

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年4月4日(04.04.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/047245 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 11/38 (2012.01) H01J 11/24 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/073678
- (22) 国際出願日: 2012年9月14日(14.09.2012)
- (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 2011-214175 2011年9月29日(29.09.2011) JP
特願 2012-132759 2012年6月12日(12.06.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人大阪大学(OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 Osaka
(JP). 旭硝子株式会社(Asahi Glass Company, Limited)
[JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目
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): 佐藤 了平
(SATO Ryohei) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山
田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内 Osaka
(JP). 岩田 剛治(IWATA Yoshiharu) [JP/JP]; 〒

5650871 大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大
学法人大阪大学内 Osaka (JP). 宮川 春彦(MIY-
AGAWA Haruhiko) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田
市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内
Osaka (JP). 瀬戸 要(SETO Kaname) [JP/JP]; 〒
1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 晃男(FUJI-
WARA Teruo) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸
の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo
(JP). 赤尾 安彦(AKAO Yasuhiko) [JP/JP]; 〒
1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

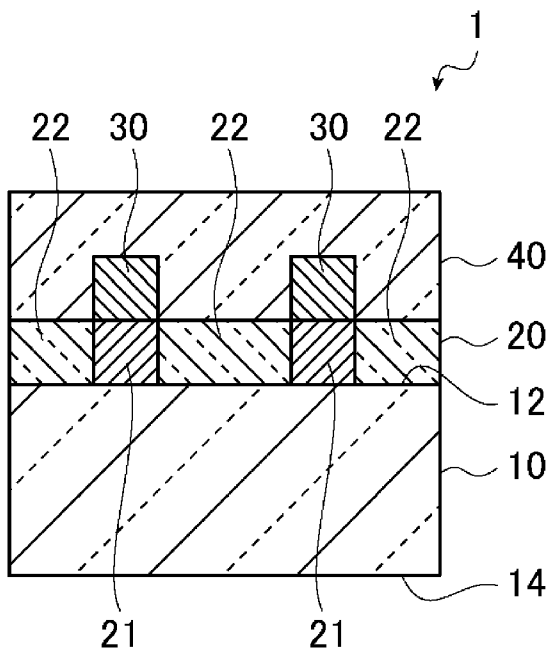
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.);
〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号
栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: SUBSTRATE WITH ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電極付き基板

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a substrate with an electrode containing no ITO. The present invention provides a substrate with an electrode, comprising the following: a transparent substrate (10) that has a first principal surface (12) and a second principal surface (14) opposite said first principal surface; a metal-oxide layer (20) formed on top of the aforementioned first principal surface; and a metal electrode (30) formed on top of the metal-oxide layer. The metal-oxide layer has an electrode-bearing section (21), on top of which the metal electrode is formed, and a no-electrode section (22), on top of which the metal electrode is not formed. The electrode-bearing section has a higher optical density than the no-electrode section.

(57) 要約: 本発明は、ITOレスの電極付き基板を提供する。本発明は、第1主面(12)と当該第1主面に対向する第2主面(14)とを有する透明基板(10)と、前記第1主面上に形成された金属酸化物層(20)と、前記金属酸化物層上に形成された金属電極(30)と、を備え、前記金属酸化物層は、当該層上に前記金属電極が形成されている電極部(21)と、当該層上に前記金属電極が形成されていない非電極部(22)と、を有し、前記電極部は前記非電極部よりも光吸収性が高い、電極付き基板を提供する。

WO 2013/047245 A1



PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電極付き基板

技術分野

[0001] 本発明は、電極付き基板に関する。

背景技術

[0002] プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」ともいう。）は、DC型とAC型とに大別されるが、その動作原理はガス放電に伴う発光現象を利用したものである。

例えば、AC型では、図15に示すように、対向する透明な前面基板101および背面基板102の間に形成した隔壁103によりセル（空間）を区画し、セル内には可視発光が少なく紫外線発光効率が高いHe+Xe、Ne+Xeなどのペニング混合ガスを封入する。そして、セル内でプラズマ放電を発生させ、セル内壁の蛍光体層110を発光させて表示画面上に画像を形成させる。

[0003] このようなPDPにおいては、画像を形成する画素にプラズマ放電を発生させるための電極として、透明な前面基板101上に透明導電膜からなる表示電極105およびその電極の一部にバス電極106を形成する。また、背面基板102にアドレス電極107をパターンニングして形成する。そして、表示電極105とアドレス電極107との間の絶縁を確保しプラズマを安定に発生させるために、また、電極がプラズマに侵食されるのを防ぐために、誘電体層108およびMgO保護層109で表示電極105、バス電極106およびブラックストライプ104を被覆する。

[0004] 前面基板101の表示電極105としては、一般的に高透過率、低比抵抗値のITO（酸化スズがドーパされた酸化インジウム）が使用されている。表示電極105は、前面基板101であるガラス基板上に成膜されたITOを、フォトリソグラフィ・エッチングプロセスでパターンニングすることによって形成される。表示電極105上に形成されるバス電極106は、表示電

極105上に銀フリットを塗布し、フォトリソグラフィプロセスでパターンニングを行った後、約600℃で焼成を行い、誘電体フリットを銀フリット上に塗布後、約600℃で焼成されて形成される。

- [0005] PDPの前面基板用の表示電極として必要な特性としては、誘電体フリット焼成後において低比抵抗値であること、パネル化した際に人が見る方向であるガラス面側（非成膜面）の反射率が低いこと等が求められる。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：国際公開第2006/019032号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 液晶ディスプレイ（LCD）およびPDPなどのフラットパネルディスプレイ（FPD）においては、ITO透明電極が使用されている（例えば、特許文献1を参照）。

しかし、近年のFPDの急速な普及に伴い、ITOの主原料であるインジウムは、将来的には枯渇することも懸念されている。そのため、インジウムを主原料とするITOを使用しないPDPの開発が急務となっている。

またPDPにおいてはコストダウンという観点からも、高価なインジウムを主原料とするITOを使用しないITOレス化が要求されている。

- [0008] ITO透明電極を形成する場合、まず、スパッタリング等の手法を用いてガラス基板上にITOのベタ膜を形成し、その後、必要な電極形状とするためにウェットパターンニングによって不要部位を除去する。

つまり、ITO透明電極を得る過程においては、スパッタリングおよびパターンニングの工程が必須となっている。ITOレス化が実現されれば、工程簡素化の観点からも有利である。

- [0009] また、PDPにおいては、セル中に充填する希ガスとして高濃度のキセノンを追加することで発光効率が向上することが知られており、これにより省

エネ化を図ることができる。そして、キセノンを使用して良好な発光効率を得るためには、比較的細い電極を形成する必要がある。

しかし、ITO透明電極は比較的高比抵抗値であるため線幅を比較的太くしなければならず、ITOの使用が良好な発光効率の障害となっている。

[0010] なお、ITOレス化という観点から、従来のPDP前面基板製造プロセスから単にITO電極形成工程を省略し、銀電極のみで電極を形成することが考えられる。しかし、銀電極は焼成時に収縮して寸法精度が劣化するため、高精度の電極パターンを得ることが非常に難しいという別の問題が生ずる。

[0011] そこで、本発明者らは、電極の構成材料として実績のあるアルミニウム（Al）に再度着目し、ITOレス化の検討を行った。その結果、PDP前面基板の電極を構成する材料としてAlを採用することで、良好な寸法精度は得られるものの、高い反射率を有するものであるため、外光が電極によって反射してしまい、コントラストが低下してしまう問題があることが明らかとなった。

[0012] 本発明は、以上のような点を鑑みてなされたものであり、ITOレスの電極付き基板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

[0013] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。その結果、焼成前（as-depo）の状態、光吸収性を有し、光学干渉の効果で低反射性を発揮する金属酸化物層を、透明基板と金属電極との間に形成することにより、本発明を完成させた。当該金属酸化物層は、金属電極が形成されていない部位（非電極部）においては、焼成によって酸化が進み、光吸収性が低下して、高透過性となる。その一方で、金属電極が形成されている部位（電極部）においては、焼成されても金属電極によって酸化状態が維持されるため、低反射性が維持される。また、当該金属酸化物層は、パターニングが不要である。

すなわち、本発明は、以下の（１）～（８）を提供する。

[0014] （１）第１主面と当該第１主面に対向する第２主面とを有する透明基板と

、前記第1主面上に形成された金属酸化物層と、前記金属酸化物層上に形成された金属電極と、を備え、前記金属酸化物層は、当該層上に前記金属電極が形成されている電極部と、当該層上に前記金属電極が形成されていない非電極部と、を有し、前記電極部は前記非電極部よりも光吸収性が高い、電極付き基板。

[0015] (2) 前記第2主面の法線方向に対して入射角 5° で前記第2主面側から入射された波長 $350\sim 800\text{ nm}$ の光に対する前記電極部の反射率のうち、この波長範囲で最低値を示す反射率が、 20% 以下である、前記(1)に記載の電極付き基板。

[0016] (3) 前記第1主面の法線方向に対して入射角 0° で前記第1主面側から入射された波長 550 nm の光に対する前記非電極部の透過率が、 65% 以上である、前記(1)または(2)に記載の電極付き基板。

[0017] (4) 前記非電極部の比抵抗値が、 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である、前記(1)～(3)のいずれか1つに記載の電極付き基板。

[0018] (5) 前記金属酸化物層が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブのいずれかを 95 質量%以上含有する、前記(1)～(4)のいずれか1つに記載の電極付き基板。

[0019] (6) 前記金属酸化物層および前記金属電極を覆う誘電体をさらに備える、前記(1)～(5)のいずれか1つに記載の電極付き基板。

[0020] (7) 前記誘電体をさらに備える電極付き基板において、前記第1主面の法線方向に対して入射角 0° で前記第1主面側から入射された波長 550 nm の光に対する前記非電極部の透過率が、 65% 以上である、前記(6)に記載の電極付き基板。

[0021] (8) プラズマディスプレイパネル前面基板として用いられる、前記(6)または(7)に記載の電極付き基板。

(9) 前記金属電極がA1またはA1を 85 質量%以上含むA1合金から構成されている(1)～(8)のいずれか一つに記載の電極付き基板。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、ITOレスの電極付き基板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の電極付き基板の実施態様の一例を示す側断面図である。

