ppmの多結晶ペレットとされることにより、単結晶ペレットに比べてスプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。これは、本願発明者が得た次のような知見によるものである。

単結晶MgOからのスプラッシュ粒はりん片状であり、これは結晶面でのへき開が起こったためと推定される。一方、多結晶MgOでは形状は不規則で、これは結晶粒界での破断が進行したためと推定される。さらに、多結晶では単結晶に比べ脆性が高いため、いったん材料にマイクロクラックが発生してもただちにスプラッシュとなるには至らない。つまり、単結晶MgOに比べて多結晶MgOペレットにおいては、ペレットそのものが分割される頻度の低減を図ることができるからであると考えられる。

本発明のMgO蒸着材においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、塩素Cl含有量平均値が0.01~50ppmの多結晶ペレットとされることにより、単結晶ペレットに比べてスプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。これは、本願発明者が得た上記のような知見によるものである。

本発明のMgO蒸着材においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、窒素N含有量平均値が0.01~200ppmの多結晶ペレットとされることにより、単結晶ペレットに比べてスプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。これは、本願発明者が得た上記のような知見によるものである。

本発明のMgO蒸着材においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、リンP含有量平均値が0.01~30ppmの多結晶ペレットとされることにより、単結晶ペレットに比べてスプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。これは、本願発明者が得た上記のような知見によるものである。

本発明はまた、前記多結晶体が硫黄S含有量が低い粒状部分（結晶粒部分）と、該粒状部分よりも硫黄S含有量が高い粒界部分とを有することにより、スプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。これは、本願発明者が得た次のような知見によるものである。

後述する実施例等の各種分析結果より、単結晶ペレットではガス化成分である硫黄Sが内部にほぼ均一に存在している。そしてこれに対し、多結晶ペレットではガス化成分である硫黄Sが粒状部分表面（粒界部分）およびペレット表面に偏在することを突き止めた。

つまり、材料内部において、加熱した際にガス化して体積膨張を起こす原因となるガス化成分の1つとしての硫黄Sが偏在した場合には、このガス化成分がイオンビーム蒸着時の加熱によって体積膨張し、この体積膨張がペレットにマイクロクラックを発生させ、このマイクロクラックがスプラッシュの引き金となると考えられるからである。

本発明はまた、前記多結晶体が塩素Cl含有量が低い粒状部分（結晶粒部分）と、該粒状部分よりも塩素Cl含有量が高い粒界部分とを有することにより、スプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。

これは、本願発明者が得た次のような知見によるものである。

後述する実施例等の各種分析結果より、単結晶ペレットではガス化成分である塩素CⅠが内部にほぼ均一に存在している。そしてこれに対し、多結晶ペレットではガス化成分である塩素CⅠが粒状部分表面（粒界部分）およびペレット表面に偏在することを突き止めた。

つまり、材料内部において、加熱した際にガス化して体積膨張を起こす原因となるガス化成分の1つとしての塩素CⅠが偏在した場合には、このガス化成分がイオンビーム蒸着時の加熱によって体積膨張し、この体積膨張がペレットにマイクロクラックを発生させ、このマイクロクラックがスプラッシュの引き金となると考えられるからである。

本発明はまた、前記多結晶体が窒素N含有量が低い粒状部分（結晶粒部分）と、該粒状部分よりも窒素N含有量が高い粒界部分とを有することにより、スプラッシュの発生度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。これは、本願発明者が得た次のような知見によるものである。

後述する実施例等の各種分析結果より、単結晶ペレットではガス化成分である窒素Nが内部にほぼ均一に存在している。そしてこれに対し、多結晶ペレットではガス化成分である窒素Nが粒状部分表面（粒界部分）およびペレット表面に偏在することを突き止めた。

つまり、材料内部において、加熱した際にガス化して体積膨張を起こす原因となるガス化成分の1つとしての窒素Nが偏在した場合には、このガス化成分がイオンビーム蒸着時の加熱によって体積膨張し、この体積膨張がペレットにマイクロクラックを発生させ、このマイクロクラックがスプラッシュの引き金となると考えられるからである。

本発明はまた、前記多結晶体がリンP含有量が低い粒状部分（結晶粒部分）と、該粒状部分よりもリンP含有量が高い粒界部分とを有することにより、スプラッシュの発生度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。これは、本願発明者が得た次のような知見によるものである。

後述する実施例等の各種分析結果より、単結晶ペレットではガス化成分であるリンPが内部にほぼ均一に存在している。そしてこれに対し、多結晶ペレットではガス化成分であるリンPが粒状部分表面（粒界部分）およびペレット表面に偏在することを突き止めた。

つまり、材料内部において、加熱した際にガス化して体積膨張を起こす原因となるガス化成分の1つとしてのリンPが偏在した場合には、このガス化成分がイオンビーム蒸着時の加熱によって体積膨張し、この体積膨張がペレットにマイクロクラックを発生させ、このマイクロクラックがスプラッシュの引き金となると考えられるからである。

ただし多結晶では単結晶に比べ脆性が高いため、一旦材料にマイクロクラックが発生しても直ちにスプラッシュには至らない。またその場合にはガス化成分が抜けるパスが出来るためさらにスプラッシュは起こりにくくなると予想される。

このため多結晶は単結晶に比べ、スプラッシュ量が少なくなると考えられる。

本発明の前記粒状部分と前記粒界部分とにおける硫黄Sの含有量の比を5より大きくすることが、スプラッシュをさらに抑えるために効果的であることを見出し得た。

本発明の前記粒状部分と前記粒界部分とにおける塩素Clの含有量の比を5より大きくすることが、スプラッシュをさらに抑えるために効果的であることを見出し得た。

本発明の前記粒状部分と前記粒界部分とにおける窒素Nの含有量の比を5より大きくすることが、スプラッシュをさらに抑えるために効果的であることを見出し得た。

本発明の前記粒状部分と前記粒界部分とにおけるリンPの含有量の比を5より

大きくすることが、スプラッシュをさらに抑えるために効果的であることを見出し得た。

さらに、上記のように、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける硫黄Sの含有量の比は5より大きく設定されることが好ましい。

ここで、上記の両部分における硫黄Sの含有量の比を5より小さくした場合には、粒状部分におけるガス化成分である硫黄Sが多くなりすぎるため、粒状部分と粒界部分との硫黄S含有量の差が小さくなり、ガス化成分の偏在によるメリット、つまり、加熱時に粒界部分においてガス化成分が抜けるパスができて、スプラッシュが低減するというメリットが低減してしまうため好ましくない。また、ペレット全体の硫黄含有量が増大して、やはりスプラッシュ低減ができないため好ましくない。

さらに、上記のように、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける塩素C Iの含有量の比は5より大きく設定されることが好ましい。

ここで、上記の両部分における塩素C Iの含有量の比を5より小さくした場合には、粒状部分におけるガス化成分である塩素C Iが多くなりすぎるため、粒状部分と粒界部分との塩素C I含有量の差が小さくなり、ガス化成分の偏在によるメリット、つまり、加熱時に粒界部分においてガス化成分が抜けるパスができて、スプラッシュが低減するというメリットが低減してしまうため好ましくない。また、ペレット全体の塩素C I含有量が増大して、やはりスプラッシュ低減ができないため好ましくない。

さらに、上記のように、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける窒素Nの含有量の比は5より大きく設定されることが好ましい。

ここで、上記の両部分における窒素Nの含有量の比を5より小さくした場合には、粒状部分におけるガス化成分である窒素Nが多くなりすぎるため、粒状部分と粒界部分との窒素N含有量の差が小さくなり、ガス化成分の偏在によるメリット、つまり、加熱時に粒界部分においてガス化成分が抜けるパスができて、スプ

ラッシュが低減するというメリットが低減してしまうため好ましくない。また、ペレット全体の窒素 N 含有量が増大して、やはりスプラッシュ低減ができないため好ましくない。

さらに、上記のように、前記粒状部分と前記粒界部分におけるリン P の含有量の比は 5 より大きく設定されることが好ましい。

ここで、上記の両部分におけるリン P の含有量の比を 5 より小さくした場合に、粒状部分におけるガス化成分であるリン P が多くなりすぎるため、粒状部分と粒界部分とのリン P 含有量の差が小さくなり、ガス化成分の偏在によるメリット、つまり、加熱時に粒界部分においてガス化成分が抜けるパスができて、スプラッシュが低減するというメリットが低減してしまうため好ましくない。また、ペレット全体のリン P 含有量が増大して、やはりスプラッシュ低減ができないため好ましくない。

さらに、本発明において、前記 MgO の前記粒状部分における硫黄 S の含有量が 0.01 元素%未満とされ、また、前記粒界部分における硫黄 S の含有量が 0.03 元素%程度とされることができ。

ここで、上記粒状部分および粒界部分の値は、多結晶体断面の TEM-EDX (透過型電子顕微鏡形態観察) による組成分析により求めたものである。また、参考として、硫黄 S の存在形態は ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis または XPS ; X-ray Photoelectron Spectroscopy) により、試料最表面およびアルゴンイオンでスパッタエッチングした内部についておこなった。ここで、ESCA 分析は、サンプルに X 線を照射して、その際放射される電子エネルギーを測定するものである。

また、サンプル中に含まれる硫黄 S の平均含有量は、サンプルを高周波融解し、その際放出される SO₂ ガスの赤外線吸収量により測定した。

さらに、本発明において、前記 MgO の前記粒状部分における塩素 Cl の含有量が 0.002 元素%以下とされ、また、前記粒界部分における塩素 Cl の含有

量が0.01元素%程度とされることができる。

ここで、上記粒状部分および粒界部分の値は、多結晶体断面のTEM-EDXによる組成分析により求めたものである。また、参考として、塩素Clの存在形態はESCAにより、試料最表面およびアルゴンイオンでスパッタエッチングした内部についておこなった。

また、サンプル中に含まれる塩素Clの平均含有量は、サンプルを高周波融解し、その際放出される塩素ガスをトラップし、吸光光度計によりその水溶液の分光透過率を測定し、塩素量を測定した。

さらに、本発明において、前記MgOの前記粒状部分における窒素Nの含有量が0.02元素%以下とされ、また、前記粒界部分における窒素Nの含有量が0.14元素%程度とされることができる。

ここで、上記粒状部分および粒界部分の値は、多結晶体断面のTEM-EDXによる組成分析により求めたものである。また、参考として、窒素Nの存在形態はESCAにより、試料最表面およびアルゴンイオンでスパッタエッチングした内部についておこなった。

また、サンプル中に含まれる窒素Nの平均含有量は、サンプルを高周波融解し、その際放出されるNO₂ガスの熱伝導率により測定した。

さらに、本発明において、前記MgOの前記粒状部分におけるリンPの含有量が0.003元素%以下とされ、また、前記粒界部分におけるリンPの含有量が0.04元素%程度とされることができる。

ここで、上記粒状部分および粒界部分の値は、多結晶体断面のTEM-EDXによる組成分析により求めたものである。また、参考として、リンPの存在形態はESCAにより、試料最表面およびアルゴンイオンでスパッタエッチングした内部についておこなった。

また、サンプル中に含まれるリンPの平均含有量は、サンプルを高周波融解し、その際放出されるPO₂ガスの熱伝導率により測定した。

ここで、粒界部分の厚さは1～200nm程度とされることが好ましい。これにより、加熱時に、ガス化成分である硫黄S、塩素Cl、窒素N、リンPが体積膨張した際に、ガス化成分のがペレット外に速やかに抜けるパスが出来るためさらにスプラッシュを起こりにくくすることができる。

このとき、粒界部分の厚さは1nm程度より薄く設定された場合には、ガス化成分である硫黄S、塩素Cl、窒素N、リンP濃度の比較的高い粒界部分を充分形成することができないため加熱時にガス化成分を速やかに逃がすことができず、スプラッシュ程度が増えてしまうため好ましくない。また、粒界部分の厚さは200nm程度より厚く設定された場合には、ガス化成分である硫黄S、塩素Cl、窒素N、リンP含有量が多すぎるため、スプラッシュ程度が増えてしまい好ましくない。

