



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104704912 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 10

(21) 申请号 201380049589. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 24

H05B 6/70(2006. 01)

(30) 优先权数据

H05B 6/68(2006. 01)

2012-211432 2012. 09. 25 JP

H05B 6/78(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/075738 2013. 09. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/050828 JA 2014. 04. 03

(71) 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 内田博 仙田和章 吉田睦

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘航 段承恩

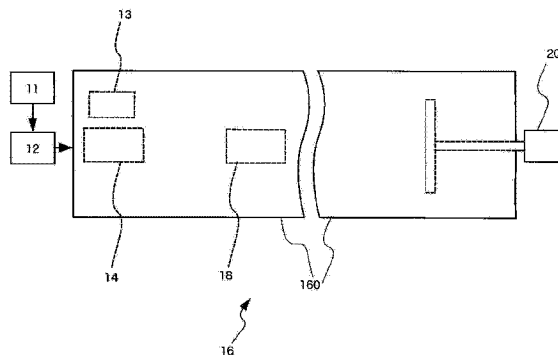
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

微波加热装置

(57) 摘要

提供一种微波加热装置,其在用微波加热包含导体(包括金属氧化物等的金属前驱体)和/或半导体的对象物的情况下能够有效防止火花的产生。所述微波加热装置,以电力线的方向与下述方向一致的方式供给微波,并对该微波进行脉冲宽度控制,向图案的形成面供给脉冲状的微波,所述方向是与形成有图案的平面状基板的、图案的形成面实质上平行的方向,所述平面状基板配置于波导管内,所述图案包含导体、金属氧化物或半导体。



1. 一种微波加热装置,具备:

波导管;

微波供给单元,其以电力线的方向与下述方向一致的方式供给微波,所述方向是与形成有图案的平面状基板的、所述图案的形成面实质上平行的方向,所述平面状基板配置于所述波导管内,所述图案包含导体、金属氧化物或半导体;和

控制单元,其对所述微波供给单元进行脉冲宽度控制,使其向所述图案的形成面供给脉冲状的微波。

2. 根据权利要求1所述的微波加热装置,其特征在于,与所述微波的行进方向平行地、并且在与微波的行进方向正交的方向上相邻地排列多个所述波导管,将相互相邻的波导管内的微波的相位维持为相互错开90度的状态,所述基板供给单元使所述基板在所述多个波导管中连续地通过。

3. 根据权利要求2所述的微波加热装置,所述相邻的多个波导管内的微波的供给方向相互不同。

4. 根据权利要求1所述的微波加热装置,所述图案以10nm~100 $\mu$ m的厚度形成于所述基板上。

5. 根据权利要求4所述的微波加热装置,所述图案的厚度为10nm~10 $\mu$ m。

6. 根据权利要求1~5的任一项所述的微波加热装置,具备以基板在波导管内通过的方式使其移动的功能,能够进行在辊对辊下的微波加热。

7. 一种导电图案形成方法,具有下述工序:使用权利要求1~6的任一项所述的微波加热装置,对形成于平面状基板表面的包含导体、金属氧化物或半导体的墨图案进行加热。

8. 根据权利要求7所述的导电图案形成方法,所述墨图案是作为导电材料包含碳和金属的墨图案。

9. 根据权利要求7所述的导电图案形成方法,所述墨图案是作为导电材料包含金属氧化物的墨图案。

## 微波加热装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及微波加热装置。

### 背景技术

[0002] 以往就已知利用微波加热金属等材料和 / 或其薄膜的技术。作为其一例有 : 如专利文献 1 所公开的那样, 在大气压下向由成为金属氧化物半导体的前驱体的无机金属盐材料形成的薄膜照射微波, 转换为半导体的技术。

[0003] 另外, 专利文献 2 中公开了在选择性地加热膜基材上的特定的层, 促进致密化和结晶化的技术中, 对微波源进行脉冲驱动, 照射脉冲状的微波的技术。

[0004] 在先技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1 : 日本特开 2009-177149 号公报