[図2]金属酸化物層形成工程の一例を示す側断面図である。

[図3]金属層形成工程の一例を示す側断面図である。

[図4]パターニング工程の一例を示す側断面図である。

[図5]焼成工程の一例を示す側断面図である。

[図6]抵抗値の測定方法を示す模式図である。

[図7]酸化Ti層の波長と反射率との関係を示すグラフである。

[図8]酸化Ti層の波長と透過率との関係を示すグラフである。

[図9]酸化Zr層の波長と反射率との関係を示すグラフである。

[図10]酸化Mo層の波長と反射率との関係を示すグラフである。

[図11]酸化Ni-Mo層の波長と反射率との関係を示すグラフである。

[図12]酸化Ni-Mo層を有するサンプルの密着性評価の結果を示すグラフである。

[図13]酸化Nb層の波長と反射率との関係を示すグラフである。

[図14]酸化Nb層の波長と透過率との関係を示すグラフである。

[図15]PDPを概略的に示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0024] [電極付き基板]

本発明の電極付き基板（以下、「本発明の基板」ともいう）は、第1主面と当該第1主面に対向する第2主面とを有する透明基板と、前記第1主面上に形成された金属酸化物層と、前記金属酸化物層上に形成された金属電極と、を備え、前記金属酸化物層は、当該層上に前記金属電極が形成されている電極部と、当該層上に前記金属電極が形成されていない非電極部と、を有し、前記電極部は前記非電極部よりも光吸収性が高い、電極付き基板である。

[0025] 図1は、本発明の電極付き基板の実施態様の一例を示す側断面図である。

図1に示すように、本発明の基板1は、透明基板10と、金属酸化物層20

と、金属電極30とを有する。以下、本発明の基板1の構成について、図1に基づいて説明する。

なお、図1に示す透明基板10において、図1中、金属酸化物層20が形成される上側の面を第1主面12と呼び、第1主面12に対向する下側の面を第2主面14と呼ぶことがある。

[0026] [透明基板]

透明基板10は、可視光透過率が85%以上の材料で構成されている基板であれば特に限定されないが、強度および耐久性の点から、ガラス基板であることが好ましい。

ガラス基板としては、特に限定されず、例えば、従来公知の各種ガラス基板（ソーダライムガラス、無アルカリガラス等）を用いることができる。好ましい具体的態様の1つとしてPDP用高歪点ガラスが挙げられる。また、その大きさや厚さも特に限定されない。例えば縦横の長さとして、各々、400～3000mm程度のものを好ましく用いることができる。また、その厚さは0.7～3.0mmが好ましく、1.5～3.0mmがより好ましい。

[0027] [金属酸化物層]

金属酸化物層20は、図1に示すように、パターニングされていないベタ膜として、透明基板10の第1主面12上に形成され、透明基板10の第1主面12を覆っている。

[0028] 金属酸化物層20上には、後述する金属電極30が形成されている。

金属酸化物層20は、その層上に金属電極30が形成されている電極部21と、その層上に金属電極30が形成されていない非電極部22と、を有する。そして、電極部21は非電極部22よりも光吸収性が高い。以下、このような電極部21と非電極部22とについて説明する。

[0029] 電極部21は、電極付き基板1がPDP前面基板として用いられた場合に、透明基板10の第2主面14側から入射した光を反射しないようにする層（低反射層）として機能する必要がある。

このとき、本発明においては、電極部 21 は、非電極部 22 よりも光吸収性が高く、反射率が低いため、低反射層として機能し得る。

[0030] 電極部 21 の反射率は、20%以下であるのが好ましく、より好ましくは10%以下、さらに7%以下であるのがより好ましい。

本発明において、金属酸化物層 20（電極部 21）の「反射率」とは、第2主面 14 の法線方向に対して入射角 5° で第2主面 14 側から入射された波長 350～800 nm の光に対する反射率（%）のうち、この波長範囲で最低値を示す反射率（%）のことをいう。

[0031] 非電極部 22 は、パターニングで除去されず残存するものであるため、セル内で発した光を外部に放射させるには、非電極部 22 は、高透過性を有することが必要となる。そのため、非電極部 22 の透過率は、図 1 に示すように誘電体 40 が形成されている場合においても、または、誘電体 40 が形成されていない場合においても、65%以上であるのが好ましく、75%以上であるのがより好ましい。

[0032] 本発明において、金属酸化物層 20（非電極部 22）の「透過率」とは、第1主面 12 の法線方向に対して入射角 0° で第1主面 12 側から入射された波長 550 nm の光に対する前記非電極部の透過率の光に対する透過率（%）のことをいう。

なお、電極部 21 の透過率は、焼成前（*as-depo*）の状態における金属酸化物層 20 に近い値であり、その値としては、例えば、0.0～72.0%が挙げられる。

[0033] また、プラズマディスプレイ前面基板においては、各々の金属電極 30 の間は絶縁性を有する必要があるところ、本発明においては、金属電極 30 の間に位置する非電極部 22 は電極部 21 よりも高比抵抗値で絶縁性である。そのため、本発明の基板 1 は、プラズマディスプレイ前面基板として用いることができる。

[0034] 具体的には、電極部 21 の比抵抗値は、 $5.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるのが好ましい。なお、電極部 21 の比抵抗値は、焼成前の低反射性が維持さ

れるのと同様に、焼成前 (a s - d e p o) の状態における金属酸化物層 20 (非電極部 22) の比抵抗値とほぼ同等の値となる。

また、非電極部 22 の比抵抗値は、 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であるのが好ましい。

[0035] 電極部 21 と非電極部 22 とを有する金属酸化物層 20 の構成材料は、金属酸化物である。

[0036] 金属酸化物が含む金属としては、例えば、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、ニッケル-モリブデン合金 (Ni-Mo)、ニオブ (Nb) 等が挙げられる。

金属酸化物層 20 は、密着性および低反射性の観点から、少なくとも酸化チタン (TiO_x)、酸化ジルコニウム (ZrO_x)、酸化ニオブ (NbO_x) のいずれかを含有していることが好ましい ($x > 0$)。

このとき、金属酸化物層 20 は、低反射性能の観点から、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブのいずれかを 95 質量% 以上含有しているのが好ましい。

[0037] 以下、本明細書においては、金属酸化物層のことを、含有する金属酸化物に応じて、例えば、酸化 Ti 層、酸化 Zr 層、酸化 Nb 層等と呼ぶことがある。

[0038] 電極部 21 と非電極部 22 とでは、同じ金属酸化物 (MO_x , $x > 0$) を材料としていたとしても、金属酸化物層 20 形成後の焼成によって、その組成比 (x の数値) は互いに異なっていると考えられる。

これにより、電極部 21 と非電極部 22 とでは、反射率、透過率、抵抗値等の特性が互いに異なると考えられる。

[0039] なお、金属酸化物層 20 をウェットパターニングしようとする場合には、エッチャントが必要となるため、廃液処理の問題が伴う。特に、金属酸化物層 20 として酸化 Ti 層、酸化 Zr 層、酸化 Nb 層を用いた場合、廃液処理の問題はさらに懸念される。

しかし、本発明においては、金属酸化物層 20 をウェットパターニングす

ることなく「非電極部」として残すことができるため、廃液処理の問題は生じない。さらに、本発明における電極付き基板は、非電極部 22 のパターンニングを必要としないため、製造費用を削減できる。

[0040] 金属酸化物層 20 の厚さは、用途に応じた種々の厚さであってよく、例えば、25～200 nm の厚さで構成されることが好ましく、50～150 nm の厚さで構成されることがより好ましい。金属酸化物層 20 の厚さが 25～200 nm であれば、可視域の波長領域にて低反射特性が得られるため好ましい。

[0041] [金属電極]

金属電極 30 は、金属酸化物層 20 上に、例えばストライプ状に、形成されている。つまり、金属電極 30 は、ベタ膜である金属酸化物層 20 の全面を覆うものではなく、パターンニングされており、複数の金属電極 30 が金属酸化物層 20 に対して間欠的に形成されている。

もっとも、金属電極 30 は、その形成過程の途中において、金属酸化物層 20 の全面を覆うようにベタ膜として形成されることがあってもよい。

[0042] 金属電極 30 を構成する材料としては、配線用として一般的に用いられる金属材料を使用することができ、具体的には、例えば、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、銀 (Ag) 等を主成分としたものが挙げられる。ここで、主成分とは 85 質量%以上のことをいう。

これらのうち、Ag は透明基板、特にガラス基板に拡散してガラス基板を黄色く変色させる問題があり、また、Cu は後述する誘電体に泡を発生させる問題があるため、アルミニウム (Al) を用いることが好ましい。

金属電極 30 は、これらの金属の単体から構成されてもよいし、これらのうちの 1 種の金属を含む合金や、電極成分の他にガラス成分や有機溶剤が含まれるペーストを焼成固化したものとして構成されてもよい。

[0043] 金属電極 30 を構成する合金としては、例えば、Al-Nd、Al-Zr-Si、Al-Mg-Sc、Al-Zr-Nb、Al-Mo-Si、Al-Mn-Si などの Al 合金が挙げられる。

Al合金は、アルミニウム（Al）を85質量%以上含有するのが好ましく、90質量%以上含有するのがより好ましい。

また、Al合金がAl以外に含有する他金属としては、例えば、Nd、Zr、Nb、Mo、Si、Mn、Mg、Sc等が挙げられる。

このようなAl合金としては、好ましくは、例えば、Al-Nd、Al-Zr-Nb、Al-Mo-Si、Al-Mn-Si等が挙げられるが、合金元素添加による比抵抗値の上昇が小さい範囲で耐ヒロック性や遮光性劣化の抑制が得られるという効果の観点からは、Al-Nd、Al-Zr-Nbであるのがより好ましい。

[0044] 金属電極30の厚さは、用途に応じて種々の厚さであってよいが、0.5~10 μ mであるのが好ましく、0.5~8.0 μ mであるのがより好ましく、0.5~5.0 μ mであるのがさらに好ましい。

なお、金属電極30は、用途に応じたシート抵抗を満たす必要があり、例えば、PDP前面基板として用いられる場合、PDPの設計にもよるが一般に金属電極30のシート抵抗は0.02 Ω / \square 以下であることが要求される。

金属電極30が厚くなるほど、そのシート抵抗は小さくなる。金属電極30は、その構成材料がアルミニウム（Al）の場合、厚さが2.5 μ m以上であれば、0.02 Ω / \square 以下のシート抵抗を満たすことができる。

また、金属電極30の線幅（図1中、左右方向の距離）も、用途に応じた種々の線幅でよいが、例えば、15~500 μ mであるのが好ましく、20~300 μ mであるのがより好ましい。

さらに、各々の金属電極30どうしの間隔（以下、「スリット幅」ともいう）についても、適宜設定することができ、例えば、15~500 μ mであるのが好ましく、20~300 μ mであるのがより好ましい。

[0045] [誘電体]

本発明の基板1は、図1に示すように、さらに、誘電体40を有していてもよい。誘電体40は、金属酸化物層20および金属電極30を覆うように

して形成される。

[0046] 誘電体40を構成する材料としては、電氣的絶縁材料であればよく、例えば、 SiO_2 や ZnO を主成分として含有し、その他に PbO 、 Bi_2O_3 、 CaO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 等を含有する低融点ガラスを用いることができる。