さらに、本発明において、前記MgOの焼結体からなる多結晶ペレットの平均結晶粒径が1～500 μ mであって、焼結体ペレットの結晶粒内に平均内径10 μ m以下の丸みを帯びた気孔を有することができる。このMgO蒸着材では、多結晶MgOの焼結体ペレットが微細な結晶構造を有し、かつその結晶粒界に欠陥が生じるのを低減できるため、成膜されたMgO膜は優れた膜特性を有する。

また本発明は、さらに多結晶MgOの焼結体からなる多結晶ペレットに含まれる、Siが元素濃度で5000ppm以下であり、またAlの不純物が元素濃度で300ppm以下であり、Caの不純物が元素濃度で2000ppm以下であり、Feの不純物が元素濃度で400ppm以下であり、Cr、V及びNiの不純物がそれぞれ元素濃度で50ppm以下であり、Na及びKの不純物がそれぞれ元素濃度で30ppm以下であり、Cの不純物が元素濃度で300ppm以下であり、Zrの不純物が元素濃度で150ppm以下であることが可能である。このMgO蒸着材では、成膜されたMgO膜に含まれる不純物が極めて少なくなるので、このMgO膜の膜特性をさらに向上することができる。

本発明のMgO蒸着材の製造方法において、硫黄S含有量が0.01～50p

ppmのMgO粉末を原料として用いることにより、上記のようなMgO蒸着材を製造することが可能となる。

本発明のMgO蒸着材の製造方法において、塩素Cl含有量が0.01～50ppmのMgO粉末を原料として用いることにより、上記のようなMgO蒸着材を製造することが可能となる。

本発明のMgO蒸着材の製造方法において、窒素N含有量が0.01～200ppmのMgO粉末を原料として用いることにより、上記のようなMgO蒸着材を製造することが可能となる。

本発明のMgO蒸着材の製造方法において、リンP含有量が0.01～30ppmのMgO粉末を原料として用いることにより、上記のようなMgO蒸着材を製造することが可能となる。

また、本発明では、純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上、硫黄S含有量が0.01～50ppmで、平均粒径が0.1～5 μ mのMgO粉末を原料として用い、この粉末とバインダと有機溶媒とを混合して濃度が45～75重量%のスラリーを調製する工程と、前記スラリーを噴霧乾燥して平均粒径が50～300 μ mの造粒粉末を得る工程と、前記造粒粉末を所定の型に入れて所定の圧力で成形する工程と、前記成形体を所定の温度で焼結する工程とを有することができる。なお、造粒粉末を得る工程は、一般的な転動造粒法であってもよい。

この際、原料粉末MgOに対する脱硫処理として、MgO粉末と水とを作用させてMg(OH)₂溶液を作製し、硫黄S成分をMgSO₄として分離した後、大気中で焼成をおこなって水分を除去する。これにより、硫黄S含有量の平均値が0.01～50ppmの脱硫黄MgO粉末を作製することができる。

ここで、硫黄S含有量の平均値とは、ペレット全体における硫黄Sの含有量の

平均ということであり、粒状部分および粒界部分におけるそれぞれの硫黄 S 含有量とは違うものである。

この方法で多結晶 Mg O 蒸着材を製造すると、上記の Mg O 純度が 99.0% 以上かつ相対密度が 90% 以上で、硫黄 S 含有量が 0.01~50 ppm である Mg O の焼結体の多結晶ペレットからなる Mg O 蒸着材を得ることができる。

また、本発明では、純度が 99.0% 以上かつ相対密度が 90.0% 以上、塩素 Cl 含有量が 0.01~50 ppm で、平均粒径が 0.1~5 μ m の Mg O 粉末を原料として用い、この粉末とバインダと有機溶媒とを混合して濃度が 45~75 重量%のスラリーを調製する工程と、前記スラリーを噴霧乾燥して平均粒径が 50~300 μ m の造粒粉末を得る工程と、前記造粒粉末を所定の型に入れて所定の圧力で成形する工程と、前記成形体を所定の温度で焼結する工程とを有することができる。なお、造粒粉末を得る工程は、一般的な転動造粒法であってもよい。

この際、原料粉末 Mg O に対する脱塩素処理として、Mg O 粉末と水とを作用させて Mg (OH)₂ 溶液を作製し、塩素 Cl 成分を Mg Cl₂ として分離した後、大気中で焼成をおこなって水分を除去する。これにより、塩素 Cl 含有量の平均値が 0.01~50 ppm の脱塩素 Mg O 粉末を作製することができる。

ここで、塩素 Cl 含有量の平均値とは、ペレット全体における塩素 Cl の含有量の平均ということであり、粒状部分および粒界部分におけるそれぞれの塩素 Cl 含有量とは違うものである。

この方法で多結晶 Mg O 蒸着材を製造すると、上記の Mg O 純度が 99.0% 以上かつ相対密度が 90% 以上で、塩素 Cl 含有量が 0.01~50 ppm である Mg O の焼結体ペレットからなる Mg O 蒸着材を得ることができる。

また、本発明では、純度が 99.0% 以上かつ相対密度が 90.0% 以上、窒

素N含有量が0.01～200ppmで、平均粒径が0.1～5 μ mのMgO粉末を原料として用い、この粉末とバインダと有機溶媒とを混合して濃度が45～75重量%のスラリーを調製する工程と、前記スラリーを噴霧乾燥して平均粒径が50～300 μ mの造粒粉末を得る工程と、前記造粒粉末を所定の型に入れて所定の圧力で成形する工程と、前記成形体を所定の温度で焼結する工程とを有することができる。なお、造粒粉末を得る工程は、一般的な転動造粒法であってもよい。

この際、原料粉末MgOに対する脱窒素処理として、MgO粉末を真空加熱して脱窒素処理をおこない、窒素N含有量の平均値が少ない脱窒素MgO粉末を得る。

ここで、窒素N含有量の平均値とは、ペレット全体における窒素Nの含有量の平均ということであり、粒状部分および粒界部分におけるそれぞれの窒素N含有量とは違うものである。

この方法で多結晶MgO蒸着材を製造すると、上記のMgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90%以上で、窒素N含有量が0.01～200ppmであるMgOの焼結体の多結晶ペレットからなるMgO蒸着材を得ることができる。

また、本発明では、純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上、リンP含有量が0.01～30ppmで、平均粒径が0.1～5 μ mのMgO粉末を原料として用い、この粉末とバインダと有機溶媒とを混合して濃度が45～75重量%のスラリーを調製する工程と、前記スラリーを噴霧乾燥して平均粒径が50～300 μ mの造粒粉末を得る工程と、前記造粒粉末を所定の型に入れて所定の圧力で成形する工程と、前記成形体を所定の温度で焼結する工程とを有することができる。なお、造粒粉末を得る工程は、一般的な転動造粒法であってもよい。

この際、原料粉末MgOに対する脱リン処理として、MgO粉末を真空加熱し

て脱リン処理をおこない、リンP含有量の平均値が少ない脱リンMgO粉末を得る。

ここで、リンP含有量の平均値とは、ペレット全体におけるリンPの含有量の平均ということであり、粒状部分および粒界部分におけるそれぞれのリンP含有量とは違うものである。

この方法で多結晶MgO蒸着材を製造すると、上記のMgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90%以上で、リンP含有量が0.01~30ppmであるMgOの焼結体の多結晶ペレットからなるMgO蒸着材を得ることができる。

さらに、造粒粉末を750~2000kg/cm²の圧力で一軸加圧成形するか或いは造粒粉末を1000~3000kg/cm²の圧力でCIP成形することが好ましく、また成形体を1250~1350℃の温度で一次焼結した後、昇温して1500~1700℃の温度で二次焼結することが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係るMgO蒸着材およびその製造方法の実施例におけるスプラッシュ試験の結果を示すもので、電子ビーム電流値に対するスプラッシュ粒数のグラフである。

図2は、本発明に係るMgO蒸着材およびその製造方法の実施例におけるスプラッシュ試験の結果を示すもので、単結晶および多結晶におけるスプラッシュ片の画像である。

図3は、本発明に係るMgO蒸着材およびその製造方法の実施例におけるガス化成分偏在評価の結果を示すもので、サンプル断面のTEM写真で、その測定点位置を示すものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るMgO蒸着材およびその製造方法の第1実施形態を詳しく説明する。

本実施形態のMgO蒸着材は、硫黄S含有量が0.01～50ppmとされ、塩素Cl含有量が0.01～50ppmとされ、窒素N含有量が0.01～200ppmとされ、リンP含有量が0.01～30ppmとされてMgO純度が99.0%以上、さらに好ましくは99.5%以上、99.9%以上、かつ相対密度が90%以上、さらに好ましくは97%以上、98%以上の多結晶MgOの焼結体ペレットからなる。またこの焼結体ペレットの平均結晶粒径は1～500μmであり、焼結体からなる多結晶ペレットの結晶粒内には平均内径10μm以下の丸みを帯びた気孔を有する。

ここで、硫黄S含有量が0.01ppmより小さく設定された場合には、蒸着材強度が不十分なため好ましくなく、硫黄S含有量が50ppmより大きく設定された場合には、電子ビーム蒸着法や、イオンプレーティング法などでの成膜時に、蒸着材のスプラッシュ発生程度が増大し、その結果、成膜に使用できる蒸着材量の使用効率が低下し、結果的に材料コストが増大してしまうとともに、得られた膜の結晶配向性および微細組織の制御が難しくなり、さらにMgO膜成分の基板上への緻密な体積を阻害するため、結果的に膜密度が低下するため好ましくない。

ここで、塩素Cl含有量が0.01ppmより小さく設定された場合には、蒸着材強度が不十分なため好ましくなく、塩素Cl含有量が50ppmより大きく設定された場合には、電子ビーム蒸着法や、イオンプレーティング法などでの成膜時に、蒸着材のスプラッシュ発生程度が増大し、その結果、成膜に使用できる蒸着材量の使用効率が低下し、結果的に材料コストが増大してしまうとともに、得られた膜の結晶配向性および微細組織の制御が難しくなり、さらにMgO膜成分の基板上への緻密な体積を阻害するため、結果的に膜密度が低下するため好ましくない。

ここで、窒素N含有量が0.01ppmより小さく設定された場合には、蒸着材強度が不十分なため好ましくなく、窒素N含有量が200ppmより大きく設定された場合には、電子ビーム蒸着法や、イオンプレーティング法などでの成膜時に、蒸着材のスプラッシュ発生程度が増大し、その結果、成膜に使用できる蒸着材量の使用効率が低下し、結果的に材料コストが増大してしまうとともに、得られた膜の結晶配向性および微細組織の制御が難しくなり、さらにMgO膜成分の基板上への緻密な体積を阻害するため、結果的に膜密度が低下するため好ましくない。

ここで、リンP含有量が0.01ppmより小さく設定された場合には、蒸着材強度が不十分なため好ましくなく、リンP含有量が30ppmより大きく設定された場合には、電子ビーム蒸着法や、イオンプレーティング法などでの成膜時に、蒸着材のスプラッシュ発生程度が増大し、その結果、成膜に使用できる蒸着材量の使用効率が低下し、結果的に材料コストが増大してしまうとともに、得られた膜の結晶配向性および微細組織の制御が難しくなり、さらにMgO膜成分の基板上への緻密な体積を阻害するため、結果的に膜密度が低下するため好ましくない。

また、焼結体からなる多結晶ペレットの平均結晶粒径を1~500 μ mとしたのは、この粒径範囲であれば、MgOの組織を制御できるからである。また焼結体ペレットの結晶粒内の気孔の平均内径を10 μ m以下としたのは、10 μ mを越えるとMgOの組織制御が難しいからである。