[0007] 专利文献 2 : 日本特开 2011-150911 号公报

### 发明内容

[0008] 但是, 在上述以往的技术中, 没有考虑到用微波加热包含导体和 / 或半导体的对象物的情况下产生的火花 (spark)。如果产生火花, 则对象物会产生意料以外的变形、破损, 因此期待获得有效防止火花的技术。

[0009] 本发明是鉴于上述实情而完成的, 其目的之一是提供在用微波的电场加热包含导体和 / 或半导体的对象物的情况下能够有效防止火花的产生的微波加热装置。

[0010] 用于解决上述以往例子的问题的本发明为一种微波加热装置, 其具备 : 波导管 ; 微波供给单元, 其以电力线的方向与下述方向一致的方式供给微波, 所述方向是与形成有图案的平面状基板的、所述图案的形成面实质上平行的方向, 所述平面状基板配置于所述波导管内, 所述图案包含导体、金属氧化物或半导体 ; 和控制单元, 其对所述微波供给单元进行脉冲宽度控制, 使其向所述图案的形成面供给脉冲状的微波。

[0011] 根据本发明, 在用微波加热包含导体 ( 包括金属氧化物等金属前驱体 ) 和 / 或半导体的对象物的情况下能够有效防止火花的产生。

### 附图说明

[0012] 图 1 是表示本发明的实施方式涉及的微波加热装置的例子构成框图。

[0013] 图 2 是表示本发明的实施方式涉及的微波加热装置的脉冲控制的例子的说明图。

[0014] 图 3 是表示构成本发明的实施方式涉及的微波加热装置的加热部的波导管的一例的说明图。

[0015] 图 4 是表示本发明的实施方式涉及的微波加热装置在波导管内产生的微波的电磁场分布的例子的说明图。

[0016] 图 5 是表示构成本发明的实施方式涉及的微波加热装置的加热部的波导管的另

一例的说明图。

### 具体实施方式

[0017] 一边参照附图一边对本发明的实施方式进行说明。本发明的实施方式涉及的微波加热装置,如图 1 所例示,包含微波源控制部 11、微波发生部 12、监控 (monitor) 部 13、调谐部 14、包含波导管 160 的加热部 16、被加热对象物供给部 18、和可动短路部 20 而构成。

[0018] 微波源控制部 11 对微波发生部 12 进行脉冲控制使得使其断续地放射微波。具体而言,该微波源控制部 11,如图 2 所例示,将向微波发生部 12 供给规定电力的电源的打开 (on) 期间动作 (I)、和截断向微波发生部 12 的电源供给的关闭 (off) 期间动作 (O) 每逢预定的时机交替地反复进行。

[0019] 在本实施方式的一例中,该打开期间动作的期间长度  $t_i$  (秒) 与关闭期间动作的期间长度  $t_o$  (秒) 之比 (占空比) 为 1:1,频率 ( $1/(t_i+t_o)$ ) 为 50kHz,该频率、占空比、以及向微波发生部 12 供给的电力 P,根据加热的对象等来决定。

[0020] 微波发生部 12,如果由微波源控制部 11 供给电力,则产生向构成加热部 16 的波导管 160 供给的微波。在此,所谓微波是波长范围为 1m ~ 1mm (频率为 300MHz ~ 300GHz) 的电磁波。在本实施方式中,该微波产生器 12 将产生的微波从形成于波导管 160 的长度方向端部的光圈 (iris) 部 22 导入到波导管 160 内。

[0021] 监控部 13 测定微波发生部 12 产生的微波的入射电力、和来自加热部 16 的反射电力,并输出其测定的结果。调谐部 14 产生与在上述微波进入构成加热部 16 的波导管 160 时产生的反射波相反相位的电磁波,消除反射波。由此能防止反射波回到微波发生部 12。

[0022] 加热部 16 包含波导管 160 而构成。该加热部 16 利用微波加热配置于波导管 160 内的被加热对象物,所述微波通过设置于波导管 160 上的光圈部 22 (参照图 3) 而导入。如后述那样,在本实施方式中,使用微波的能量之中的、电场的能量来加热被加热对象物。