[0047] 誘電体40は、透明誘電体であることが好ましい。本発明の基板1は、透明誘電体である誘電体40を有することにより、PDP前面基板として用いることができる。

ここで、透明誘電体における「透明」とは、可視光透過率が70%以上であることをいう。

[0048] 誘電体40は、用途に応じた種々の厚さであってよいが、PDP前面基板に使用される場合、ガラス基板10の第1主面12からの厚さは、例えば、5~50 μm の厚さで構成されるのが好ましく、10~40 μm の厚さで構成されるのがより好ましい。

[0049] このような本発明の基板1は、従来のITO透明電極を用いることなく、ITOレス化が実現されており、PDP前面基板として好ましく用いることができる。

[0050] [電極付き基板の製造方法]

次に、本発明の基板1の製造方法（以下、「本発明の製造方法」ともいう）について、図2~図5に基いて説明する。

本発明の製造方法は、少なくとも、下記の工程を備える。

・透明基板10の第1主面12上に金属酸化物層20を形成する工程（金属酸化物層形成工程）

・金属酸化物層20上に金属層30aを形成する工程（金属層形成工程）

・金属層30aをパターンニングして金属パターン（金属電極）30を形成する工程（パターンニング工程）

・透明基板10と金属酸化物層20と金属パターン30とを有する積層体を焼成して、本発明の基板1を得る工程（焼成工程）

[0051] 〈金属酸化物層形成工程〉

図2は、金属酸化物層形成工程の一例を示す側断面図である。当該工程は、例えば、DCマグネトロンスパッタリング法により、透明基板10の第1主面12上に、金属酸化物層20を形成する工程である。形成された金属酸化物層20は、後に焼成される。

[0052] 当該工程において、スパッタリングの際に用いるターゲットの金属としては、例えば、Ti、Zr、Mo、Nb、Ni-Mo合金等が挙げられ、なかでも、少なくとも酸化Ti、酸化Zr、酸化Nbのいずれかを含有する金属酸化物層20が得られるという理由から、Ti、Zr、Nbであるのが好ましい。

[0053] また、当該工程において、金属ターゲットを用いて酸化物層20を形成する場合、スパッタリングの際に用いるガスとしては、ArとCO₂との混合ガス、ArとCO₂とN₂との混合ガス、ArとO₂との混合ガス、ArとO₂とN₂との混合ガス等が挙げられ、ArとCO₂との混合ガスであるのが好ましい。

ArとCO₂との混合ガスを用いる場合、CO₂ガス濃度(CO₂/(CO₂+Ar))は、9.2~15.0%であるのが好ましく、9.5~10.5%であるのがより好ましい。

酸素欠損型の酸化物ターゲットを用いて酸化物層20を形成する場合、スパッタリングの際に用いるガスとしては、Arガス、ArとCO₂との混合ガス、ArとCO₂とN₂との混合ガス、ArとO₂との混合ガス、ArとO₂とN₂との混合ガス等が挙げられ、生産性の面から、Arのみのガスであるのが好ましい。

[0054] 〈金属層形成工程〉

図3は、金属層形成工程の一例を示す側断面図である。当該工程は、例えば、スパッタリング法により、ベタ膜である金属層30aを形成し、透明基板10と金属酸化物層20と金属層30aとを有する積層体を得る工程である。金属層30aは、後に金属パターン(金属電極)30となる。

[0055] 当該工程において、スパッタリングの際に用いるターゲットの金属としては、例えば、Al、Cu、Ti、Mo、Cr、Ag等が挙げられ、なかでも、Alであるのが好ましい。

なお、ターゲットの金属としては、これらのうちの1種の金属を85質量%以上含む合金として構成されてもよい。このような合金としては、例えば、アルミニウム-ネオジウム合金(Al-Nd)、Al-Zr-Nb、Al-Mo-Si、Al-Mn-Si等が挙げられる。

[0056] また、当該工程において、スパッタリングの際に用いるガスとしては、Arガスが挙げられる。

[0057] 〈パターニング工程〉

図4は、パターニング工程の一例を示す側断面図である。当該工程は、例えば、フォトリソグラフィ法を用いて、金属酸化物層20上に形成された金属層30aをウェットパターニングし、金属パターン30を形成する工程である。

なお、当該工程において用いられるエッチャントとしては、リン酸、硝酸、酢酸および水を含む混酸、アルカリ性のエッチャント等が挙げられる。

[0058] 〈焼成工程〉

図5は、焼成工程の一例を示す側断面図である。当該工程は、透明基板10と金属酸化物層20と金属パターン30(および、必要により誘電体40)を有する積層体を、焼成する工程である。このとき、焼成温度は、フリットペーストとして塗布された誘電体を一旦熔融した後に誘電体を形成させるため、500~640℃であるのが好ましく、540~620℃であるのがより好ましく、550~610℃であるのがさらに好ましい。また、焼成時間は、5~180分間であることが好ましく、5~80分間であるのがより好ましく、5~30分間であるのがさらに好ましい。

[0059] このような焼成によって、金属酸化物層20が酸化されるが、その上に金属パターン(金属電極)30が存在するか否かによって、焼成による金属酸

化物層 20 の酸化状態が異なる。

つまり、電極部 21 と非電極部 22 とでは酸化状態が異なり、これにより、電極部 21 と非電極部 22 とにおける組成比 (MO_x 中、 x の数値) は、互いに異なるものと考えられる。

[0060] また、本発明の製造方法においては、得られる本発明の基板 1 が誘電体 40 を有するようにしてもよい。

この場合、本発明の製造方法は、パターニング工程の後であって焼成工程の前に、金属酸化物層 20 および金属パターン 30 上に、例えば、フリットペーストを塗布する工程を備える。その後、焼成工程において、フリットペーストが焼成されて、誘電体 40 が形成される。

[0061] 本発明によれば、少なくとも、ITO 透明電極をパターニングする工程に相当する工程 (例えば、国際公開 2006/019032 号の段落 [0042] を参照) が省かれており、従来と比べて工程の簡素化が実現されている。

[0062] また、ITO 透明電極を使用しない従来技術として、例えば、透明基板上に酸化 Cr (CrO_x) 層が形成され、当該層上に Cr/Cu/Cr 電極が形成された基板がある (例えば、日本国特開 2010-140774 号公報を参照)。

当該基板を製造する場合、まず、透明基板上に、酸化 Cr (CrO_x) 層、Cr 層、Cu 層、および、Cr 層 (いずれもベタ膜) をこの順に形成した後、Cr 層のウェットパターニング、Cu 層のウェットパターニング、Cr 層のウェットパターニング、および、酸化 Cr 層のウェットパターニングをこの順に行うこととなり、工程数が多くなってしまう。

したがって、本発明によれば、ITO 透明電極を使用しない従来技術と比較しても、工程の簡素化が実現されている。

実施例

[0063] 以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明はこれらに限定されるものではない。

[0064] (実施例 1～3, 5～7)

ガラス基板 (PD200、厚さ: 1.8 mm、旭硝子社製) 上に、Ar + CO₂ の混合ガスと Ti ターゲットとを用いて、DC スパッタリング法により金属酸化物層である酸化 Ti 層を形成した。酸化 Ti 層の成膜時の CO₂ ガス濃度、厚さは、下記表 1 に示すとおりである。

[0065] ガラス基板上に酸化 Ti 層を形成したサンプルについて、成膜直後の条件 (a s - d e p o)、大気雰囲気にて焼成温度 580℃ で 30 分間焼成した条件 (大気焼成)、および、誘電体が 30 μm の厚さとなるようにガラス製のフリットペーストを塗付した後に大気雰囲気にて焼成温度 580℃ で 30 分間焼成した条件 (誘電体焼成) の各条件で、透過率および比抵抗値を測定し、これを非電極部の評価として下記表 3 に示した。

このとき、誘電体焼成後の比抵抗値については、測定を容易にするため、硝酸にて誘電体を除去した後に、酸化 Ti 層の比抵抗値を測定した。

なお、透過率および比抵抗値 (高比抵抗値) の測定方法については、後述する。

[0066] 次に、ガラス基板上に酸化 Ti 層を形成した a s - d e p o のサンプルに、Ar ガスと Al ターゲットとを用いて、DC マグネトロンスパッタリング法により Al 金属層を形成し、積層体を得た。Al 金属層の厚さは、下記表 1 に示すとおりである (このとき、ガラス基板に同条件で Al 金属層のみを形成し、この Al 金属層について測定された厚さを、Al 金属層の厚さとした。) 。

ガラス基板上に酸化 Ti 層および Al 金属層を積層させたこのサンプルについて、Al 金属層を成膜した直後の条件 (a s - d e p o (Al 金属層)) 大気雰囲気にて焼成温度 580℃ で 30 分間焼成した条件 (大気焼成)、誘電体が 30 μm の厚みとなるようにガラス製のフリットペーストを塗付した直後の条件 (a s - d e p o (誘電体))、および、誘電体が 30 μm の厚みとなるようにガラス製のフリットペーストを塗付した後に大気雰囲気にて焼成温度 580℃ で 30 分間焼成した条件 (誘電体焼成) の各条件で、反

射率および比抵抗値を測定し、これを電極部および金属電極の評価として下記表2に示した。なお、電極部の比抵抗値としては、下記表3に記載した非電極部の比抵抗値 (a s - d e p o) を記載した。

このとき、誘電体焼成後の比抵抗値については、測定を容易にするため、図6に示すように、ガラス基板／金属酸化物層／A l 金属層の積層体（幅40mm×奥行き25mm）の上に誘電体（幅25mm×奥行き25mm）が形成されたサンプルにおける誘電体の縁に銅箔テープ（図6中、Tで示す）を貼付し、テスターを用いて焼成前後における抵抗値の変化を測定評価した。

なお、反射率および比抵抗値（低比抵抗値）の測定方法については、後述する。

[0067] また、密着性を評価するため、ガラス基板上に酸化T i 層およびA l 金属層を積層させた上述したサンプルについて、大気雰囲気にて焼成温度580℃で30分間焼成し、密着性評価用サンプルを作製した。密着性の評価方法については後述する。