焼結体からなる多結晶ペレットは、前記多結晶体が、ガス化成分としての硫黄S、塩素Cl、窒素N、リンP含有量が低い粒状部分（結晶粒部分）と、この粒状部分（結晶粒部分）の周りに、該粒状部分よりもガス化成分としての硫黄S、塩素Cl、窒素N、リンP含有量が高い粒界部分とを有する。

具体的に、それぞれの硫黄 S 含有量は、それぞれ、前記粒状部分における硫黄 S の含有量が 0.000001～0.005 元素％程度とされることが好ましく、また、前記粒界部分における硫黄 S の含有量が 0.01～0.1 元素％程度とされることが好ましい。

また、具体的に、それぞれの塩素 Cl 含有量は、それぞれ、前記粒状部分における塩素 Cl の含有量が 0.000001～0.003 元素％程度とされることが好ましく、また、前記粒界部分における塩素 Cl の含有量が 0.005～0.1 元素％程度とされることが好ましい。

具体的に、それぞれの窒素 N 含有量は、それぞれ、前記粒状部分における窒素 N の含有量が 0.000001～0.03 元素％程度とされることが好ましく、また、前記粒界部分における窒素 N の含有量が 0.01～0.2 元素％程度とされることが好ましい。

具体的に、それぞれのリン P 含有量は、それぞれ、前記粒状部分におけるリン P の含有量が 0.000001～0.003 元素％程度とされることが好ましく、また、前記粒界部分におけるリン P の含有量が 0.001～0.05 元素％程度とされることが好ましい。

ここで、前記粒状部分における硫黄 S の含有量が 0.000001～0.005 元素％程度の範囲に設定されなかった場合には、平均の硫黄 S 量が大きくなり、スプラッシュが極めて激しくなったり、原材料の脱硫黄処理が極めて長くなり結果的に製造コストの増大を招くことになるため好ましくない。

また、前記粒界部分における硫黄 S の含有量が 0.01～0.1 元素％程度の範囲に設定されなかった場合には、スプラッシュの低減効果が不十分となるため好ましくなくい。

ここで、前記粒状部分における塩素 Cl の含有量が 0.000001～0.003 元素％程度の範囲に設定されなかった場合には、平均の塩素 Cl 量が大きくなり、スプラッシュが極めて激しくなったり、原材料の脱塩素処理が極めて長く

なり結果的に製造コストの増大を招くことになるため好ましくない。

また、前記粒界部分における塩素C lの含有量が0.005～0.1元素%程度の範囲に設定されなかった場合には、スプラッシュの低減効果が不十分となるため好ましくなくい。

ここで、前記粒状部分における窒素Nの含有量が0.000001～0.03元素%程度の範囲に設定されなかった場合には、平均の窒素N量が大きくなり、スプラッシュが極めて激しくなったり、原材料の脱窒素処理が極めて長くなり結果的に製造コストの増大を招くことになるため好ましくない。

また、前記粒界部分における窒素Nの含有量が0.01～0.2元素%程度の範囲に設定されなかった場合には、スプラッシュの低減効果が不十分となるため好ましくなくい。

ここで、前記粒状部分におけるリンPの含有量が0.000001～0.003元素%程度の範囲に設定されなかった場合には、平均のリンP量が大きくなり、スプラッシュが極めて激しくなったり、原材料の脱リン処理が極めて長くなり結果的に製造コストの増大を招くことになるため好ましくない。

また、前記粒界部分におけるリンPの含有量が0.001～0.05元素%程度の範囲に設定されなかった場合には、スプラッシュの低減効果が不十分となるため好ましくなくい。

また、上記のように、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける硫黄Sの含有量の比は5より大きく設定されることが好ましい。

ここで、上記の両部分における硫黄Sの含有量の比を5より小さくした場合には、粒状部分におけるガス化成分である硫黄Sが多くなりすぎるため、粒状部分と粒界部分との硫黄含有量の差が小さくなり、ガス化成分の偏在によるメリット、つまり、加熱時に粒界部分においてガス化成分が抜けるパスができて、スプラッシュが低減するというメリットが低減してしまうため好ましくない。また、ペレット全体の硫黄含有量が増大して、やはりスプラッシュ低減ができないため好ま

しくない。

また、硫黄Sの含有量の比を上記の値より小さくして硫黄S含有量の平均を小さくしない場合には、粒界部分に沿って発生すると考えられるガス化成分のペレット外への膨出が阻害される可能性があり、ガス化成分の体積膨張のためにマイクロクラックが発生してスプラッシュ発生程度が高くなる可能性があるため好ましくない。

また、上記のように、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける塩素CⅠの含有量の比は3より大きく設定されることが好ましい。

ここで、上記の両部分における塩素CⅠの含有量の比を3より小さくした場合には、粒状部分におけるガス化成分である塩素CⅠが多くなりすぎるため、粒状部分と粒界部分との塩素CⅠ含有量の差が小さくなり、ガス化成分の偏在によるメリット、つまり、加熱時に粒界部分においてガス化成分が抜けるパスができて、スプラッシュが低減するというメリットが低減してしまうため好ましくない。また、ペレット全体の塩素CⅠ含有量が増大して、やはりスプラッシュ低減ができないため好ましくない。

また、塩素CⅠの含有量の比を上記の値より小さくして塩素CⅠ含有量の平均を小さくしない場合には、粒界部分に沿って発生すると考えられるガス化成分のペレット外への膨出が阻害される可能性があり、ガス化成分の体積膨張のためにマイクロクラックが発生してスプラッシュ発生程度が高くなる可能性があるため好ましくない。

また、上記のように、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける窒素Nの含有量の比は5より大きく設定されることが好ましい。

ここで、上記の両部分における窒素Nの含有量の比を5より小さくした場合には、粒状部分におけるガス化成分である窒素Nが多くなりすぎるため、粒状部分と粒界部分との窒素N含有量の差が小さくなり、ガス化成分の偏在によるメリット、つまり、加熱時に粒界部分においてガス化成分が抜けるパスができて、スプラッシュが低減するというメリットが低減してしまうため好ましくない。また、

ペレット全体の窒素N含有量が増大して、やはりスプラッシュ低減ができないため好ましくない。

また、窒素Nの含有量の比を上記の値より小さくして窒素N含有量の平均を小さくしない場合には、粒界部分に沿って発生すると考えられるガス化成分のペレット外への膨出が阻害される可能性があり、ガス化成分の体積膨張のためにマイクロクラックが発生してスプラッシュ発生程度が高くなる可能性があるため好ましくない。

また、上記のように、前記粒状部分と前記粒界部分とにおけるリンPの含有量の比は5より大きく設定されることが好ましい。

ここで、上記の両部分におけるリンPの含有量の比を5より小さくした場合には、粒状部分におけるガス化成分であるリンPが多くなりすぎるため、粒状部分と粒界部分とのリンP含有量の差が小さくなり、ガス化成分の偏在によるメリット、つまり、加熱時に粒界部分においてガス化成分が抜けるパスができて、スプラッシュが低減するというメリットが低減してしまうため好ましくない。また、ペレット全体のリンP含有量が増大して、やはりスプラッシュ低減ができないため好ましくない。

また、リンPの含有量の比を上記の値より小さくしてリンP含有量の平均を小さくしない場合には、粒界部分に沿って発生すると考えられるガス化成分のペレット外への膨出が阻害される可能性があり、ガス化成分の体積膨張のためにマイクロクラックが発生してスプラッシュ発生程度が高くなる可能性があるため好ましくない。

ここで、粒界部分の厚さは1～200nm程度とされることが好ましい。このとき、粒界部分の厚さは1nm程度より薄く設定された場合には、ガス化成分である硫黄S、塩素Cl、窒素N、リンP濃度の比較的高い粒界部分を充分形成することができないため加熱時にガス化成分を速やかに逃がすことができず、スプラッシュ程度が増えてしまうため好ましくない。また、粒界部分の厚さは200nm程度より薄く設定された場合には、ガス化成分である硫黄S、塩素Cl、

窒素N、リンP含有量が多すぎるため、スプラッシュ程度が増えてしまい好ましくない。

多結晶MgOの焼結体ペレットに含まれる不純物（Si, Al, Ca, Fe, Cr, V, Ni, Na, K, C及びZr）の含有量は合計で10000ppm以下であることが好ましい。また上記不純物の個別的な含有量は、Siが元素濃度で5000ppm以下、Alが元素濃度で300ppm以下であり、Caの不純物が元素濃度で2000ppm以下であり、Feの不純物が元素濃度で400ppm以下であり、Cr, V及びNiの不純物がそれぞれ元素濃度で50ppm以下であり、Na及びKの不純物がそれぞれ元素濃度で30ppm以下であり、Cの不純物が元素濃度で300ppm以下であり、Zrの不純物が元素濃度で150ppm以下であることが好ましい。上記各不純物が元素濃度で上記値を超えると、MgO蒸着材を電子ビーム蒸着法で成膜したガラス基板をパネルに組込んだときに、膜質にばらつきが生じるために、電気的特性、例えば駆動電圧が高くなったり或いは不安定になったりする不具合がある。

このように構成されたMgO蒸着材の製造方法を説明する。

まず、純度が99.0%以上のMgO粉末から、硫黄S含有量が0.01～50ppm、塩素Cl含有量が0.01～50ppm、窒素N含有量が0.01～200ppm、リンP含有量が0.01～30ppmの脱ガス化成分MgO粉末を作製する。

ここで、脱硫黄S処理および脱塩素Cl処理として、MgO粉末と水とを作用させてMg(OH)₂溶液を作製し、硫黄S成分をMgSO₄として分離するとともに、塩素Cl成分をMgCl₂として分離した後、大気中で焼成をおこなって水分を除去し、硫黄成分量の少ない脱硫黄脱塩素MgO粉末を得る。

同時に、脱窒素処理および脱リン処理として、脱硫黄脱塩素MgO粉末を真空加熱して脱窒素脱リン処理をおこない、窒素N成分量の少ない脱ガス化成分MgO粉末を得る。

具体的には、 $330\sim500^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1\sim2$ 時間の加熱条件で脱窒素脱リン加熱処理をおこなう。

この硫黄S含有量が $0.01\sim50\text{ppm}$ とされ、塩素Cl含有量が $0.01\sim50\text{ppm}$ とされ、窒素N含有量が $0.01\sim200\text{ppm}$ とされ、リンP含有量が $0.01\sim30\text{ppm}$ とされた脱ガス化成分MgO粉末とバインダと有機溶媒とを混合して、濃度が $45\sim75$ 重量%のスラリーを調製する。スラリーの濃度を $45\sim75$ 重量%に限定したのは、 75 重量%を越えると上記スラリーが非水系であるため、安定した造粒が難しい問題点があり、 45 重量%未満では均一な組織を有する緻密なMgO焼結体を得られないからである。即ち、スラリー濃度を上記範囲に限定すると、スラリーの粘度が $200\sim1000\text{cps}$ となり、スプレードライヤによる粉末の造粒を安定して行うことができ、更には成形体の密度が高くなって緻密な焼結体の製造が可能になる。

また脱ガス化成分MgO粉末の平均粒径は $0.1\sim5\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。MgO粉末の平均粒径を $0.1\sim5\mu\text{m}$ と限定したのは、 $0.1\mu\text{m}$ 未満では、粉末が細かすぎて凝集するため、粉末のハンドリングが悪くなり、 45 重量%以上の高濃度スラリーを調製することが困難となるためであり、 $5\mu\text{m}$ を越えると、微細構造の制御が難しく、緻密な焼結体ペレットを得られないからである。またMgO粉末の平均粒径を上記範囲に限定すると、焼結助剤を用いなくても所望の焼結体ペレットが得られる利点もある。バインダとしてはポリエチレングリコールやポリビニールブチラール等を、有機溶媒としてはエタノールやプロパノール等を用いることが好ましい。バインダは $0.2\sim2.5$ 重量%添加することが好ましい。