[0023] 被加热对象物供给部 18 具备防止微波泄漏的机构,向构成加热部 16 的波导管 160 供给被加热对象物。该被加热对象物供给部 18 可以是例如形成于波导管 160 上的被加热对象物供给用的开口。该情况下,由人手将被加热对象物从上述开口插入波导管 160 内。另外,也可以设为下述构成:利用辊对辊等的适当的供给装置向波导管 160 内供给被加热对象物。利用辊对辊进行供给的被加热对象物的宽度,优选为 0.01 ~ 2m,进一步优选为 0.05 ~ 1.5m,最优选为 0.1 ~ 1m。

[0024] 在本实施方式中,被加热对象物的例子是将以下的墨在基板上印刷成规定的图案 (包含全面实地印刷 (solid printing)) 而形成的墨层 (包含导体、金属氧化物、或半导体的图案):

[0025] (1) 使平均粒径为 20  $\mu\text{m}$  以下 (更优选为 10  $\mu\text{m}$  以下) 的导电材料 Ag、Cu、Al、Ni、Au 等分散于适当的溶剂中而成的金属墨、

[0026] (2) 使包含 Ag、Cu、Al、Ni、Au 等导电材料的合金 (焊料糊等) 分散于适当的溶剂中而成的金属墨、

[0027] (3) 使最初为绝缘材料 (金属前驱体) 的氧化铜、氧化镍、氧化钴 (平均粒径为 10  $\mu\text{m}$  以下,更优选为 1  $\mu\text{m}$  以下) 等的氧化物墨与还原剂一起分散于适当的溶剂中而成的墨组合物、或者、

[0028] (4) 使平均粒径为  $20\ \mu\text{m}$  以下（更优选为  $10\ \mu\text{m}$  以下）的半导体微粒分散于适当的溶剂中而成的半导体墨（在此，半导体微粒是作为 IV 族半导体的 Si、Ge 等、作为 II-IV 族半导体的 ZnSe、CdS、ZnO 等、作为 III-V 族半导体的 GaAs、InP、GaN 等）。

[0029] 该墨层（包含导体、金属氧化物、或半导体的图案）以  $10\text{nm} \sim 100\ \mu\text{m}$  的厚度形成于基板上。如果比该范围薄则难以涂布，如果比该范围厚则难以均匀地加热。更优选的墨层的厚度为  $10\text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ 。在此，最初为绝缘材料的物质，通过在加热部 16 加热而获得导电性。再者，在本实施方式中，具有导电性意味着电阻率为  $10^3\ \Omega\text{cm}$  以下。再者，平均粒径是利用激光衍射式粒度分布测定装置（例如日机装株式会社制 Microtrac 粒度分布测定装置 MT3000II 系列 USVR）进行测定，并通过球近似来求出粒径的中值粒径（以下相同）。

[0030] 另外，作为使这些导电材料分散的溶剂，可举出例如丙酮、甲乙酮、环己酮、苯醛（benzaldehyde）、辛醛等羰基化合物；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乙酸甲氧基乙酯等酯系化合物；甲酸、乙酸、草酸等羧酸；二乙醚、乙二醇二甲醚、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、苯基溶纤剂、二噁烷等醚系化合物；甲苯、二甲苯、萘、十氢萘等芳香族烃化合物；戊烷、己烷、辛烷等脂肪族烃化合物；二氯甲烷、氯苯、氯仿等卤素系烃；甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、环己醇、萘品醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇等醇化合物、水或它们的混合溶剂等。在以上的溶剂之中，优选水溶性溶剂，特别优选醇、水。再者，在作为成为导电材料的原料的物质使用金属氧化物的情况下，优选含有还原剂。如果是上述的有机溶剂则具有还原作用，但如果考虑还原效率，则优选乙二醇、丙二醇、丙三醇等多元醇、甲酸、乙酸、草酸之类的羧酸。