[0068] （実施例4）

金属電極となる金属層を形成するために、A l - N d 合金（A l - 9.8質量%N d）ターゲットを用いた以外は、実施例1～3，5～7と同様にした。

[0069] （実施例8）

T i ターゲットに代えて、Z r ターゲットを用いて酸化Z r 層を形成した以外は、実施例1～3，5～7と同様にした。

[0070] 次に、各種測定方法および評価方法について説明する。

[0071] <厚さ>

触針式表面形状測定器（D e k t a k 6M、U L V A C 社製）を用いて、各層の厚さを測定した。

[0072] <反射率>

分光光度計（U - 4 0 0 0、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて、ガ

ラス基板の第2主面側から、第2主面の法線方向に対して入射角 5° として、波長 $350\sim 800\text{ nm}$ の範囲で反射率(%)を測定した。

[0073] <透過率>

分光光度計(U-4000、日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて、ガラス基板の第1主面側から、入射角 0° として、波長 550 nm の透過率(%)を測定した。

[0074] <比抵抗値>

(低比抵抗値)

低抵抗率計(ロレスタIP MCP-T250、三菱化学社製)を用いて、四探針法により、抵抗値(Ω/\square)を測定し、上記測定した各層の厚さに基いて、比抵抗値を算出した。

(高比抵抗値)

高抵抗率計(ハイレスタUP MCP-HT250、三菱化学社製)を用いて、抵抗値(Ω/\square)を測定し、上記測定した各層の厚さに基いて、比抵抗値を算出した。

高抵抗率計の測定レンジ($\sim 9.9 \times 10^{13} \Omega/\square$)を超えたものについては「O. L.」と記載した。なお、上述した非電極部の比抵抗値の好適範囲($1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)は、この測定レンジを比抵抗値に換算した際の値($10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)に基づく。

[0075] <密着性>

作製した密着性評価用サンプルのA1金属層に 1 mm の基盤目(grid pattern)100個(10×10)を事務用カッターで作製し、基盤目上にスコッチテープ(No. 610、3M社製)を貼付し、直ちにテープの一端を金属酸化物層に対して直角に保ちながら瞬間的に引き離し、基盤目の状態を目視により観察した。

全ての基盤目が剥がれずに残っていた場合には密着性に優れるものとして「A」と評価し、一部の基盤目が剥がれていた場合には密着性にやや優れるものとして「B」と評価し、全ての基盤目が剥がれていた場合には密着性に

劣るものとして「C」と評価した。評価結果を下記表1に示す。

[0076] [表1]

表1

	金属酸化物層			金属層		密着性
	成分	厚さ	CO2 ガス 濃度	成分	厚さ	
実施例 1	酸化Ti	87nm	10%	Al	5 μ m	A
実施例 2		65nm	10%	Al	5 μ m	A
実施例 3		66nm	10%	Al	2 μ m	A
実施例 4		65nm	10%	Al-9.8質量%Nd	5 μ m	A
実施例 5		43nm	10%	Al	5 μ m	B
実施例 6		175nm	5%	Al	5 μ m	A
実施例 7		39nm	15%	Al	5 μ m	A
実施例 8	酸化Zr	95nm	14%	Al	5 μ m	A

[0077] [表2]

表2

	電極部の評価			電極の評価			
	第2主面側 反射率(%)		比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)			
	大気 焼成	誘電体 焼成		as-depo (Al金属層)	大気 焼成	as-depo (誘電体)	誘電体 焼成
実施例 1	6.6	6.4	1.7E-01	3.5E-06	3.4E-06	7.0E-05	7.0E-05
実施例 2	5.8	5.5	1.6E-01	3.8E-06	3.5E-06	7.0E-05	7.0E-05
実施例 3	5.8	5.5	4.0E-01	3.8E-06	6.0E-06	3.6E-05	5.4E-05
実施例 4	5.0	5.1	2.8E-01	1.2E-05	3.5E-06	1.0E-04	7.0E-05
実施例 5	6.3	6.0	1.4E-01	4.6E-06	3.9E-06	7.0E-05	7.0E-05
実施例 6	50.0	43.0	1.9E-04	4.1E-06	3.7E-06	7.0E-05	7.0E-05
実施例 7	7.2	7.3	1.4E+06	3.8E-06	3.6E-06	7.0E-05	7.0E-05
実施例 8	5.7	6.0	2.0E-01	3.6E-06	3.6E-06	7.0E-05	7.0E-05

[0078]

[表3]

表3

	非電極部の評価					
	透過率 (%)			比抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		
	as-depo	大気焼成	誘電体焼成	as-depo	大気焼成	誘電体焼成
実施例 1	21.4	81.8	72.5	1.7E-01	O.L.	O.L.
実施例 2	31.0	68.1	71.8	1.6E-01	O.L.	O.L.
実施例 3	30.9	67.8	70.9	4.0E-01	O.L.	O.L.
実施例 4	30.1	69.2	71.8	2.8E-01	O.L.	O.L.
実施例 5	43.0	70.5	73.5	1.4E-01	O.L.	O.L.
実施例 6	0.0	67.3	≤ 0.05	1.9E-04	O.L.	5.3E+02
実施例 7	72.0	70.6	75.8	1.4E+06	O.L.	O.L.
実施例 8	22.6	78.6	71.9	2.0E-01	O.L.	O.L.

[0079] 前記表2および表3に示す結果から、実施例1～8は、大気焼成後および誘電体焼成後のいずれにおいても、非電極部は電極部よりも高比抵抗値であることが分かった。

また、実施例1～8については、密着性の評価がいずれも「A」または「B」であり、金属電極（A | 金属層）と金属酸化物層（酸化Ti層または酸化Zr層）との密着性が良好であることが分かった。

[0080] 次に、金属酸化物層（電極部、非電極部）について、下記実験例I～V Iに基づいて、さらに検討を行った。

[0081] （実験例I）

以下のようにして、酸化Ti層の「電極部」の低反射層としての特性を評価した。

まず、ガラス基板（PD200、厚さ：1.8mm、旭硝子社製）上に、Ar+CO₂の混合ガスとTiターゲットとを用いて、DCスパッタリング法により酸化Ti層（厚さ：約65nm）を形成した。このとき、CO₂ガス濃度（CO₂ / (CO₂+Ar)）は10%程度とした。

次に、酸化Ti層上に、ArガスとAlターゲットとを用いて、DCスパッタリング法によりAl金属層（厚さ：5 μm）を形成した。

この第2主面側の反射率を測定したところ、図7に示すように、 $R_{min} = 5.5\%$ であった。なお、反射率の測定方法については、上述したとおりである（以下、同様）。

次に、ガラス製のフリットペーストを塗布し、焼成温度580℃、焼成時間30分間の条件で大気焼成することにより、誘電体（厚さ：約30 μm）を有する基板を得た。

得られた基板について、第2主面側の反射率を測定したところ、 $R_{min} = 4.9\%$ であった。

このように、第2主面側（電極部）は、焼成の前後において、低い反射率が維持されていることが分かった。

なお、図7に示すグラフのカーブのボトム位置がずれているが、これは焼成による酸化度の変化によるものと考えられる。

[0082] （実験例11）

以下のようにして、酸化Ti層の「非電極部」の透過性を評価した。

まず、実験例1と同様にして、ガラス基板上に酸化Ti層を形成して積層体を得た。この酸化Ti層の透過率（550 nm）を測定したところ、図8に示すように、21.4%であった。なお、透過率の測定方法は、上述したとおりである（以下、同様）。

次に、得られた積層体を焼成温度580℃、焼成時間30分間の条件で大気焼成し、透過率（550 nm）を測定したところ、81.8%であった。

また、得られた積層体にガラス製のフリットペーストを塗布して、同様に焼成温度580℃、焼成時間30分間の条件で大気焼成し、誘電体（厚さ：約30 μm）を有する基板を得た。その後、透過率（550 nm）を測定したところ、72.5%であった。なお、図8中には、ガラス基板（PD200）単独の透過率も示している。

このように、誘電体の有無によらず、酸化Ti層（非電極部）の透過率は

、焼成温度 580℃、焼成時間 30 分間の焼成後においては、焼成前と比べて向上していることが分かった。

[0083] (実験例 111)

以下のようにして、酸化 Ti 層の「非電極部」の比抵抗値を評価した。

まず、実験例 1 と同様にして、ガラス基板上に酸化 Ti 層を形成し、当該層上に Al 金属層を形成した。次に、フォトリソグラフィ法により、下記表 4 に示すスリット幅となるように、ウェットパターンニングし、Al 金属パターンを形成した。このとき、リン酸、硝酸、酢酸および水を含有する混酸をエッチャントとした。

次に、Al 金属パターンどうしの間であるスリット部を埋めるようにして、ガラス製のフリットペーストを塗布し、焼成温度 580℃、焼成時間 30 分間の条件で焼成を行い、誘電体（厚さ：約 30 μm）を有する基板を得た。

このとき、スリット部である非電極部の酸化 Ti 層の抵抗値を、焼成前 (As-depo) と焼成後（誘電体焼成後）とにおいて、テスター (MAX 2 MΩ) を用いて測定した。測定結果を下記表 4 に示す。

なお、参考として、酸化 Ti 層を形成せずに、ガラス基板上に直接、Al 金属パターンを形成したサンプルも作成し、Al 金属パターンどうしの上に位置するガラス基板の抵抗値も同様に測定した。

下記表 4 に示す結果によれば、酸化 Ti 層の非電極部の抵抗値は、ガラス基板の抵抗値には及ばないものの、誘電体焼成後において非常に向上していることが分かった。これは、誘電体焼成後において、非電極部の酸化が進行したことによるものと考えられる。

[0084]

[表4]

表4

スリット幅 (μm)	318		80		50	
条件	as-depo	誘電体 焼成後	as-depo	誘電体 焼成後	as-depo	誘電体 焼成後
酸化Ti 層なし (ガラス基板抵抗値)	O.L.	O.L.	O.L.	O.L.	O.L.	O.L.
酸化Ti 層あり	73	694000	31	10500	32	7280

[0085] (実験例IV)

以下のようにして、酸化Zr層の「電極部」の低反射層としての特性を評価した。

まず、ガラス基板 (PD200、厚さ: 1.8mm、旭硝子社製) 上に、Ar + CO₂の混合ガスとZrターゲットとを用いて、DCスパッタリング法により酸化Zr層 (厚さ: 約100nm) を形成した。このとき、CO₂ガス濃度は14%程度とした。

次に、酸化Zr層上に、ArガスとAlターゲットとを用いて、DCマグネトロンスパッタリング法によりAl金属層 (厚さ: 5 μm) を形成した。

次に、ガラス製のフリットペーストを塗布し、焼成温度580°C、焼成時間30分間の条件で大気焼成することにより、誘電体 (厚さ: 約30 μm) を有する基板を得た。

得られた基板の酸化Zr層 (電極部) の反射率を、測定したところ、図9に示すように、 $R_{\text{min}} = 6.5\%$ であり、酸化Ti層 (電極部) (実験例I参照) と同様に、低い反射率が得られることが分かった。

[0086] (実験例V)