またMgO粉末とバインダと有機溶媒との湿式混合、特にMgO粉末と分散媒である有機溶媒との湿式混合は、湿式ボールミル又は攪拌ミルにより行われる。湿式ボールミルでは、 ZrO_2 製ボールを用いる場合には、直径 $5\sim10\text{mm}$ の多数の ZrO_2 製ボールを用いて $8\sim24$ 時間、好ましくは $20\sim24$ 時間湿式

混合される。ZrO₂ 製ボールの直径を5～10 mmと限定したのは、5 mm未満では混合が不十分となることからであり、10 mmを越えると不純物が増大する不具合があるからである。また混合時間が最長24時間と長いのは、長時間連続混合しても不純物の発生が少ないからである。一方、湿式ボールミルにおいて、鉄芯入りの樹脂製ボールを用いる場合には、直径10～15 mmのボールを用いることが好ましい。

攪拌ミルでは、直径1～3 mmのZrO₂ 製ボールを用いて0.5～1時間湿式混合される。ZrO₂ 製ボールの直径を1～3 mmと限定したのは、1 mm未満では混合が不十分となることからであり、3 mmを越えると不純物が増える不具合があるからである。また混合時間が最長1時間と短いのは、1時間を越えると原料の混合のみならず粉碎の仕事をするため、不純物の発生の原因となり、また1時間もあれば十分に混合できるからである。

また、粉末とバインダ液の混合／造粒は、一般的な転動造粒法でおこなってもよい。この場合、工程後のボール等との分離作業が必要なく、工程が簡略化される利点がある。

次に上記スラリーを噴霧乾燥して平均粒径が50～300 μm 、好ましくは50～200 μm の造粒粉末を得た後、この造粒粉末を所定の型に入れて所定の圧力で成形する。ここで、平均粒径を50～300 μm と限定したのは、50 μm 未満では成形性が悪い不具合があり、300 μm を越えると成形体密度が低く強度も低い不具合があるからである。上記噴霧乾燥はスプレードライヤを用いて行われることが好ましく、所定の型は一軸プレス装置又は冷間静水圧成形装置（CIP（Cold Isostatic Press）成形装置）が用いられる。一軸プレス装置では、造粒粉末を750～2000 kg/cm^2 、好ましくは1000～1500 kg/cm^2 の圧力で一軸加圧成形し、CIP成形装置では、造粒粉末を1000～3000 kg/cm^2 、好ましくは1500～2000 kg/cm^2 の圧力でCIP成形する。圧力を上記範囲に限定したのは、成形体の密度を高めるとともに焼結後の変形を防止し、後加工を不要にするためである。

さらに成形体を焼結する。焼結する前に成形体を350～620℃の温度で脱脂処理することが好ましい。この脱脂処理は成形体の焼結後の色むらを防止するために行われ、時間をかけて十分に行うことが好ましい。焼結は1250～1350℃の温度で1～5時間行う一次焼結と、この後に更に昇温して1500～1700℃の温度で1～10時間行う二次焼結とからなる二段焼結により行われる。

成形体を先ず一次焼結するために昇温すると、1200℃から焼結が始まり、1350℃で焼結はかなり進む。この温度で一次焼結することにより、粒径が大きくてもその表面と内部との焼結むら（組織構造の差）はなく、1500～1700℃の温度で二次焼結することにより、相対密度が100%に近い焼結体ペレットが得られる。この焼結体ペレットには僅かな気孔が存在するが、この気孔はMgO焼結体の特性に影響を与える結晶粒界ではなく、MgO焼結体の特性に殆ど影響を与えない結晶粒内に存在する。この結果、本発明の硫黄S含有量、本発明の塩素Cl含有量、本発明の窒素N含有量、本発明のリンP含有量とされるMgO焼結体ペレットをプラズマディスプレイパネルに成膜すると、スプラッシュが少なく、膜特性の良好なMgO膜を得られる。

なお、形状の大きな成形体を焼結する場合には、上記二段焼結時の昇温速度を20～30℃/時間と遅くすれば更に緻密化を図ることができる。また、常圧における焼結では、焼結温度が1500℃未満であると十分に緻密化できないけれども、焼結温度が1500℃以上であれば高密度の焼結体を得ることができるので、熱間静水圧成形法（HIP（Hot Isostatic Press）法）やホットプレス法等の特殊な焼結を行わなくても済む。

本実施形態のMgO蒸着材およびその製造方法においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、硫黄S含有量平均値が0.01～50ppmの多結晶ペレットとされることにより、このようなMgO蒸着材料を用いて、電子ビーム蒸着法またはイオンプレーティング法によりAC型PDP等の

MgO保護膜を成膜した際には、単結晶ペレットに比べてスプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。

本実施形態のMgO蒸着材およびその製造方法においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、塩素Cl含有量平均値が0.01~50ppmの多結晶ペレットとされることにより、このようなMgO蒸着材料を用いて、電子ビーム蒸着法またはイオンプレーティング法によりAC型PDP等のMgO保護膜を成膜した際には、単結晶ペレットに比べてスプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。

本実施形態のMgO蒸着材およびその製造方法においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、窒素N含有量平均値が0.01~200ppmの多結晶ペレットとされることにより、このようなMgO蒸着材料を用いて、電子ビーム蒸着法またはイオンプレーティング法によりAC型PDP等のMgO保護膜を成膜した際には、単結晶ペレットに比べてスプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。

本実施形態のMgO蒸着材およびその製造方法においては、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、リンP含有量平均値が0.01~30ppmの多結晶ペレットとされることにより、このようなMgO蒸着材料を用いて、電子ビーム蒸着法またはイオンプレーティング法によりAC型PDP等のMgO保護膜を成膜した際には、単結晶ペレットに比べてスプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。

これらは、上記のように設定することにより、ガス化成分が低減してスプラッシュが低減するためと考えられる。

これにより、電子ビーム蒸着法や、イオンプレーティング法などでの成膜時に、蒸着材のスプラッシュ発生程度が増大することを防止し、その結果、成膜に使用できる蒸着材量の使用効率低下を防止し、結果的に材料コストの低減を図ることができるとともに、得られた膜の結晶配向性および微細組織の制御が難しくなることを防止し、さらにMgO膜成分を基板上へ緻密に堆積させるため、結果的に膜密度の低下を防止できる。

さらに、本実施形態のMgO蒸着材においては、単結晶MgOからのスプラッシュ粒は、結晶面でのへき開が起こったためと推定されるりん片状であるのに対し、一方、多結晶MgOでは、これは結晶粒界での破断が進行したためと推定され、その形状は不規則であるためスプラッシュが低減すると考えられる。

さらに、多結晶では単結晶に比べて脆性が高いため、いったん材料にマイクロクラックが発生してもただちにスプラッシュとなるには至らず、つまり、単結晶MgOに比べて多結晶MgOペレットにおいては、ペレットそのものが分割される頻度の低減を図ることができることによりスプラッシュが低減するためと考えられる。

本実施形態はまた、前記多結晶体が硫黄S含有量が低い粒状部分（結晶粒部分）と、該粒状部分よりも硫黄S含有量が高い粒界部分とを有することにより、スプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。

これは、各種分析結果より、単結晶ペレットではガス化成分である硫黄Sが内部にほぼ均一に存在しているのに対し、多結晶ペレットではガス化成分である硫黄Sが粒状部分表面（粒界部分）およびペレット表面に偏在することに起因すると考えられる。

本実施形態はまた、前記多結晶体が塩素Cl含有量が低い粒状部分（結晶粒部分）と、該粒状部分よりも塩素Cl含有量が高い粒界部分とを有することにより、スプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。

これは、各種分析結果より、単結晶ペレットではガス化成分である塩素Clが内部にほぼ均一に存在しているのに対し、多結晶ペレットではガス化成分である塩素Clが粒状部分表面（粒界部分）およびペレット表面に偏在することに起因すると考えられる。

本実施形態はまた、前記多結晶体が窒素N含有量が低い粒状部分（結晶粒部分）と、該粒状部分よりも窒素N含有量が高い粒界部分とを有することにより、スプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。

これは、各種分析結果より、単結晶ペレットではガス化成分である窒素Nが内部にほぼ均一に存在しているのに対し、多結晶ペレットではガス化成分である窒素Nが粒状部分表面（粒界部分）およびペレット表面に偏在することに起因すると考えられる。

本実施形態はまた、前記多結晶体がリンP含有量が低い粒状部分（結晶粒部分）と、該粒状部分よりもリンP含有量が高い粒界部分とを有することにより、スプラッシュの発生程度を低減して保護膜としても膜特性を向上することができる。

これは、各種分析結果より、単結晶ペレットではガス化成分であるリンPが内部にほぼ均一に存在しているのに対し、多結晶ペレットではガス化成分であるリンPが粒状部分表面（粒界部分）およびペレット表面に偏在することに起因すると考えられる。

つまり、材料内部において、加熱した際にガス化して体積膨張を起こす原因となるガス化成分としての硫黄S、塩素Cl、窒素Nが偏在することにより、このガス化成分が電子ビーム蒸着時の加熱によって体積膨張した場合でも、この体積膨張により発生するペレットのマイクロクラックを粒界部分に沿って発生させることにより、マイクロクラックが直接的にスプラッシュの引き金となることを低減することができると考えられるからである。

さらに、多結晶では単結晶に比べ脆性が高いため、一旦材料にマイクロクラックが発生しても直ちにスプラッシュには至らない。またその場合にはガス化成分が抜けるパスが出来るためさらにスプラッシュは起こりにくくなると予想される。

このため多結晶は単結晶に比べ、スプラッシュ量が少なくなると考えられる。

本実施形態において、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける硫黄 S の含有量の比を上述したように設定することにより、上記のように前記粒状部分と前記粒界部分とにおける硫黄 S の含有量の比を設定することができ材料の脆性のみならず、スプラッシュの引き金となるガス化成分としての硫黄 S 量の低減を図ることができるため、スプラッシュをさらに抑えるために効果的である。

本実施形態において、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける塩素 Cl の含有量の比を上述したように設定することにより、上記のように前記粒状部分と前記粒界部分とにおける塩素 Cl の含有量の比を設定することができ材料の脆性のみならず、スプラッシュの引き金となるガス化成分としての塩素 Cl 量の低減を図ることができるため、スプラッシュをさらに抑えるために効果的である。

本実施形態において、前記粒状部分と前記粒界部分とにおける窒素 N の含有量の比を上述したように設定することにより、上記のように前記粒状部分と前記粒界部分とにおける窒素 N の含有量の比を設定することができ材料の脆性のみならず、スプラッシュの引き金となるガス化成分としての窒素 N 量の低減を図ることができるため、スプラッシュをさらに抑えるために効果的である。

本実施形態において、前記粒状部分と前記粒界部分とにおけるリン P の含有量の比を上述したように設定することにより、上記のように前記粒状部分と前記粒界部分とにおけるリン P の含有量の比を設定することができ材料の脆性のみならず、スプラッシュの引き金となるガス化成分としてのリン P 量の低減を図ることができるため、スプラッシュをさらに抑えるために効果的である。

さらに、粒界部分の厚さが 1 ～ 200 nm 程度とされることにより、加熱時に、ガス化成分である硫黄 S、塩素 Cl、窒素 N が体積膨張した際に、ガス化成分のがペレット外に速やかに抜けるパスが出来るためさらにスプラッシュを起こりにくくすることができる。

このとき、粒界部分の厚さは1 nm程度より薄く設定された場合には、ガス化成分である硫黄S、塩素Cl、窒素N濃度の比較的高い粒界部分を充分形成することができないため加熱時にガス化成分を速やかに逃がすことができず、スプラッシュ程度が増えてしまうため好ましくない。また、粒界部分の厚さは200 nm程度より薄く設定された場合には、ガス化成分である硫黄S、塩素Cl、窒素N含有量が多すぎるため、スプラッシュ程度が増えてしまい好ましくない。