[0031] 进而，为了印刷这样的墨组合物，出于粘度调整等目的，能够使用粘合剂树脂。作为能够用作为粘合剂树脂的高分子化合物，能够使用聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基己内酯之类的聚-N-乙基化合物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚 THF 之类的聚亚烷基二醇化合物、聚氨酯、纤维素化合物及其衍生物、环氧化合物、聚酯化合物、氯化聚烯烃、聚丙烯酸化合物之类的热塑性树脂、热固性树脂。这些粘合剂树脂在效果的程度上有差异，但都具有作为还原剂的功能。其中，如果考虑粘合剂效果则优选聚乙烯基吡咯烷酮，如果考虑还原效果则优选聚乙二醇、聚丙二醇等聚亚烷基二醇，另外，从作为粘合剂的粘着力的观点出发优选聚氨酯化合物。

[0032] 将墨组合物形成为层状的方法不特别限定，但可举出例如湿式涂布等。所谓湿式涂布是指通过在涂布层上涂布液体来进行制膜的过程。本实施方式中使用的湿式涂布只要是公知的方法就不特别限制，能够使用喷涂、棒涂、辊涂、模涂、浸涂、滴涂、喷墨印刷、网版印刷、凸版印刷法、凹版印刷法、平版印刷、照相凹版印刷法等。

[0033] 可动短路部 20 被配置为在波导管 160 内能够沿其长度方向移动，终止波导管 160 内的微波的传播。也就是说，在波导管 160 内，从光圈部 22 导入的微波在该可动短路部 20 的位置反射而折返。因此如果使该可动短路部 20 移动到适当的位置，则能够使微波成为驻波。具体而言，测定监控部 13 输出的反射电力，利用该反射电力判断是否形成了驻波，并且使可动短路部 20 移动，在判断为形成了驻波的位置固定可动短路部 20 即可。

[0034] 在本实施方式中，波导管 160 内的微波的波长，根据被加热对象物的材质而发生缩短，因此驻波的条件与此相应地变化。因此，在本实施方式中，测定监控部 13 的反射电力，并且在用于维持驻波的最佳位置配置可动短路部 20（更详细地讲，其顶端部 20a）。

[0035] 图 3 表示构成加热部 16 的波导管 160 的一例 (TE<sub>10</sub> 模式的空腔共振器)。在图 3 中,在波导管中,在接受微波的一侧设有上述调谐部 14。另外,在微波的入口形成有光圈部 22,微波从该光圈部 22 的开口导入到波导管 160。另外,在图 3 中,被加热对象物供给部 18 用虚线表示。图 3 中的微波 M<sub>w</sub> 的波表示电场的曲线 (波 (振幅) 的最高点 (曲线的最上点) 为电场最大点,最下点 (曲线的最下限) 为电场最小点)。

[0036] 在波导管 160 的与光圈部 22 相反的一侧的端部附近设有上述可动短路部 20,利用存在于光圈部 22 与可动短路部 20 之间的微波 M<sub>w</sub> 的电场来加热从被加热对象物供给部 18 供给的被加热对象物、即形成于基板 24 上的上述膜。该电场的影响范围根据微波的频率 (波长) 而不同,例如在 2.45GHz (约 148mm) 的情况下,为电场的最大点 +/-15mm 左右的范围。

[0037] 再者,为了在光圈部 22 与可动短路部 20 之间产生微波 M<sub>w</sub> 的驻波,使光圈部 22 与顶端部 20a 的距离 L 为  $L = (2n-1) \lambda_g / 2$ 。在此,  $\lambda_g$  为微波 M<sub>w</sub> 的在波导管内的波长, n 为自然数。但是,在波导管 160 中产生的微波不限于驻波,也可以是行波。

[0038] 图 4(a)、(b)、(c) 表示在波导管 160 中产生的微波的电磁场分布的说明图。图 4(a) 是波导管 160 的立体图,波导管 160 在与图中的 x-y 平面正交的方向 (z 轴方向) 上延伸。在向波导管 160 供给微波时,在 x 轴方向 (与 y-z 平面正交的方向) 产生磁场。表示此时的磁场的磁力线用虚线的箭头表示。另外,电场在与磁场正交的 y 轴方向上产生,电力线用实线的箭头表示。