以下のようにして、酸化Mo層の「電極部」の低反射層としての特性を評価した。なお、酸化Mo層は、溶解性を示すため、パターニングが可能な層である。

まず、ガラス基板 (PD200、厚さ: 1.8mm、旭硝子社製) 上に、

$Ar + CO_2$ の混合ガスとMoターゲットとを用いて、DCスパッタリング法により、酸化Mo層（厚さ：約180nm）を形成した。このとき、 CO_2 ガス濃度を、20%、35%、50%、60%の4種類とした。

次に、酸化Mo層上に、ArガスとAlターゲットとを用いて、DCマグネトロンスパッタリング法によりAl金属層（厚さ：5 μ m）を形成し、焼成温度580 $^{\circ}$ C、焼成時間30分間の条件で大気焼成した。

その後、酸化Mo層（電極部）の反射率を測定したところ、図10に示すように、 CO_2 ガス濃度が60%のサンプルでは、 R_{min} が10%以下であり、低い反射率が得られた。

その一方で、 CO_2 ガス濃度が50%および60%のサンプルでは、酸化Mo層とAl金属層との界面で剥離が確認された。

[0087] （実験例V1）

以下のようにして、酸化Ni-Mo層の「電極部」の低反射層としての特性を評価した。なお、酸化Ni-Mo層も、溶解性を示すため、パターンニングが可能な層である。

まず、ガラス基板（PD200、厚さ：1.8mm、旭硝子社製）上に、 $Ar + CO_2$ の混合ガスとNi-Mo合金ターゲットとを用いて、DCスパッタリング法により、酸化Ni-Mo層（厚さ：98nm）を形成した。このとき、Ni-Mo合金ターゲットのMo量を10~22.5at%の範囲で振り、 CO_2 ガス濃度を50~100%で振った。

次に、酸化Ni-Mo層上に、ArガスとAlターゲットとを用いて、DCスパッタリング法によりAl金属層（厚さ：5 μ m）を形成し、焼成温度580 $^{\circ}$ C、焼成時間30分間の条件で大気焼成した。

その後、酸化Ni-Mo層（電極部）の反射率を測定したところ、Mo量13.9%で CO_2 ガス濃度70%のサンプル、Mo量10.0%で CO_2 ガス濃度100%のサンプル、Mo量10.0%で CO_2 ガス濃度76%のサンプルでは、図11に示すように、 R_{min} が10%以下を示し、低い反射率が確認された。しかし、焼成により反応が生じたためなのか原因はよく分かって

いないが、ガラス基板の第2主面側から見た色味は何れも灰色であり、暗色ではなかった。

図12に示すように、他の条件のサンプルでは、酸化Ni-Mo層とAl金属層との界面で剥離（一部または全部）が確認された。

[0088] （実施例9～11）

ガラス基板（PD200、厚さ：1.8mm、旭硝子社製）上に、実施例9および10はArガスとNb₂O_{5-x}ターゲット、実施例11はAr+CO₂の混合ガスとNb₂O_{5-x}ターゲットを用いて、DCスパッタリング法により金属酸化物層である酸化Nb層を形成した。酸化Nb層の成膜時のCO₂ガス濃度、厚さは、下記表5に示すとおりである。なお、厚さの測定方法は前記した実施例1～8と同様の測定方法であるため詳細な説明は省略する。

[0089] ガラス基板上に酸化Nb層を形成したサンプルについて、成膜直後の条件（a s - d e p o）、および誘電体が30μmの厚さとなるようにガラス製のフリットペーストを塗付した後に大気雰囲気にて焼成温度600℃で30分間焼成した条件（誘電体焼成）で、透過率を測定し、これを非電極部の評価として下記表6に示した。

なお、透過率の測定方法については、前記した実施例1～8と同様の測定方法であるため詳細な説明は省略する。

[0090] 次に、ガラス基板上に酸化Nb層を形成したa s - d e p oのサンプルに、ArガスとAlターゲットとを用いて、DCマグネトロンスパッタリング法によりAl金属層を形成し、積層体を得た。Al金属層の厚さは、下記表5に示すとおりである（このとき、ガラス基板に同条件でAl金属層のみを形成し、このAl金属層について測定された厚さを、Al金属層の厚さとした。）。

[0091] ガラス基板上に酸化Nb層およびAl金属層を積層させたこのサンプルについて、誘電体が30μmの厚みとなるようにガラス製のフリットペーストを塗付した後に大気雰囲気にて焼成温度600℃で30分間焼成した条件（誘電体焼成）の各条件で、反射率を測定し、これを電極部の評価として下記

表6に示した。

なお、反射率の測定方法については、前記した実施例1～8と同様の測定方法であるため詳細な説明は省略する。

[0092] また、密着性を評価するため、ガラス基板上に酸化Ti層およびAl金属層を積層させた上述したサンプルについて、大気雰囲気にて焼成温度600℃で30分間焼成し、密着性評価用サンプルを作製した。密着性の評価方法についても前記した実施例1～8と同様の測定方法であるため詳細な説明は省略する。

[0093] 表5に示す結果から、実施例9～11は、密着性の評価がいずれも「A」であり、金属電極（Al金属層）と金属酸化物層（酸化Nb層）との密着性が良好であることが分かった。

[0094] [表5]

表5

	金属酸化物層			金属層		密着性
	成分	厚さ	CO2 ガス 濃度	成分	厚さ	
実施例 9	酸化Nb	43nm	0%	Al	1 μm	A
実施例 10		53nm	0%	Al	1 μm	A
実施例 11		55nm	5%	Al	1 μm	A

[0095]

[表6]

表6

	電極部の評価		非電極部の評価
	第2主面側 反射率(%)		透過率(%)
	as-depo	誘電体 焼成	誘電体焼成
実施例 9	10.0	8.1	79.2
実施例 10	6.7	10.2	未評価
実施例 11	30.3	9.3	未評価

[0096] 実施例 11 は前記したように酸化 Nb 層を形成する際に Ar + CO₂ の混合ガスを使用しているため実施例 9 及び 10 と比較して酸化度が高いと考えられる。そのため実施例 9 および 10 と比較して反射率が高くなっているが、焼成により実施例 9 および 10 と同等の 10% 程度まで良化することが分かった。また、誘電体焼成後の透過性も良好であった。

[0097] 次に、金属酸化物層に酸化 Nb 層を用いた場合について、下記実験例 V I I ~ I X に基づいて、さらに検討を行った。

[0098] (実験例 V I I)

以下のようにして、酸化 Nb 層の「電極部」の低反射層としての特性を評価した。まず、ガラス基板 (PD 200、厚さ: 1.8 mm、旭硝子社製) 上に、Ar ガスと Nb₂O_{5-x} ターゲットを用いて、DC スパッタリング法により酸化 Nb 層を形成した。酸化 Nb 層の厚さは 43 nm であった。次に、酸化 Nb 層上に、Ar ガスと Al ターゲットとを用いて、DC スパッタリング法により Al 金属層 (厚さ: 1 μm) を形成した。この第 2 主面側の反射率を測定したところ、図 13 に示すように、R_{min} = 10.0% であった。なお、反射率の測定方法については、上述したとおりである (以下、同様)。

[0099] 次に、ガラス製のフリットペーストを塗布し、焼成温度 600°C、焼成時間 30 分間の条件で焼成することにより、誘電体 (厚さ: 約 30 μm) を有

する基板を得た。得られた基板について、第2主面側の反射率を測定したところ、 $R_{min} = 8.3\%$ であった。このように、第2主面側（電極部）は、焼成後において、低い反射率が維持されていることが分かった。なお、図13に示すグラフのカーブのボトム位置がずれているが、これは焼成等による酸化度の変化によるものと考えられる。なお、低反射層の反射率は20%以下であれば問題なく使用することができる。

[0100] （実験例V I I I）

以下のようにして、酸化Nb層の「非電極部」の透過性を評価した。まず、実験例V I Iと同様にして、ガラス基板上に酸化Nb層（厚さ：53nm）を形成して積層体を得た。この酸化Nb層の透過率（550nm）を測定したところ、図14に示すように、36.9%であった。なお、透過率の測定方法は、上述したとおりである（以下、同様）。

[0101] 次に、得られた積層体を焼成温度600℃、焼成時間30分間の条件で大気焼成し、透過率（550nm）を測定したところ、71.7%であった。また、得られた積層体にガラス製のフリットペーストを塗布して、同様に焼成温度600℃、焼成時間30分間の条件で焼成し、誘電体（厚さ：約30μm）を有する基板を得た。その後、透過率（550nm）を測定したところ、79.2%であった。このように、誘電体の有無によらず、酸化Nb層（非電極部）の透過率は、焼成温度600℃、焼成時間30分間の焼成後においては、焼成前と比べて向上していることが分かった。なお、図14には、ガラス基板（PD200）単独の透過率も示している。

[0102] （実験例I X）

以下のようにして、酸化Nb層の「非電極部」の比抵抗値を評価した。まず、実験例V I Iと同様にして、ガラス基板上に酸化Nb層を形成し、当該層上にAl金属層を形成した。なお、酸化Nb層としては、実施例9～11で形成した酸化Nb層と同様の3系を用いた。具体的に、下記表7において、「酸化Nb層 43nm」が実施例9で形成した酸化Nb層に対応し、「酸化Nb層 53nm」が実施例10で形成した酸化Nb層に対応し、「高

酸化酸化Nb層 55nm]が実施例11で形成した酸化Nb層に対応する。次に、フォトリソグラフィ法により、下記表7に示すスリット幅となるように、ウェットパターンニングし、Al金属パターンを形成した。このとき、リン酸、硝酸、酢酸および水を含有する混酸をエッチャントとした。

[0103] 次に、Al金属パターンどうしの間であるスリット部を埋めるようにして、ガラス製のフリットペーストを塗布し、焼成温度600℃、焼成時間30分間の条件で焼成を行い、誘電体（厚さ：約30μm）を有する基板を得た。このとき、スリット部である非電極部の酸化Nb層の抵抗値を、焼成前（as-depo）と焼成後（誘電体焼成後）とにおいて、テスター（MAX50MΩ）を用いて測定した。測定結果を下記表7に示す。下記表7に示す結果によれば、酸化Ti層の非電極部の抵抗値は、誘電体焼成後において非常に向上していることが分かった。これは、誘電体焼成後において、非電極部の酸化が進行したことによるものと考えられる。

[0104] [表7]

表7

スリット幅(μm)	318		80		50	
	as-depo	誘電体焼成後	as-depo	誘電体焼成後	as-depo	誘電体焼成後
酸化Nb層 43nm	40.3kΩ	O.L.	13.3kΩ	35.9MΩ	9.1kΩ	16.3MΩ
酸化Nb層 53nm	21.7kΩ	O.L.	7.1kΩ	O.L.	4.9kΩ	O.L.
高酸化酸化Nb層 55nm	590kΩ	O.L.	195kΩ	O.L.	137kΩ	O.L.