以下、本発明に係るMgO蒸着材およびその製造方法の第2実施形態を詳しく説明する。

本実施形態においても、第1実施形態と同様に、硫黄S含有量が0.01～50 ppmとされ、塩素Cl含有量が0.01～50 ppmとされ、窒素N含有量が0.01～200 ppmとされ、リンP含有量が0.01～30 ppmとされて、純度が99.0%以上の脱ガス化成分MgO粉末を電融し、徐冷してインゴットとした後、このインゴットから単結晶部を取り出して破碎し、約2～8 mm径で中心径約5 mmの板状単結晶ペレットを作製する。この結果、第1実施形態と同様に、本実施形態のガス化成分含有量とされるMgO単結晶ペレットをプラズマディスプレイパネルに成膜すると、スプラッシュが少なく、膜特性の良好なMgO膜を得ることができる。

なお、上記の各実施形態においてはガス化成分として硫黄S、塩素Cl、窒素Nを同時に設定したが、いずれか一つまたは複数のガス化成分を選択して上述したようにその含有量を設定することも可能である。

また、このように、4種類のガス化成分を同時に上記の値に設定することで、ガス化成分の総量を低減して、より一層のスプラッシュ低減を図ることが可能になる。

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

まず、市販のMgO粉末/クリンカを高周波融解し、その際放出されるSO₂ガスの赤外線吸収量により、硫黄S含有量を測定した。また、原子吸光およびICP (Inductively Coupled Plasma emission spectrochemical analysis 誘導結合形プラズマ分析法) により、MgO純度を測定した。ここで、クリンカの場合は、粉碎して粉末とした。また、MgO純度は、ICPにより得られた主要な不純物金属元素 (Al, Si, Fe, Ca, Ni, Na, K, Zr, Cr, V, C) 量を100%より差し引いた値で示した。

これらの結果を表1Aに示す。

脱硫黄S処理として、これらの粉末と水とを作用させてMg(OH)₂溶液を作製し、硫黄S成分をMgSO₄として分離した後、大気中で焼成をおこなって水分を除去し、硫黄S成分量の少ない脱硫黄MgO粉末を得た。

各脱硫黄MgO粉末におけるガス化成分としての硫黄S量も表1Aに示す。

表1A

	市販のMgO粉末/クリンカ		脱硫黄MgO粉末
	純度(%)	硫黄量(ppm)	硫黄量(ppm)
実施例1	99.99	70	6
実施例2	99.9	150	30
実施例3	99.9	160	30
実施例4	99	300	50
実施例5	99	320	40

<実施例1～4>

この表1Aに示す脱硫黄処理を施した脱硫黄MgO粉末 (平均粒径0.3 μm) に対し、バインダとしてポリエチレングリコールを1重量%添加し、メタノール変性アルコールを分散媒とするスラリーを濃度30重量%に調製した。次い

でこのスラリーをボールミル（直径5～20mmのナイロンコートスチールボール使用）にて24時間湿式混合した後、真空乾燥機にて80℃で分散媒を気化させ、引き続き乾式にて解砕することで、平均粒径200 μ mの造粒粉末を得た。次に得られた造粒粉末を一軸成形プレス装置にて、1000kg/cm²で外径6.7mm ϕ 、厚さ2.0mmに成形した。更にこの成形体を電気炉に入れ、大気中1300℃で1時間一次焼成した後、1650℃で3時間二次焼成した。得られた多結晶焼結体ペレットは、外径5.0 $\pm$ 0.5mm ϕ 、厚さ1.6 $\pm$ 0.2mmであった。この焼結体の円板を実施例1～4とした。

<実施例5>

この表1Aに示す脱硫黄処理を施した脱硫黄MgO粉末を電融し、徐冷してインゴットとした後、このインゴットから単結晶部を取り出して破砕し、約2～8mm径で中心径約5mmの板状単結晶ペレットを得て、これを実施例5とした。

<比較例1～4>

脱硫黄処理を施す前のMgO粉末を用いて、実施例1～4と同様に多結晶焼結体ペレットを得て、これを比較例1～4とした。

<比較例5>

脱硫黄処理を施す前のMgO粉末を用いて、実施例5と同様に板状単結晶ペレットを得て、これを比較例5とした。

<比較試験と評価>

(a) 相対密度及び硫黄S量測定

実施例1～5および比較例1～5で得られたペレットの相対密度をそれぞれトルエン中、アルキメデス法で測定した。また、MgO粉末と同様、MgOペレット中の硫黄S量を測定した。

これらの結果を表1Aに示す。

(b) 硫黄とのスプラッシュ評価

MgO蒸着材のスプラッシュ試験は、電子ビーム蒸着装置の半球状のハース（直径50mm、深さ25mm）に実施例1～5および比較例1～5で得られた蒸着材を仕込み、到達真空度 2.66×10^{-4} Pa (2.0×10^{-6} Torr)、O₂分圧 1.33×10^{-2} Pa (1.0×10^{-4} Torr)の雰囲気にして、加速電圧10kV、ビームスキャンエリア約40mmφの電子ビームを照射することで、MgO蒸着材を加熱した。なお、電子ビーム電流量は90mAで10min保持し、その際のハースの状態をデジタルビデオカメラにて直接観察し、飛散する粒子の数をカウントすることで評価した。

この結果を表1Bに示す。

(c) 硫黄との耐スパッタリング性評価

実施例1～5および比較例1～5で得られたMgO蒸着材を用いて、膜厚1000Åの熱酸化膜の付いたシリコンウェハ上に、到達真空度 2.66×10^{-4} Pa (2.0×10^{-6} Torr)、O₂分圧 1.33×10^{-2} Pa (1.0×10^{-4} Torr)、基板温度200℃、MgO蒸着材と基板間の距離400mm、成膜速度15Å/secの条件で、約8000Åの膜厚のMgO薄膜を得た。このMgO薄膜をArイオン（2kV）にて膜表面よりエッチングし、膜厚を膜全体がエッチングされるまでの時間で除した値Spによって耐スパッタリング性を評価した。ここで、膜全体がエッチングされる時間は、膜成分のMgと基板成分のSiとの元素量曲線が交差するまでの時間とする。また、Sp値は小さいほど耐スパッタ性が良好であることを示している。

この結果を表1Bに示す。

表1B

	相対密度	Mgペレット中の残留 硫黄量(ppm)	スプラッシュ(個)	耐スパッタリング性S p(Å/min)
実施例1	95.41	1	1	9.8
実施例2	99.53	5	1	10.0
実施例3	94.11	10	2	10.6
実施例4	92.02	20	3	10.2
実施例5	100.00	15	5	10.5
比較例1	94.00	80	12	11.8
比較例2	97.54	100	10	11.1
比較例3	92.57	120	16	12.5
比較例4	91.89	180	15	12.3
比較例5	99.89	60	24	12.1

これらの結果から、実施例1～5のMgO蒸着材を使用した場合には、スプラッシュが1桁と少なく、またSp値が11.0以下であるのに対し、比較例1～5のMgO蒸着材を使用した場合には、スプラッシュが2桁となり、またSp値が11.0以上となり、耐スパッタ性が低下していることが解る。

同様にして、市販のMgO粉末／クリンカを高周波融解し、その際放出される塩素ガスをトラップし、吸光光度計によりその水溶液の分光透過率を測定し、塩素Cl含有量を測定した。また、原子吸光およびICPにより、MgO純度を測定した。ここで、クリンカの場合は、粉碎して粉末とした。また、MgO純度は、ICPにより得られた主要な不純物金属元素(Al, Si, Fe, Ca, Ni, Na, K, Zr, Cr, V, C)量を100%より差し引いた値で示した。

これらの結果を表2Aに示す。

これらの粉末と水とを作用させてMg(OH)₂溶液を作製し、塩素Cl成分をMgCl₂として分離した後、大気中で焼成をおこなって水分を除去し、塩素Cl成分量の少ない脱塩素MgO粉末を得た。

各脱塩素MgO粉末における塩素Cl量も表2Aに示す。

表2A

	市販のMgO粉末/クリンカ		脱塩素MgO粉末
	純度(%)	塩素量(ppm)	塩素量(ppm)
実施例11	99.99	70	10
実施例12	99.9	80	10
実施例13	99.9	350	30
実施例14	99	600	40
実施例15	99	420	50

<実施例11～14>

この表2Aに示す脱塩素処理を施した脱塩素MgO粉末（平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ ）に対し、バインダとしてポリエチレングリコールを1重量%添加し、メタノール変性アルコールを分散媒とするスラリーを濃度30重量%に調製した。次いでこのスラリーをボールミル（直径5～20mmのナイロンコートスチールボール使用）にて24時間湿式混合した後、真空乾燥機にて 80°C で分散媒を気化させ、引き続き乾式にて解砕することで、平均粒径 $200\mu\text{m}$ の造粒粉末を得た。次に得られた造粒粉末を一軸成形プレス装置にて、 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ で外径 $6.7\text{mm}\phi$ 、厚さ 2.0mm に成形した。更にこの成形体を電気炉に入れ、大気中 1300°C で1時間一次焼成した後、 1650°C で3時間二次焼成した。得られた多結晶焼結体ペレットは、外径 $5.0\pm0.5\text{mm}\phi$ 、厚さ $1.6\pm0.2\text{mm}$ であった。この焼結体の円板を実施例11～14とした。

<実施例15>

この表2Aに示す脱塩素処理を施した脱塩素MgO粉末を電融し、徐冷してインゴットとした後、このインゴットから単結晶部を取り出して破碎し、約2～8mm径で中心径約5mmの板状単結晶ペレットを得て、これを実施例15とした。

<比較例11～14>

脱塩素処理を施す前のMgO粉末を用いて、実施例11～14と同様に多結晶焼結体ペレットを得て、これを比較例11～14とした。

<比較例 15>

脱塩素処理を施す前のMgO粉末を用いて、実施例15と同様に板状単結晶ペレットを得て、これを比較例15とした。

<比較試験と評価>

(a) 相対密度及び塩素Cl量測定

実施例11～15および比較例11～15で得られたペレットの相対密度をそれぞれトルエン中、アルキメデス法で測定した。また、MgO粉末と同様、MgOペレット中の塩素Cl量を測定した。

これらの結果を表2Bに示す。

(b) 塩素とのスプラッシュ評価

MgO蒸着材のスプラッシュ試験は、電子ビーム蒸着装置の半球状のハース（直径50mm、深さ25mm）に実施例1～5および比較例1～5で得られた蒸着材を仕込み、到達真空度 2.66×10^{-4} Pa (2.0×10^{-6} Torr)、O₂分圧 1.33×10^{-2} Pa (1.0×10^{-4} Torr)の雰囲気にして、加速電圧10kV、ビームスキャンエリア約40mmφの電子ビームを照射することで、MgO蒸着材を加熱した。なお、電子ビーム電流量は90mAで10min保持し、その際のハースの状態をデジタルビデオカメラにて直接観察し、飛散する粒子の数をカウントすることで評価した。

この結果を表2Bに示す。

(c) 塩素との耐スパッタリング性評価

実施例11～15および比較例11～15で得られたMgO蒸着材を用いて、膜厚1000Åの熱酸化膜の付いたシリコンウェハ上に、到達真空度 2.66×10^{-4} Pa (2.0×10^{-6} Torr)、O₂分圧 1.33×10^{-2} Pa (1.0×10^{-4} Torr)、基板温度200°C、MgO蒸着材と基板間の距離400mm、成膜速度15Å/secの条件で、約8000Åの膜厚のMgO薄膜を得た。このMgO薄膜をArイオン(2kV)にて膜表面よりエッチングし、膜厚を膜全体