[0039] 图 4(b) 是波导管 160 的与 x-z 平面平行的面的截面图。在图 4(b) 中,微波的电力线用白圈 (○) 和黑圆 (●) 表示,白圈是从纸面的面前侧向背面侧的朝向的电力线,黑圆是从纸面的背面侧向面前侧的朝向的电力线。另外,磁力线用虚线表示。

[0040] 基板 24,如图 4(b) 所示,在将形成有导体的膜或分散有导体的分散物的膜的面维持为与微波的电场方向 (电力线的方向) 实质平行的状态下,配置于波导管 160 中、或在波导管 160 中移动。由此,能够利用电场对上述膜进行感应加热。在此,所谓大致平行是指基板 24 的面与微波的电场方向平行或相对于电场的方向维持 30 度以内的角度的状态。再者,所谓上述 30 度以内的角度是指垂直于基板 24 的面的法线与电场的方向形成 60 度以上的角度的状态。另外,在波导管 160 中基板 24 被配置或进行移动的位置是包含微波的电场的涡中心的位置 (包含电场为最大的点的位置,也就是说,电力线最密的位置)。

[0041] 图 4(c) 是波导管 160 的与 y-z 平面平行的面的截面图。在图 4(c) 中,微波的磁力线用白圈 (○) 和黑圆 (●) 表示,白圈是从纸面的面前侧向背面侧的朝向的磁力线,黑圆是从纸面的背面侧向面前侧的朝向的磁力线。

[0042] 优选基板 24 配置于波导管 160 中的电力线的密度高的区域、即包含微波的电场的最大点的位置、或通过该位置。再者,在电场的最大点,磁场为最小。

[0043] 图 4 表示形成有导体的膜或分散有导体的分散物的膜的基板 24 的截面图。在图 4 中,在基板 24 的至少一面上形成有导体的膜 26 或分散有导体的分散物的膜 26。

[0044] 本实施方式的微波加热装置具有以上的构成,微波源控制部 11 对微波发生部 12 产生的微波进行脉冲控制,向配置于加热部 16 的波导管 160 内的作为被加热对象物的基板 24 供给脉冲状的微波。另外,在本实施方式中,移动波导管 160 内的可动短路部 20,使基板 24 的中心部分和微波的电场为最大的点成为大致相同的位置而形成驻波。由此,用脉冲状

的微波加热作为被加热对象物的基板 24。

[0045] 再者,本实施方式中的被加热对象物,也可以是包含堆积于基板上的金属纳米丝的导电图案。通过对金属纳米丝照射脉冲状的微波而使金属纳米丝相互的交点接合,来制造透明导电膜。在此,所谓接合是指在金属纳米丝的交点处,纳米丝的材料(金属)吸收脉冲光照射,在交叉部分更高效地引起内部发热,由此该部分被焊接。

[0046] 通过该接合,交叉部分中的纳米丝间的连接面积增加,能够降低表面电阻。这样,通过照射脉冲光接合金属纳米丝的交点,可形成金属纳米丝成为网状的导电层。因此,能够提高透明导电膜的导电性,本实施方式涉及的透明导电膜的表面电阻值为  $10 \Omega/\text{sq} \sim 800 \Omega/\text{sq}$ 。再者,金属纳米丝形成的网,如果是不空出间隔而密集的状态则不优选。原因是如果不空出间隔则光的透射率降低。

[0047] 在此,所谓金属纳米丝表示材质为金属的直径为纳米尺寸的粒子之中的、形状为棒状或线状的材料。在本发明中使用的金属纳米丝不包含分支的形状、将球状的粒子连接成念珠串的形状。