[0105] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2011年9月29日出願の日本特許出願2011-214175および2012年6月12日出願の日本特許出願2012-132759に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明によれば、ITOレスの電極付き基板を提供することができる。

符号の説明

[0107]	1	電極付き基板（基板）
	1 0	透明基板
	1 2	第 1 主面
	1 4	第 2 主面
	2 0	金属酸化物層
	2 1	電極部
	2 2	非電極部
	3 0	金属電極（金属パターン）
	3 0 a	金属層
	4 0	誘電体
	1 0 1	前面基板
	1 0 2	背面基板
	1 0 3	隔壁
	1 0 4	ブラックストライプ
	1 0 5	表示電極
	1 0 6	バス電極
	1 0 7	アドレス電極
	1 0 8	誘電体層
	1 0 9	MgO保護層
	1 1 0	蛍光体層
	T	銅箔テープ

請求の範囲

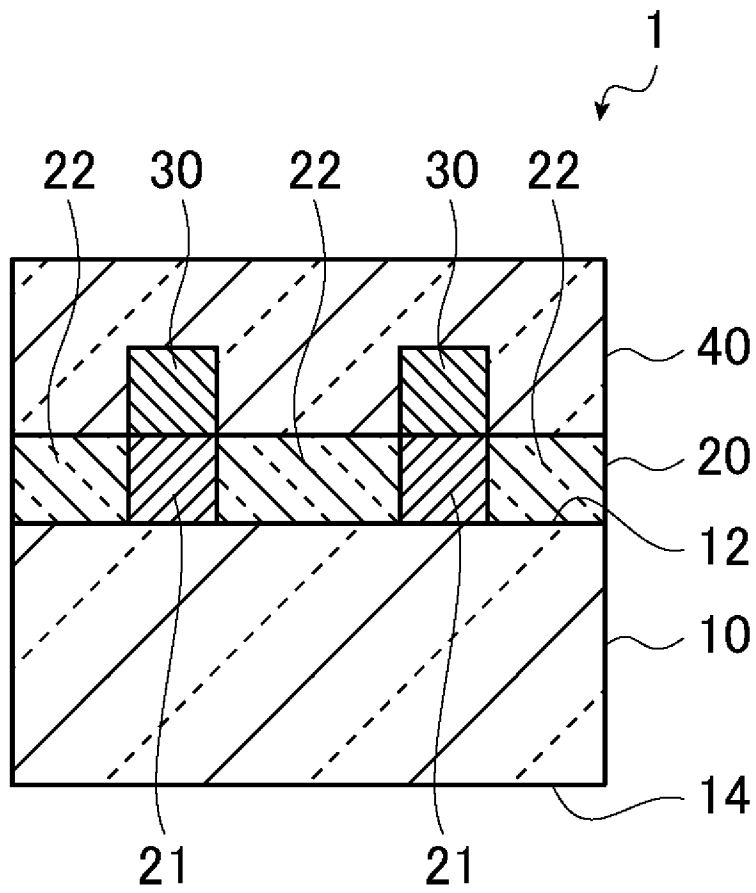
- [請求項1] 第1主面と当該第1主面に対向する第2主面とを有する透明基板と、
、
前記第1主面上に形成された金属酸化物層と、
前記金属酸化物層上に形成された金属電極と、を備え、
前記金属酸化物層は、当該層上に前記金属電極が形成されている電極部と、当該層上に前記金属電極が形成されていない非電極部と、を有し、
前記電極部は前記非電極部よりも光吸収性が高い、電極付き基板。
- [請求項2] 前記第2主面の法線方向に対して入射角 5° で前記第2主面側から入射された波長 $350\sim 800\text{nm}$ の光に対する前記電極部の反射率のうち、この波長範囲で最低値を示す反射率が、 20% 以下である、請求項1に記載の電極付き基板。
- [請求項3] 前記第1主面の法線方向に対して入射角 0° で前記第1主面側から入射された波長 550nm の光に対する前記非電極部の透過率が、 65% 以上である、請求項1または2に記載の電極付き基板。
- [請求項4] 前記非電極部の比抵抗値が、 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の電極付き基板。
- [請求項5] 前記金属酸化物層が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブのいずれかを 95% 質量%以上含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の電極付き基板。
- [請求項6] 前記金属酸化物層および前記金属電極を覆う誘電体をさらに備える、請求項1～5のいずれか一項に記載の電極付き基板。
- [請求項7] 前記誘電体をさらに備える電極付き基板において、前記第1主面の法線方向に対して入射角 0° で前記第1主面側から入射された波長 550nm の光に対する前記非電極部の透過率が、 65% 以上である、請求項6に記載の電極付き基板。
- [請求項8] プラズマディスプレイパネル前面基板として用いられる、請求項6

または 7 に記載の電極付き基板。

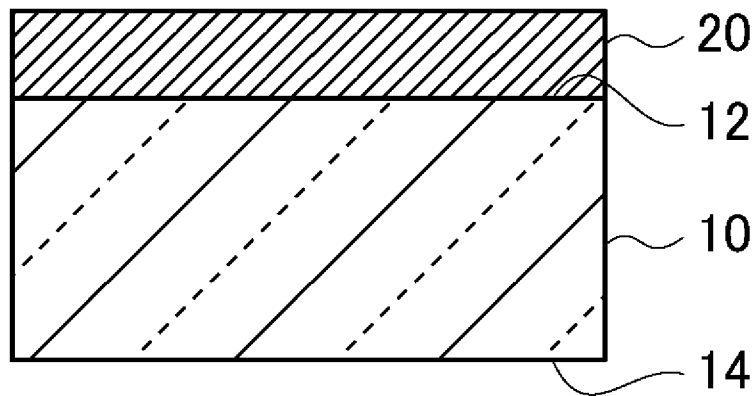
[請求項9]

前記金属電極が Al または Al を 85 質量%以上含む Al 合金から構成されている請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の電極付き基板。

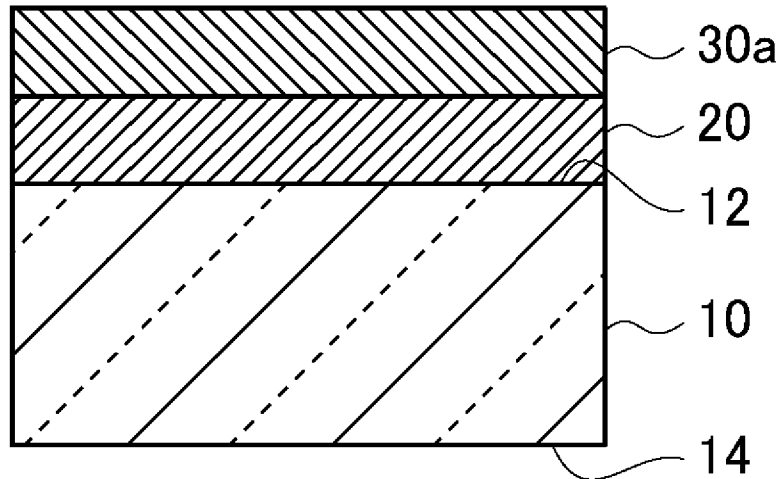
[図1]



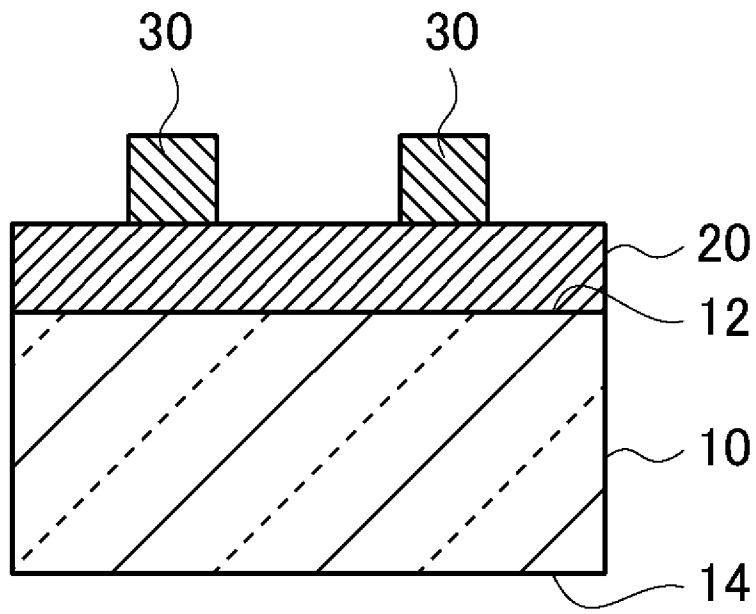
[図2]



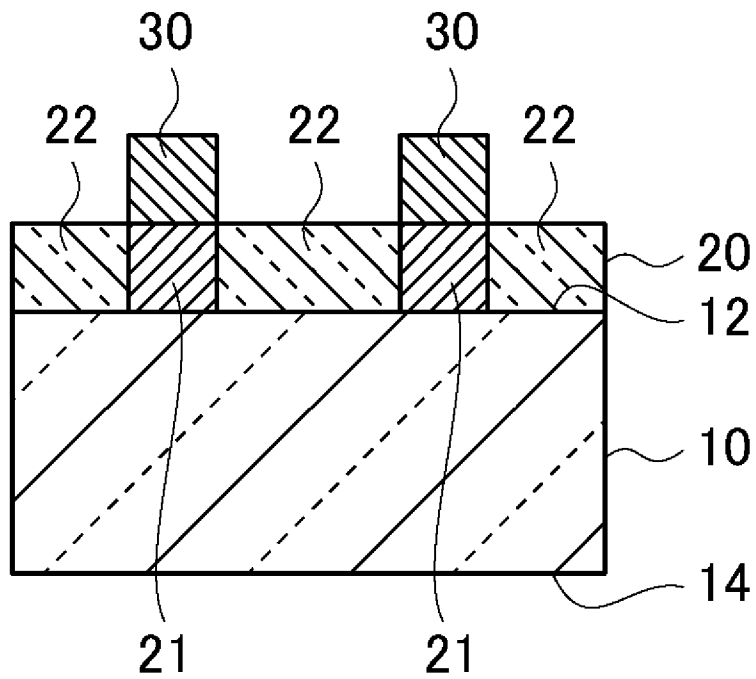
[図3]