がエッチングされるまでの時間で除した値 S_p によって耐スパッタリング性を評価した。ここで、膜全体がエッチングされる時間は、膜成分の Mg と基板成分の Si との元素量曲線が交差するまでの時間とする。また、 S_p 値は小さいほど耐スパッタ性が良好であることを示している。

この結果を表 2 B に示す。

表 2 B

	相対密度	Mgペレット中の残留塩素量(ppm)	スプラッシュ (個)	耐スパッタリング 性 S_p ($\text{\AA}/\text{min}$)
実施例11	95.66	0.5	2	10.0
実施例12	99.78	5	3	10.8
実施例13	94.88	20	4	10.3
実施例14	92.33	20	3	10.3
実施例15	99.99	20	7	10.8
比較例11	93.88	60	20	11.2
比較例12	98.00	60	16	11.5
比較例13	92.99	200	26	12.2
比較例14	91.49	250	30	12
比較例15	99.94	210	27	12

これらの結果から、実施例 11～15 の MgO 蒸着材を使用した場合には、スプラッシュが 1 桁と少なく、また S_p 値が 11.0 以下であるのに対し、比較例 11～15 の MgO 蒸着材を使用した場合には、スプラッシュが 2 桁となり、また S_p 値が 11.0 以上となり、耐スパッタ性が低下していることが解る。

次に同様にして、市販の MgO 粉末／クリンカをインパルス融解し、その際放出される NO_2 ガスの熱伝導率により、窒素 N 含有量を測定した。また、原子吸光および ICP により、 MgO 純度を測定した。ここで、クリンカの場合は、粉碎して粉末とした。また、 MgO 純度は、ICP により得られた主要な不純物金属元素 (Al , Si , Fe , Ca , Ni , Na , K , Zr , Cr , V , C) 量を 100% より差し引いた値で示した。

これらの結果を表 1 に示す。

これらのMgO粉末を、330～500℃、0.1～2時間の温度条件で真空加熱して脱窒素処理をおこない、窒素成分量の少ない脱窒素MgO粉末を得る。

各脱窒素MgO粉末における窒素N量も表3Aに示す。

表3A

	市販のMgO粉末/クリンカ		脱窒素MgO粉末
	純度(%)	窒素量(ppm)	窒素量(ppm)
実施例21	99.9	270	80
実施例22	99.9	300	150
実施例23	99	400	180
実施例24	99	410	50

<実施例21～23>

この表3Aに示す脱窒素処理を施した脱窒素MgO粉末（平均粒径0.3μm）に対し、バインダとしてポリエチレングリコールを1重量%添加し、メタノール変性アルコールを分散媒とするスラリーを濃度30重量%に調製した。次いでこのスラリーをボールミル（直径5～20mmのナイロンコートスチールボール使用）にて24時間湿式混合した後、真空乾燥機にて80℃で分散媒を気化させ、引き続き乾式にて解砕することで、平均粒径200μmの造粒粉末を得た。次に得られた造粒粉末を一軸成形プレス装置にて、1000kg/cm²で外径6.7mmφ、厚さ2.0mmに成形した。更にこの成形体を電気炉に入れ、大気中1300℃で1時間一次焼成した後、1650℃で3時間二次焼成した。得られた多結晶焼結体ペレットは、外径5.0±0.5mmφ、厚さ1.6±0.2mmであった。この焼結体の円板を実施例21～23とした。

<実施例24>

この表1に示す脱窒素処理を施した脱窒素MgO粉末を電融し、徐冷してインゴットとした後、このインゴットから単結晶部を取り出して破碎し、約2～8mm径で中心径約5mmの板状単結晶ペレットを得て、これを実施例24とした。

<比較例 2 1 ~ 2 3 >

脱窒素処理を施す前のMgO粉末を用いて、実施例 2 1 ~ 2 3 と同様に多結晶焼結体ペレットを得て、これを比較例 2 1 ~ 2 3 とした。

<比較例 2 4 >

脱窒素処理を施す前のMgO粉末を用いて、実施例 2 4 と同様に板状単結晶ペレットを得て、これを比較例 2 4 とした。

<比較試験と評価>

(a) 相対密度及び窒素N量測定

実施例 2 1 ~ 2 4 および比較例 2 1 ~ 2 4 で得られたペレットの相対密度をそれぞれトルエン中、アルキメデス法で測定した。また、MgO粉末と同様、MgOペレット中の窒素N量を測定した。

これらの結果を表 3 B に示す。

(b) 窒素Nとスプラッシュ評価

MgO蒸着材のスプラッシュ試験は、電子ビーム蒸着装置の半球状のハース（直径50mm、深さ25mm）に実施例 2 1 ~ 2 4 および比較例 2 1 ~ 2 4 で得られた蒸着材を仕込み、到達真空度 2.66×10^{-4} Pa (2.0×10^{-6} Torr)、O₂分圧 1.33×10^{-2} Pa (1.0×10^{-4} Torr)の雰囲気にして、加速電圧10kV、ビームスキャンエリア約40mmφの電子ビームを照射することで、MgO蒸着材を加熱した。なお、電子ビーム電流量は90mAで10min保持し、その際のハースの状態をデジタルビデオカメラにて直接観察し、飛散する粒子の数をカウントすることで評価した。

この結果を表 3 B に示す。

(c) 窒素Nと耐スパッタリング性評価

実施例 2 1 ~ 2 4 および比較例 2 1 ~ 2 4 で得られたMgO蒸着材を用いて、膜厚1000Åの熱酸化膜の付いたシリコンウェハ上に、到達真空度 $2.66 \times$

$1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($2.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$)、 O_2 分圧 $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ($1.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$)、基板温度 200°C 、 MgO 蒸着材と基板間の距離 400 mm 、成膜速度 $15 \text{ \AA/s}$ の条件で、約 $8000 \text{ \AA}$ の膜厚の MgO 薄膜を得た。この MgO 薄膜を Ar イオン (2 kV) にて膜表面よりエッチングし、膜厚を膜全体がエッチングされるまでの時間で除した値 S_p によって耐スパッタリング性を評価した。ここで、膜全体がエッチングされる時間は、膜成分の Mg と基板成分の Si との元素量曲線が交差するまでの時間とする。また、 S_p 値は小さいほど耐スパッタ性が良好であることを示している。

この結果を表 3 B に示す。

表 3 B

	相対密度	Mgペレット中の残留窒素量(ppm)	スプラッシュ (個)	耐スパッタリング 性 S_p ($\text{\AA}/\text{min}$)
実施例 21	99.50	0.5	3	10.7
実施例 22	94.84	20	2	10.6
実施例 23	92.22	100	3	10.8
実施例 24	100.00	40	6	10.8
比較例 21	97.13	230	15	11.3
比較例 22	92.88	250	22	12.0
比較例 23	91.41	330	18	12.2
比較例 24	99.80	300	26	12.5

これらの結果から、実施例 21～24 の MgO 蒸着材を使用した場合には、スプラッシュが 1 桁と少なく、また S_p 値が 11.0 以下であるのに対し、比較例 21～24 の MgO 蒸着材を使用した場合には、スプラッシュが 2 桁となり、また S_p 値が 11.0 以上となり、耐スパッタ性が低下していることが解る。

さらに、同様にして、市販の MgO 粉末/クリンカをインパルス融解し、その際放出される PO_2 ガスの熱伝導率により、リン P 含有量を測定した。また、原子吸光および ICP により、 MgO 純度を測定した。ここで、クリンカの場合は、粉碎して粉末とした。また、 MgO 純度は、ICP により得られた主要な不純物金属元素 (Al , Si , Fe , Ca , Ni , Na , K , Zr , Cr , V , C) 量

を100%より差し引いた値で示した。

これらの結果を表4Aに示す。

これらのMgO粉末を、800～1200℃、0.1～2時間の温度条件で真空加熱して脱リン素処理をおこない、リン成分量の少ない脱リンMgO粉末を得る。

各脱リンMgO粉末におけるリンP量も表4Aに示す。

表4A

	市販のMgO粉末/クリンカ		脱リンMgO粉末
	純度(%)	リン量(ppm)	リン量(ppm)
実施例31	99.99	50	5
実施例32	99.9	100	20
実施例33	99.9	120	15
実施例34	99	180	30
実施例35	99	200	15

<実施例31～34>

この表1に示す脱リン処理を施した脱リンMgO粉末（平均粒径0.3μm）に対し、バインダとしてポリエチレングリコールを1重量%添加し、メタノール変性アルコールを分散媒とするスラリーを濃度30重量%に調製した。次いでこのスラリーをボールミル（直径5～20mmのナイロンコートスチールボール使用）にて24時間湿式混合した後、真空乾燥機にて80℃で分散媒を気化させ、引き続き乾式にて解砕することで、平均粒径200μmの造粒粉末を得た。次に得られた造粒粉末を一軸成形プレス装置にて、1000kg/cm²で外径6.7mmφ、厚さ2.0mmに成形した。更にこの成形体を電気炉に入れ、大気中1300℃で1時間一次焼成した後、1650℃で3時間二次焼成した。得られた多結晶焼結体ペレットは、外径5.0±0.5mmφ、厚さ1.6±0.2mmであった。この焼結体の円板を実施例31～34とした。

<実施例 3 5>

この表 1 に示す脱リン処理を施した脱リンMgO粉末を電融し、徐冷してインゴットとした後、このインゴットから単結晶部を取り出して破碎し、約2～8mm径で中心径約5mmの板状単結晶ペレットを得て、これを実施例35とした。

<比較例 3 1～3 4>

脱リン処理を施す前のMgO粉末を用いて、実施例31～34と同様に多結晶焼結体ペレットを得て、これを比較例31～34とした。

<比較例 3 5>

脱リン処理を施す前のMgO粉末を用いて、実施例35と同様に板状単結晶ペレットを得て、これを比較例35とした。

<比較試験と評価>

(a) 相対密度及びリンP量測定

実施例31～35および比較例31～35で得られたペレットの相対密度をそれぞれトルエン中、アルキメデス法で測定した。また、MgO粉末と同様、MgOペレット中のリンP量を測定した。

これらの結果を表4Bに示す。

(b) リンとスプラッシュ評価

MgO蒸着材のスプラッシュ試験は、電子ビーム蒸着装置の半球状のハース（直径50mm、深さ25mm）に実施例1～5および比較例1～5で得られた蒸着材を仕込み、到達真空度 2.66×10^{-4} Pa（ 2.0×10^{-6} Torr）、 O_2 分圧 1.33×10^{-2} Pa（ 1.0×10^{-4} Torr）の雰囲気にして、加速電圧10kV、ビームスキャンエリア約40mmφの電子ビームを照射することで、MgO蒸着材を加熱した。なお、電子ビーム電流量は90mAで10min保持し、その際のハースの状態をデジタルビデオカメラにて直接観察し、飛散する粒子の数をカウントすることで評価した。

この結果を表 4 B に示す。

(c) 耐スパッタリング性評価

実施例 3 1 ～ 3 5 および比較例 3 1 ～ 3 5 で得られた Mg O 蒸着材を用いて、膜厚 1 0 0 0 Å の熱酸化膜の付いたシリコンウェハ上に、到達真空度 2.66×10^{-4} Pa (2.0×10^{-6} Torr)、O₂ 分圧 1.33×10^{-2} Pa (1.0×10^{-4} Torr)、基板温度 2 0 0 °C、Mg O 蒸着材と基板間の距離 4 0 0 mm、成膜速度 1 5 Å / s e c の条件で、約 8 0 0 0 Å の膜厚の Mg O 薄膜を得た。この Mg O 薄膜を Ar イオン (2 k V) にて膜表面よりエッチングし、膜厚を膜全体がエッチングされるまでの時間で除した値 S p によって耐スパッタリング性を評価した。ここで、膜全体がエッチングされる時間は、膜成分の Mg と基板成分の Si との元素量曲線が交差するまでの時間とする。また、S p 値は小さいほど耐スパッタ性が良好であることを示している。