[0048] 作为该金属纳米丝的材料,不特别限定,可举出例如铁、钴、镍、铜、锌、钊、铍、钇、银、镉、铟、铊、铂、金,从导电性高出发,优选铜、银、铂、金,更优选银。另外,金属纳米丝(银纳米丝)的直径为  $10 \sim 300\text{nm}$ ,长度为  $3 \sim 500 \mu\text{m}$ ,更优选直径为  $30\text{nm} \sim 100\text{nm}$ ,长度为  $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 。如果直径太细则结合时的强度不足,如果太粗则透明度降低。另外,如果长度太短则交点不能有效地重叠,如果太长则印刷性降低。

[0049] 上述金属纳米丝能够采用公知的方法合成。可举出例如在溶液中还原硝酸银的方法。作为在溶液中还原硝酸银的具体方法,可举出将包含金属复合化肽脂质的纳米纤维还原的方法、一边在乙二醇中加热一边还原的方法、在柠檬酸钠中还原的方法等。其中,由于一边在乙二醇中加热一边还原的方法能够最容易地制造金属纳米丝,因此优选。

[0050] 在基板上堆积金属纳米丝的方法不特别限定,可举出例如湿式涂布等。所谓湿式涂布是指通过在基板上涂布液体来进行制膜的过程。本实施方式中使用的湿式涂布,只要是公知的方法就不特别限制,能够使用喷涂、棒涂、辊涂、模涂、喷墨涂布、网版涂布、浸涂、滴涂、凸版印刷法、凹版印刷法、照相凹版印刷法等。另外,在湿式涂布之后也可以包含加热基板而除去所使用的溶剂的过程、通过洗净来对分散剂等添加物进行冲洗的过程。再者,上述湿式涂布也可以不只进行 1 次而是反复进行多次。另外,也可以采用照相凹版印刷法、网版印刷来进行图案印刷。

[0051] 另外,作为在上述湿式涂布中使用的溶剂,可举出例如丙酮、甲乙酮、环己酮等酮系化合物;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乙酸甲氧基乙酯等酯系化合物;二乙醚、乙二醇二甲醚、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、苯基溶纤剂、二噁烷等醚系化合物;甲苯、二甲苯等芳香族烃化合物;戊烷、己烷等脂肪族烃化合物;二氯甲烷、氯苯、氯仿等卤素系烃;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等醇化合物、水或它们的混合溶剂等。在以上的溶剂之中,优选水溶性溶剂,特别优选醇、水。

[0052] 再有,本实施方式中的被加热对象物,也可以是将包含具有扁平状的形状的金属氧化物粒子(以后称为扁平状金属氧化物粒子)、和还原剂的组合物在基板上印刷成规定的图案(包含全面实地印刷)而形成的被加热对象物。该图案自身不显示导电性,但通过向图案照射脉冲状的微波进行加热而生成金属的烧结体,成为导电图案。该扁平状金属氧

化物粒子,通过例如网版印刷、照相凹版印刷等,或使用喷墨打印机等印刷装置,在基板上形成预定的印刷图案,或在基板的整个面上形成上述组合物层而使用,连同该基板一起作为被加热对象物而被加热。

[0053] 上述扁平状金属氧化物粒子的厚度以 10 ~ 800nm 为宜,优选为 20nm ~ 500nm 的范围,更优选为 20nm ~ 300nm。比 10nm 薄的厚度难以调制,另外,如果比 800nm 厚则引起难以被烧结的问题。另外,关于纵横比(粒子的宽度/厚度),如果不某种程度地大,则无法得到增大接触面积的效果。另外,如果太大则有印刷精度降低,进而不能顺利地进行粒子的分散的问题。因此,优选的纵横比为 5 ~ 200 的范围,更优选为 5 ~ 100 的范围。扁平状金属氧化物粒子的形状,以 3 万倍的倍率改变观察部位进行 10 个点的 SEM 观察,实测厚度和宽度,厚度取其数平均值而求出。

[0054] 作为扁平状金属氧化物粒子,可举出氧化铜、氧化钴、氧化镍、氧化铁、氧化锌、氧化钼、氧化锡等。它们之中,从被还原的金属的导电性高的方面出发更优选氧化铜。另外,从磁性等其它的物性的方面来看更优选氧化钴。