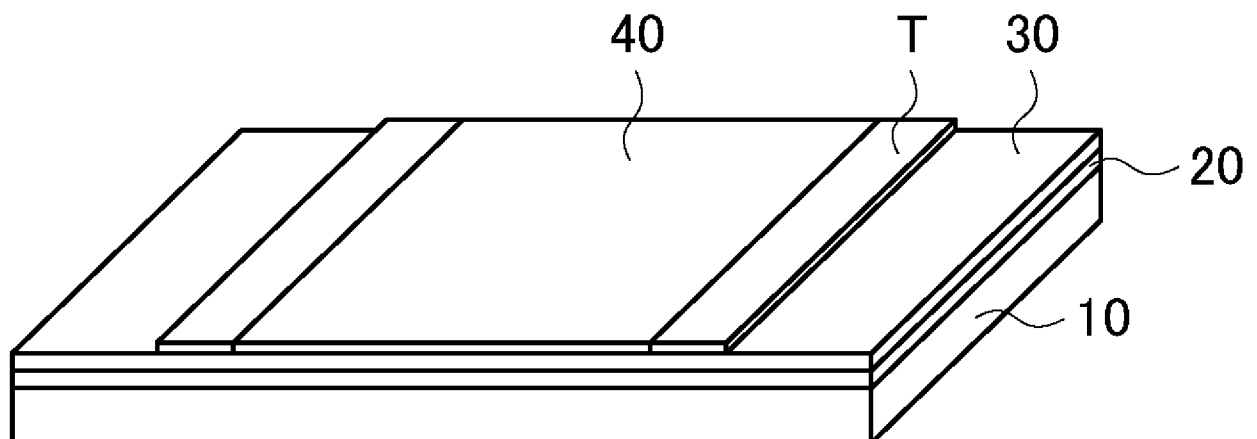
[図4]



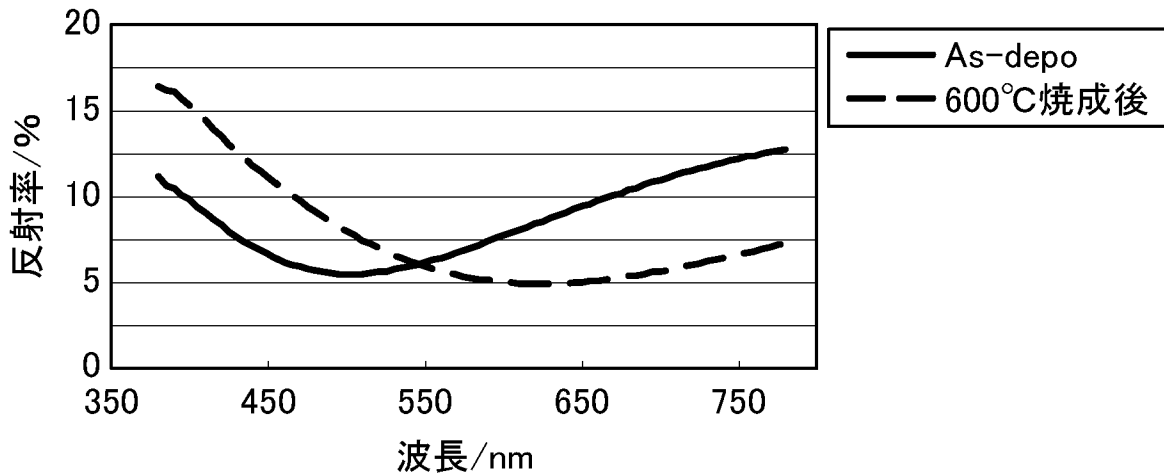
[図5]



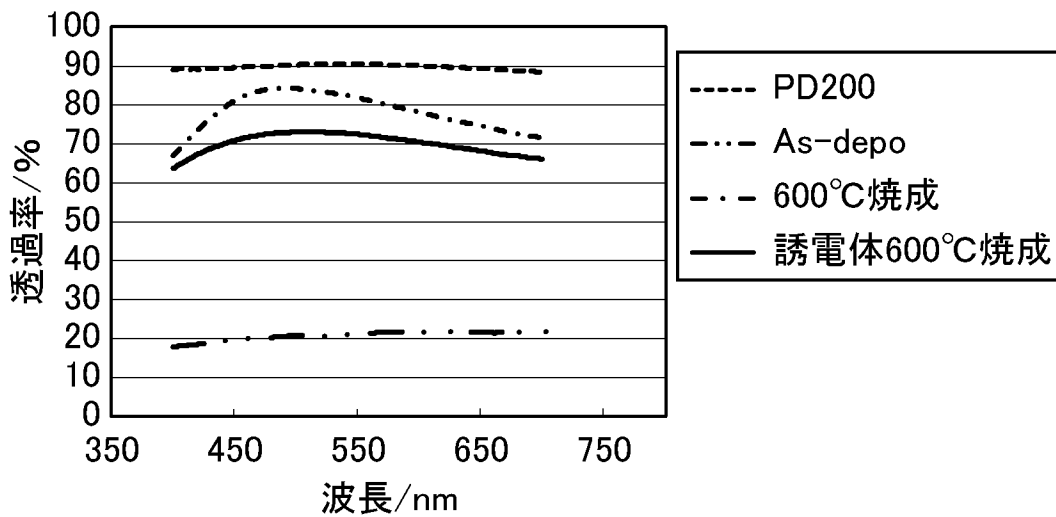
[図6]



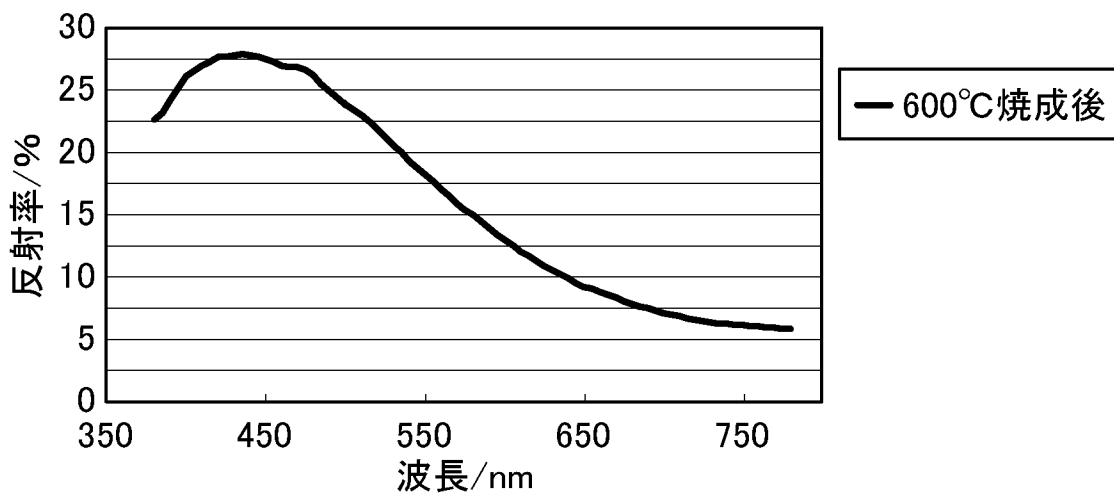
[図7]



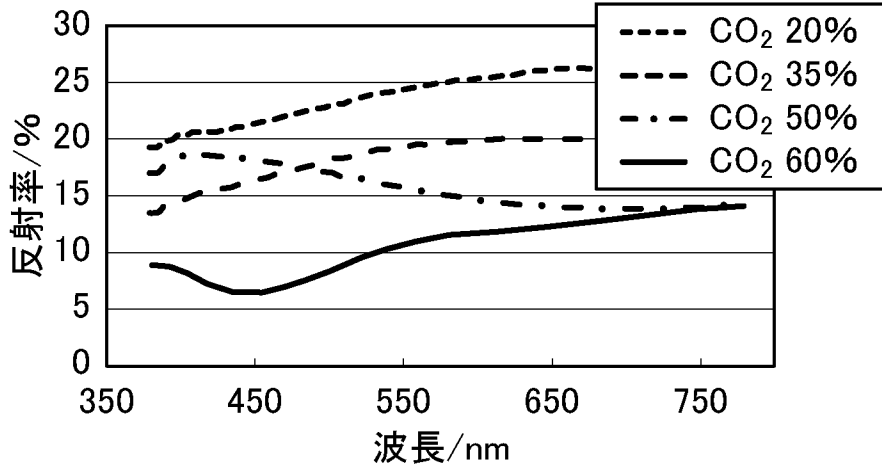
[図8]



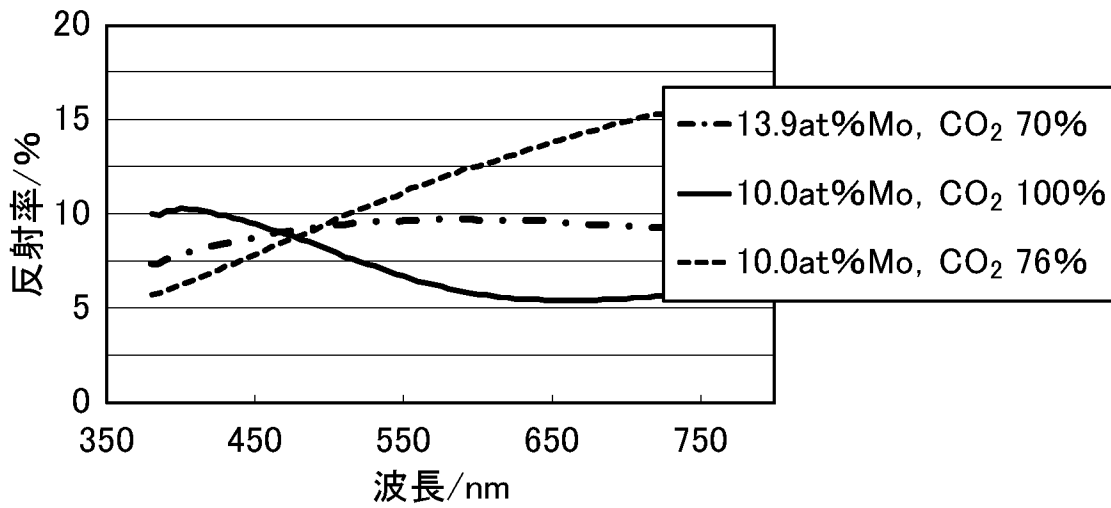
[図9]