この結果を表 4 B に示す。

表 4 B

	相対密度	Mgペレット中の残留リン量(ppm)	スプラッシュ (個)	耐スパッタリング性 Sp (Å/min)
実施例31	95.20	0.5	1	10.0
実施例32	99.01	17	1	9.8
実施例33	95.01	8	2	10.8
実施例34	92.77	20	2	10.9
実施例35	100.00	10	7	10.7
比較例31	94.88	40	13	11.6
比較例32	97.54	60	10	11.6
比較例33	92.57	70	19	12.0
比較例34	91.89	120	11	12.5
比較例35	99.89	50	19	12.0

これらの結果から、実施例 3 1 ～ 3 5 の Mg O 蒸着材を使用した場合には、スプラッシュが 1 桁と少なく、また S p 値が 1 1. 0 以下であるのに対し、比較例 3 1 ～ 3 5 の Mg O 蒸着材を使用した場合には、スプラッシュが 2 桁となり、また S p 値が 1 1. 0 以上となり、耐スパッタ性が低下していることが解る。

<比較試験と評価（続き）>

（d）単結晶と多結晶の硬さ（材料の脆性）比較

焼結法による多結晶ペレットである実施例3と、電融法による単結晶ペレットである実施例5とでビッカース硬度（HV）、破壊靱性（ K_{Ic} ）の測定をおこなった。

ビッカース硬度（HV）は、実施例3と実施例5において、それぞれ 608 ± 35 、 698 ± 51 （実測値）で、単結晶である実施例5が15%程高いが、一方破壊靱性（ K_{Ic} ）は、それぞれ $1.91 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $1.26 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$ （実測値）で単結晶である実施例5は34%程低く、一旦マイクロクラックが発生すると直ちに伝播し、蒸着材破片の飛散（スプラッシュ）が起こり易いと考えられる。

（e）結晶質によるスプラッシュ比較試験

上記（b）におけるスプラッシュ評価と同様に、多結晶ペレットである実施例3と、単結晶ペレットである実施例5とでスプラッシュ試験をおこなった。

ここでのスプラッシュ評価は、前述した内容とほぼ同じだが、電子ビーム電流値を30～240mAに順次増加させ、各電流値で1min間保持した際の値を示した。その結果を図1に示す。

図1の結果から単結晶ペレットに比べて、多結晶ペレットである実施例3の方が、スプラッシュ発生は半分以下であることがわかる。

また、このときのスプラッシュ粒を調べた。その結果を図2に示す。

図2によれば、単結晶からのスプラッシュ粒はりん片状であり、これは結晶面でのへき開が起こったためと推定される。一方、多結晶では形状は不規則で、これは結晶粒界での破断が進行したためと推定される。単結晶はガス化成分が内部に均一に存在し、一方多結晶は表面／粒界面に偏在（各種分析結果）し、材料内部のガス化成分の加熱による体積膨張がスプラッシュの引き金となると考えら

れる。ただし多結晶では単結晶に比べ脆性が高いため、一旦材料にマイクロクラックが発生しても直ちにスプラッシュには至らない。またその場合にはガス化成分が抜けるパスが出来るためさらにスプラッシュは起こりにくくなると予想される。このため多結晶は単結晶に比べ、スプラッシュ量が少なかった（表 1 B、表 2 B、表 3 B、表 4 B、図 1）と考えられる。以上のように材料の脆性も重要だが、表 1 B、表 2 B、表 3 B、表 4 B より、スプラッシュの引き金となるガス化成分量の低減が、スプラッシュをさらに抑えることにより一層効果的であることがわかる。

（f）ガス化成分偏在評価

次に、実施例 4 における多結晶ペレット内において、粒状・粒界部分、最表面、および、全体に対して次のような組成・形態分析をおこなった。

1. 粒界・粒状部分分析：TEM-EDX（透過型電子顕微鏡形態観察）により、分析点 30 nmφでおこなった。
2. 最表面分析；ESCAにより評価。アルゴンイオンでサンプル表面を0.5分間スパッタエッチング（最表面より約0.5 nmのエッチング）してクリーニングした後の表面の分析。分析深さは0.5～5 nm程度。
3. 全体分析；サンプル全体を高周波溶解し、その際放出されるSO₂ ガスの赤外線吸収量により硫黄S量を測定した。
4. 全体分析；サンプル全体を高周波溶解し、その際放出される塩素ガスをトラップし、吸光光度計によりその水溶液の分光透過率を測定し、塩素量を測定した。
5. 全体分析；サンプル全体を高周波溶解し、その際放出されるその際放出されるNO₂ ガスの熱伝導率により測定した。
6. 全体分析；サンプル全体を高周波溶解し、その際放出されるその際放出されるPO₂ ガスの熱伝導率により測定した。

これらの結果を表 5，表 6 および図 3 に示す。

図 3 はサンプルの断面TEM写真であり、図において、符号 1～5 は測定点を

示すものであり、点 1～3 は粒界部分に、また、点 4, 5 は結晶粒部分（粒状部分）に位置している。また、各点 1～5 を表においては # 1～# 5 で示している。

表 5

粒界(分析エリア: 30nm ϕ)

	#1	#2	#3	average
Mg	48.87	48.54	47.75	48.39
O	49.78	50.53	50.94	50.42
Si	0.60	0.64	0.72	0.65
Fe	0.19	0.04	0.13	0.12
Cr	0.00	0.00	0.01	0.00
Ca	0.02	0.00	0.00	0.01
Al	0.26	0.00	0.23	0.16
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.08	0.00	0.00	0.03
K	0.00	0.03	0.00	0.01
Cl	0.01	0.01	0.00	0.01
N	0.14	0.14	0.13	0.14
S	0.04	0.03	0.03	0.03
P	0.04	0.04	0.04	0.04

単位: 元素%

表 6

粒内(分析エリア: 30nm ϕ)

	#4	#5	average
Mg	48.87	48.54	48.71
O	50.52	51.18	50.85
Si	0.04	0.20	0.12
Fe	0.00	0.00	0.00
Cr	0.01	0.02	0.01
Ca	0.02	0.03	0.02
Al	0.00	0.00	0.00
Ni	0.00	0.00	0.00
Na	0.49	0.00	0.25
K	0.01	0.00	0.01
Cl	0.00	0.00	0.00
N	0.02	0.02	0.02
S	0.00	0.00	0.00
P	0.00	0.00	0.00

単位: 元素%

< 結果 >

1. 硫黄 S は粒界部分に 0. 0 3 元素% 偏在することは確認されたが、粒状部分においてはその濃度が低すぎ、直接検出できない検出限界以下であった。

多結晶最表面の硫黄 S は硫酸塩の形態で 0. 9 元素% 存在することから、粒界でも同様であると推察される。

一方赤外吸収分析では、硫黄 S が 2 0 p p m (0. 0 0 2 重量%) だったため、概算される硫黄量は 0. 0 0 1 6 元素% 以下であることから、粒界に極めて多くの S が存在し、粒状部分と粒界部分とにおける硫黄の含有比は 1 8 倍以上であることが判る。

2. 塩素 C l は粒界部分に 0. 0 1 元素% 偏在することは確認されたが、粒状部分においてはその濃度が低すぎ、直接検出できない検出限界以下であった。

また、多結晶最表面の塩素 C l は塩化物の形態で存在することから、粒界でも

同様であると推察される。

一方分光透過率測定では、塩素C lが20 ppm (0.002重量%)だったため、概算される塩素C l量は0.002元素%以下であることから、粒界に極めて多くの塩素C lが存在し、粒状部分と粒界部分とにおける塩素C lの含有比は5倍以上であることが判る。

3. 窒素Nは粒界部分に0.14元素%存在することが確認され、粒状部分に0.02元素%存在することが検出できた。

また、多結晶最表面の窒素Nはアンモニウム塩、アンモニア、窒化物の複合形態で存在することから、粒界でも同様であると推察される。

一方全体分析では、窒素Nが100 ppm (0.01重量%)だったため、概算される窒素N量は0.015元素%以下であることから、粒界に極めて多くの窒素Nが存在し、粒状部分と粒界部分とにおける窒素Nの含有比は7～9倍であることが判る。

4. リンPは粒界部分に0.04元素%偏在することは確認されたが、粒状部分においてはその濃度が低すぎ、検出できない検出限界以下であった。

また、多結晶最表面のリンPはリン酸塩、リン酸 (P_4O_{10})、メタリン酸塩等の形態で存在することから、粒界でも同様であると推察される。

一方全体分析では、リンPが30 ppm (0.003重量%)だったため、概算されるリンP量は0.003元素%以下であることから、粒界に極めて多くのリンPが存在し、粒状部分と粒界部分とにおけるリンPの含有比は13倍以上であることが判る。

このように、表5、表6の結果から、結晶粒部分（粒状部分）にはガス化成分が殆ど存在せず、また、粒界部分にガス化成分が殆ど偏在していることがわかる。

本発明のMgO蒸着材によれば、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、硫黄S含有量が0.01~50ppm、塩素Cl含有量が0.01~50ppm、窒素N含有量が0.01~200ppm、リンP含有量が0.01~30ppmとしたことにより、このようなMgO蒸着材料を用いて、電子ビーム蒸着法またはイオンプレーティング法によりAC型PDP等のMgO保護膜を成膜した際には、スプラッシュの発生程度が低減して、保護膜として、MgOの膜密度、膜厚分布、光透過性、耐スパッタ性、放電特性（放電電圧、放電応答性等）、絶縁性等の膜特性を向上することができるという効果を奏する。

また、本発明のMgO蒸着材の製造方法において、硫黄S含有量が0.01~50ppm、塩素Cl含有量が0.01~50ppm、窒素N含有量が0.01~200ppm、リンP含有量が0.01~30ppmのMgO粉末を原料として用いることにより、上記のようなMgO蒸着材を製造することが可能となる。

1. MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、ガス化成分含有量が0.01~200ppmの多結晶ペレットとされることを特徴とするMgO蒸着材。
2. 請求項1記載のMgO蒸着材において、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、硫黄S含有量平均値が0.01~50ppmの多結晶ペレットとされることを特徴とするMgO蒸着材。
3. 前記多結晶ペレットが硫黄S含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも硫黄S含有量が高い粒界部分とを有することを特徴とする請求項2記載のMgO蒸着材。
4. 前記粒状部分と前記粒界部分における硫黄Sの含有量の比が5より大きいことを特徴とする請求項3記載のMgO蒸着材。
5. 請求項1記載のMgO蒸着材において、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、塩素Cl含有量平均値が0.01~50ppmの多結晶ペレットとされることを特徴とするMgO蒸着材。
6. 前記多結晶ペレットが塩素Cl含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも塩素Cl含有量が高い粒界部分とを有することを特徴とする請求項5記載のMgO蒸着材。
7. 前記粒状部分と前記粒界部分における塩素Clの含有量の比が5より大きいことを特徴とする請求項6記載のMgO蒸着材。
8. 請求項1記載のMgO蒸着材において、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、窒素N含有量平均値が0.01~200ppmの多結晶ペレットとされることを特徴とするMgO蒸着材。
9. 前記多結晶ペレットが窒素N含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも窒素N含有量が高い粒界部分とを有することを特徴とする請求項8記載のMgO蒸着材。
10. 前記粒状部分と前記粒界部分における窒素Nの含有量の比が5より大きいことを特徴とする請求項9記載のMgO蒸着材。

11. 請求項1記載のMgO蒸着材において、MgO純度が99.0%以上かつ相対密度が90.0%以上で、リンP含有量平均値が0.01~30ppmの多結晶ペレットとされることを特徴とするMgO蒸着材。

12. 前記多結晶ペレットがリンP含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりもリンP含有量が高い粒界部分とを有することを特徴とする請求項11記載のMgO蒸着材。