[0055] 另外,扁平状金属氧化物粒子也可包括具有各种氧化状态的氧化物、例如如氧化亚铜、氧化铜那样氧化状态不同的氧化物。

[0056] 此外,也可以并用其它形状、例如球状、棒状等的上述金属氧化物粒子、和/或、铜、钴、镍、铁、锌、钼、锡、或它们的合金的金属粒子。该情况下,扁平状金属氧化物粒子相对于全部粒子优选为 70 质量%以上,更优选为 80 质量%以上。

[0057] 在本实施方式中,通过用脉冲状的微波对混合有具有扁平状的形状的扁平状金属氧化物粒子和还原剂的组合物进行加热,能够高效地生成金属的烧结体,形成电阻充分降低了的导电膜。

[0058] 本实施方式的导电图案形成用组合物,以扁平状金属氧化物粒子为主成分,因此包含用于通过脉冲状的微波加热而形成导电图案的还原剂。作为还原剂,能够使用甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、环己醇、萘品醇之类的醇化合物、乙二醇、丙二醇、丙三醇等多元醇、甲酸、乙酸、草酸、琥珀酸之类的羧酸、丙酮、甲乙酮、环己酮、苯醛、辛醛之类的羰基化合物、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸苯酯之类的酯化合物、己烷、辛烷、甲苯、萘、十氢萘之类的烃化合物。其中,如果考虑还原剂的效率,则优选乙二醇、丙二醇、丙三醇等多元醇、甲酸、乙酸、草酸之类的羧酸。上述还原剂的配合量,只要相对于扁平状金属氧化物粒子为其还原所必需的量就不限制,但由于通常兼有作为包含后述的粘合剂树脂的组合物溶剂的功能,因此相对于 100 质量份的扁平状金属氧化物粒子配合 20 ~ 200 质量份。

[0059] 另外,为了印刷以上述扁平状金属氧化物粒子为主成分的组合物,一般使用粘合剂树脂。作为能够用作粘合剂树脂的高分子化合物,能够使用聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基己内酯之类的聚-N-乙烯基化合物、聚乙二醇、聚丙二醇、聚 THF 之类的聚亚烷基二醇化合物、聚氨酯、纤维素化合物及其衍生物、环氧化合物、聚酯化合物、氯化聚烯烃、聚丙烯酸化合物之类的热塑性树脂、热固性树脂。这些粘合剂树脂在效果的程度上有差异,但都具有作为还原剂的功能。其中,如果考虑粘合剂效果则优选聚乙烯基吡咯烷酮,如果考虑还原效果则优选聚乙二醇、聚丙二醇等聚亚烷基二醇。再者,聚乙二醇、聚丙二醇等聚亚烷基二醇纳入多元醇的分类,特别是作为还原剂具有很合适的特性。

[0060] 如上所述,为了印刷以扁平状金属氧化物粒子为主成分的导电图案形成用组合



物,一般使用粘合剂树脂,但如果太多地使用,则有难以体现导电性的问题,另外,如果太少则将粒子彼此连结的能力降低。因此,相对于 100 质量份的扁平状金属氧化物粒子,优选为 1 ~ 50 质量份、更优选为 3 ~ 20 质量份的使用量。如上所述,粘合剂树脂具有作为还原剂的功能,因此不兼用上述的粘合剂树脂的还原剂不是本发明的导电图案形成用组合物中的必需成分。但是,在为单独的粘合剂树脂且其配合量少的情況下,作为还原剂变得不充分,因此优选以满足上述配合比例的范围并用兼任粘合剂树脂的溶剂的还原剂。

[0061] 在以上述扁平状金属氧化物粒子为主成分的导电图案形成用组合物中,能够根据印刷的方法,以组合物的粘度调整等为目的,根据需要使使用公知的有机溶剂、水溶剂等。