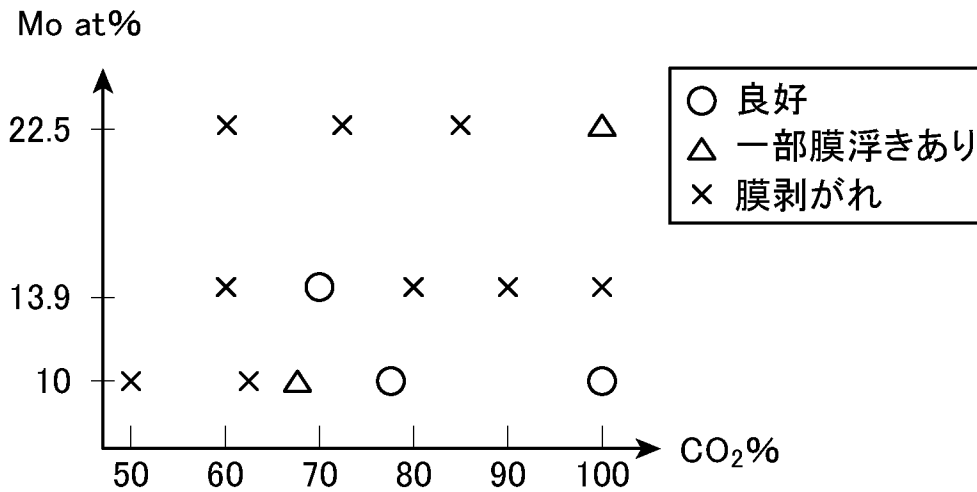
[図10]



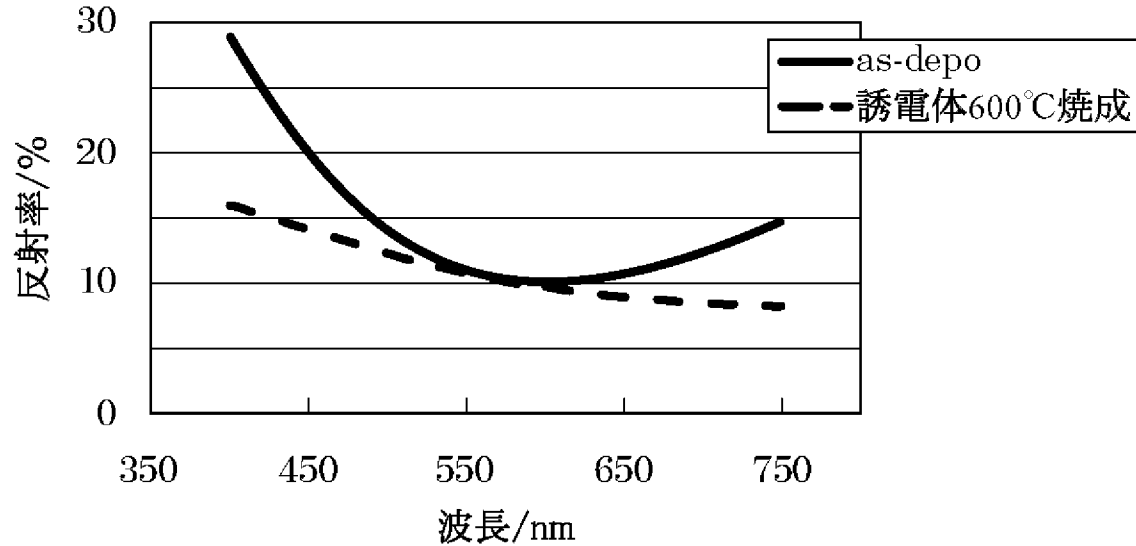
[図11]



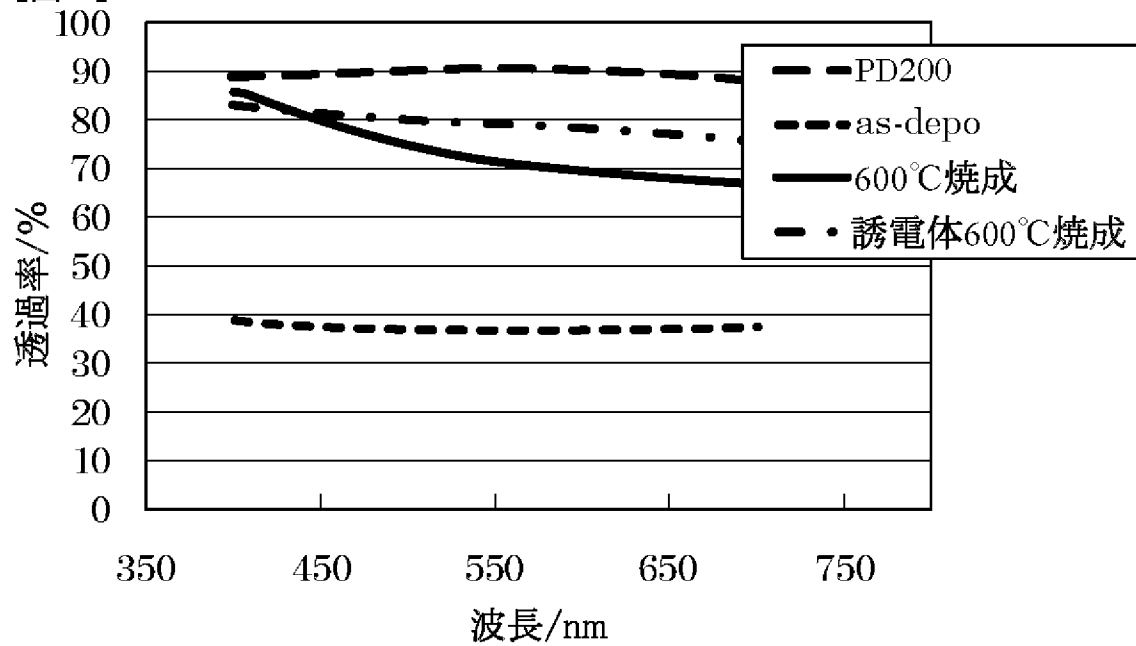
[図12]



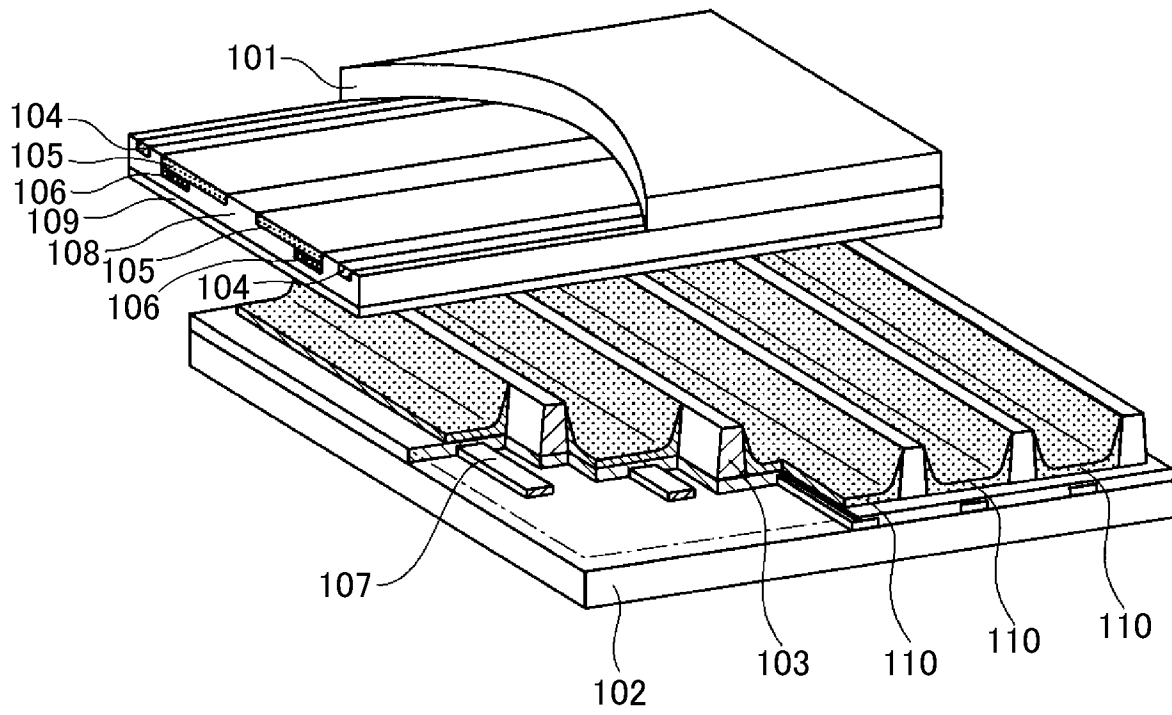
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J11/38 (2012.01) i, H01J11/24 (2012.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01J11/00-11/54, H01J17/00-17/49, H01J9/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-298742 A (NEC Corp.), 11 October 2002 (11.10.2002), paragraphs [0037] to [0038], [0105]; fig. 1 to 2 & US 2002/0140365 A1	1-3, 6-8 9 4-5
Y A	WO 2006/070648 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 July 2006 (06.07.2006), paragraph [0079] (Family: none)	9 1-8
A	JP 2002-363441 A (Mitsubishi Materials Corp.), 18 December 2002 (18.12.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2012 (10.12.12)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2012 (18.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073678

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-109479 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 April 2007 (26.04.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2003-16949 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 January 2003 (17.01.2003), entire text; all drawings & US 2002/0175622 A1 & EP 1255276 A1 & DE 60227873 D & TW 258159 B & KR 2002/0083483 A & CN 1384524 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01J11/38(2012.01)i, H01J11/24(2012.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01J11/00-11/54, H01J17/00-17/49, H01J9/02										
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 <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="border: none;">日本国実用新案公報</td> <td style="border: none;">1922-1996年</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">日本国公開実用新案公報</td> <td style="border: none;">1971-2012年</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">日本国実用新案登録公報</td> <td style="border: none;">1996-2012年</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">日本国登録実用新案公報</td> <td style="border: none;">1994-2012年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2012年									
日本国実用新案登録公報	1996-2012年									
日本国登録実用新案公報	1994-2012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) JSTPlus (JDreamII)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X Y A	JP 2002-298742 A (日本電気株式会社) 2002. 10. 11, 段落 0037-0038, 0105, 図 1-2 & US 2002/0140365 A1	1-3, 6-8 9 4-5								
Y A	WO 2006/070648 A1 (旭硝子株式会社) 2006. 07. 06, 段落 0079 (ファミリーなし)	9 1-8								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width:50%; border: none;"> * 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 </td> <td style="width:50%; border: none;"> 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 </td> </tr> </table>			* 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						
* 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 10. 12. 2012	国際調査報告の発送日 18. 12. 2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 石田 佳久 電話番号 03-3581-1101 内線 3226	2G 4069								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-363441 A (三菱マテリアル株式会社) 2002. 12. 18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2007-109479 A (松下電器産業株式会社) 2007. 04. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-16949 A (松下電器産業株式会社) 2003. 01. 17, 全文, 全図 & US 2002/0175622 A1 & EP 1255276 A1 & DE 60227873 D & TW 258159 B & KR 2002/0083483 A & CN 1384524 A	1-9