13. 前記粒状部分と前記粒界部分とにおけるリンPの含有量の比が5より大きいことを特徴とする請求項12記載のMgO蒸着材。

14. 純度が99.0%以上かつガス化成分含有量が0.01~200ppmのMgO粉末を原料として焼結法により多結晶ペレットとすることを特徴とするMgO蒸着材の製造方法。

15. 請求項14記載のMgO蒸着材の製造方法において、純度が99.0%以上かつ硫黄S含有量が0.01~50ppmのMgO粉末を原料として焼結法により多結晶ペレットとすることを特徴とするMgO蒸着材の製造方法。

16. 前記多結晶ペレットには硫黄S含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも硫黄S含有量が高い粒界部分とを形成することを特徴とする請求項15記載のMgO蒸着材の製造方法。

17. 前記粒状部分と前記粒界部分とにおける硫黄Sの含有量の比を5より大きくすることを特徴とする請求項16記載のMgO蒸着材の製造方法。

18. 請求項14記載のMgO蒸着材の製造方法において、純度が99.0%以上かつ塩素Cl含有量が0.01~50ppmのMgO粉末を原料として焼結法により多結晶ペレットとすることを特徴とするMgO蒸着材の製造方法。

19. 前記多結晶ペレットには塩素Cl含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも塩素Cl含有量が高い粒界部分とを形成することを特徴とする請求項18記載のMgO蒸着材の製造方法。

20. 前記粒状部分と前記粒界部分とにおける塩素Clの含有量の比を5より大きくすることを特徴とする請求項19記載のMgO蒸着材の製造方法。

21. 請求項14記載のMgO蒸着材の製造方法において、純度が99.0%

以上かつ窒素N含有量が0.01～200ppmのMgO粉末を原料として焼結法により多結晶ペレットとすることを特徴とするMgO蒸着材の製造方法。

22. 前記多結晶ペレットには窒素N含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりも窒素N含有量が高い粒界部分とを形成することを特徴とする請求項21記載のMgO蒸着材の製造方法。

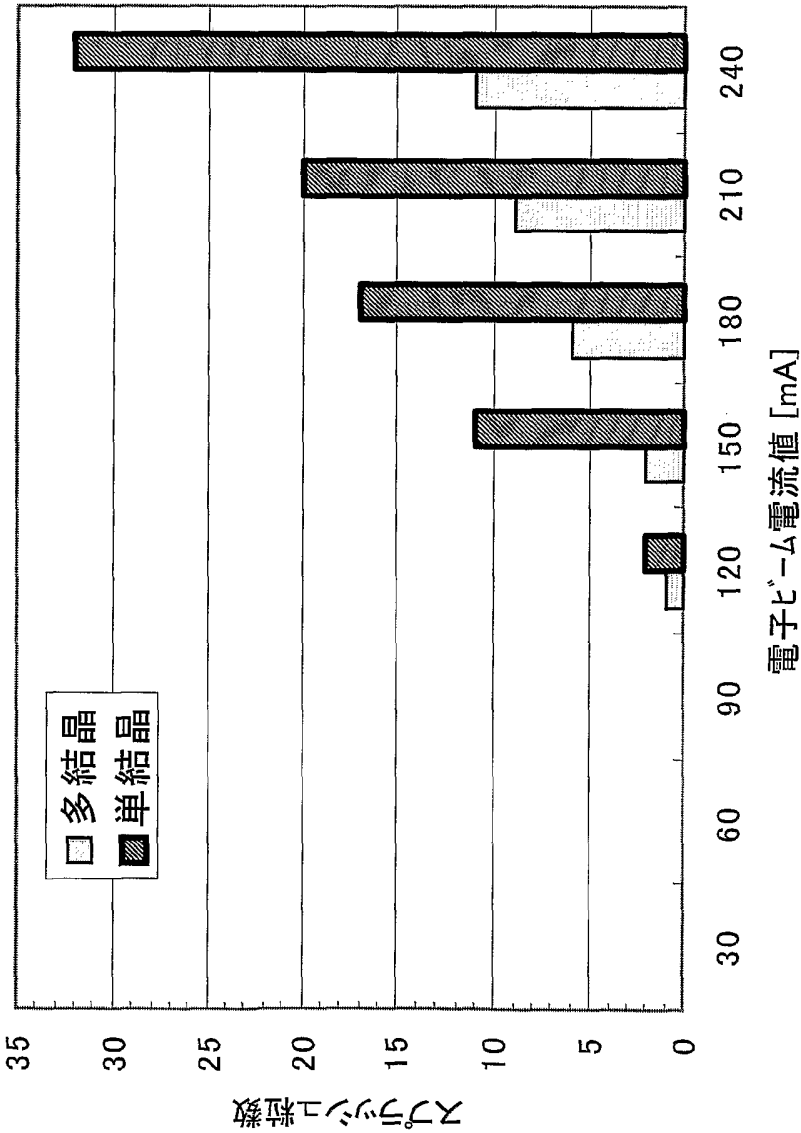
23. 前記粒状部分と前記粒界部分とにおける窒素Nの含有量の比を5より大きくすることを特徴とする請求項22記載のMgO蒸着材の製造方法。

24. 請求項14記載のMgO蒸着材の製造方法において、純度が99.0%以上かつリンP含有量が0.01～30ppmのMgO粉末を原料として焼結法により多結晶ペレットとすることを特徴とするMgO蒸着材の製造方法。

25. 前記多結晶ペレットにはリンP含有量が低い粒状部分と、該粒状部分よりもリンP含有量が高い粒界部分とを形成することを特徴とする請求項24記載のMgO蒸着材の製造方法。

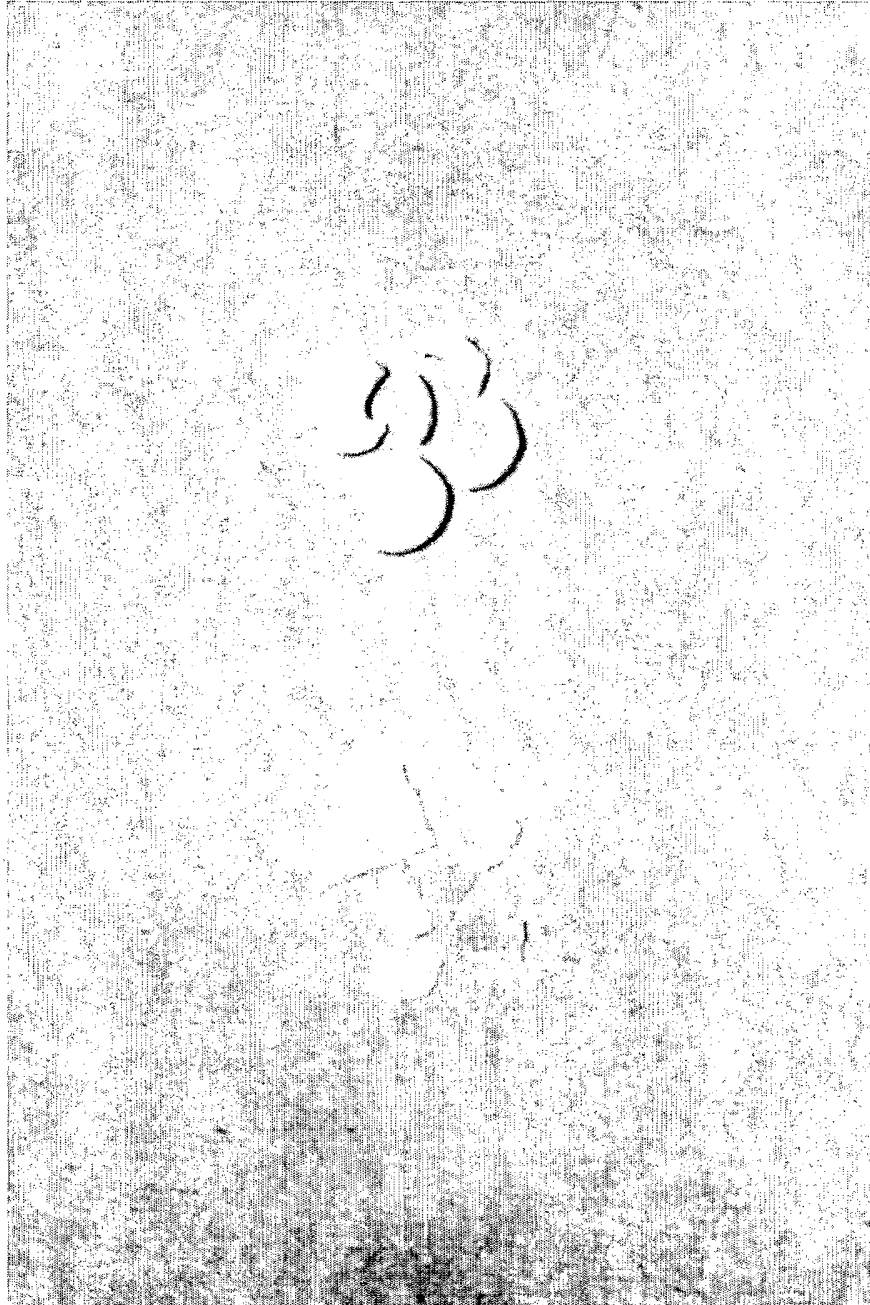
26. 前記粒状部分と前記粒界部分とにおけるリンPの含有量の比を5より大きくすることを特徴とする請求項25記載のMgO蒸着材の製造方法。

図 1



2/3

図 2



多結晶

単結晶

3/3

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C14/24, C04B35/00

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)

Int.Cl⁷ C23C14/00-14/58, C04B35/00, C01F1/00-17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WEB OF SCIENCE, JOIS: MgO, impurity, vapor(w) deposition, evaporation.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-63171 A (Mitsubishi Materials Corp.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims (Family: none)	1-26
Y	JP 10-018026 A (ULVAC Japan Ltd.), 10 January, 1998 (10.01.98), Par. No. [0005] (Family: none)	1-26
Y	JP 09-235667 A (Mitsubishi Materials Corp.), 09 September, 1997 (09.09.97), Par. Nos. [0011] to [0012] (Family: none)	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 February, 2003 (17.02.03)	Date of mailing of the international search report 04 March, 2003 (04.03.03)
---	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12541

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-213875 A (Mitsubishi Electric Corp.), 06 August, 1999 (06.08.99), Par. Nos. [0036] to [0043] (Family: none)	1-26
Y	JP 55-031129 A (Hitachi Metals, Ltd.), 05 March, 1980 (05.03.80), Claims; page 1, right column, lines 8 to 12 (Family: none)	1-26
Y	JP 63-203764 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 23 August, 1988 (23.08.88), Page 3, upper right column, line 13 to lower left column, line 13 (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C14/24, C04B35/00

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. Cl⁷ C23C14/00-14/58, C04B35/00, C01F1/00-17/00

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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003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)

WEB OF SCIENCE, JOIS : MgO, impurity, vapor(w)deposition, evaporation

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-63171 A (三菱マテリアル株式会社) 2000.02.29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-26
Y	JP 10-018026 A (日本真空技術株式会社) 1998.01.10, [0005]段落 (ファミリーなし)	1-26
Y	JP 09-235667 A (三菱マテリアル株式会社) 1997.09.09, [0011]~[0012]段落 (ファミリーなし)	1-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

17.02.03

国際調査報告の発送日

04.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)

板谷 一弘

4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 請求の範囲の番号
Y	JP 11-213875 A (三菱電機株式会社) 1999.08.06, [0036]～[0043]段落 (ファミリーなし)	1-26
Y	JP 55-031129 A (日立金属株式会社) 1980.03.05, 特許請求の範囲、第1頁右欄第8行～12行 (ファミリーなし)	1-26
Y	JP 63-203764 A (三井造船株式会社) 1988.08.23, 第3頁右上欄第13行～左下欄第13行 (ファミリーなし)	1-26