[0062] 再者,在本实施方式中使用的导电图案形成用组合物中,也可以根据需要存在有公知的墨的添加剂(消泡剂、表面调整剂、触变剂等)。

[0063] 根据本实施方式,使用被控制为脉冲状的微波,因此与使用连续波的情况相比,能够抑制使用的能量。另外,由于温度上升以脉冲状产生,因此例如在将基板 24 设为膜基板的情况下,与长时间在超过 150 度的温度加热的连续波加热相比,成为间歇性地超过 120 度的程度的加热,因此能够不对基板施加负担地进行加热。

[0064] 图 5 表示本实施方式涉及的微波加热装置的另一例中的构成加热部 16 的波导管 161 的一例(TE<sub>10</sub> 模式的空腔共振器)。在图 5 中,波导管 161 包含偶数个(多对)波导管 161-1、161-2、...而构成。各波导管 161-i (i = 1、2、...) 与微波的行进方向平行地、并且在与微波的行进方向正交的方向上相邻地排列。在此,包含至少一对的相互相邻地配置的波导管 161-(2n-1)、161-2n (其中, n 为自然数) 的组。

[0065] 在此,使用了「微波的行进方向」这种用语,但这不否定微波可以为驻波。原因是驻波是通过在相互相反的方向上行进的行波的合成而产生的。

[0066] 在各波导管 161 的微波的行进方向的一侧设有光圈部 22,在另一侧设有可动短路部 20。从该光圈部 22 向各波导管 161 导入由微波发生部 12 产生的微波。

[0067] 在本实施方式的此处的例子中,将相互相邻的波导管 161 内的微波的相位维持为相互错开 90 度的状态。具体而言,在此处的例子中,例如为了在光圈部 22 与可动短路部 20 之间产生微波 M<sub>w</sub> 的驻波,使光圈部 22 与可动短路部 20 的顶端部 20a 的距离 L 为  $L = (2n-1) \lambda_g / 2$  ( $\lambda_g$  为微波 M<sub>w</sub> 的在波导管内的波长, n 为自然数),或者,为了形成为行波,将光圈部 22 与顶端部 20a 的距离 L 设定为与上述条件不同的值,但将光圈部 22 和可动短路部 20 的位置设定为在波导管 161-(2n-1)、也就是说第奇数个波导管、和波导管 161-2n (第偶数个波导管) 中相互仅错开半个波长的状态,将第奇数个波导管 161-(2n-1) 和第偶数个波导管 161-2n 的内部的微波的相位维持为相互错开 90 度的状态。由此,相互相邻的波导管 161 内的微波的相位被维持为相互错开 90 度的状态。

[0068] 被加热对象物通过作为形成于各波导管 161-i 的用于供给和退出被加热对象物的一对开口的被加热对象物供给部 18,在各波导管 161-i (i = 1、2、...) 内连续地通过而移动。该被加热对象物供给部 18 也可以是具备防止微波泄漏的机构的被加热对象物供给部。

[0069] 即,在图 5 所示的例子中也设有被加热对象物供给部 18,利用未图示的基板保持、移动单元使基板 24 在下述状态下在波导管 16 中连续地通过,所述状态是形成有导体或半导体的膜、或者分散有导体或半导体的分散物的膜的面维持为与各波导管 161-i 中的

微波的电力线方向大致平行的状态。在此,所谓连续地通过是指基板 24 通过一个波导管 161-i 后,继续通过与该波导管相邻、且与该波导管 161-i 的微波的相位错开 90 度的波导管 161-(i+1)。在图 5 的例子中,基板 24 沿图中的从上向下的方向(箭头 B 方向)移动。

[0070] 另外,在本实施方式的图 5 的例子中,使相互相邻的多个波导管 161 内的微波的供给方向相互不同。也就是说,在第奇数个波导管 161-(2n-1) 和第偶数个波导管 161-2n 中,光圈部 22 和可动短路部 20 的位置相互不同。在图 5 中,在第奇数个波导管 161-1 中,光圈部 22 在图上配置于左侧,可动短路部 20 配置于右侧,向图右侧供给微波(A1)。另外,在第偶数个波导管 161-2 中,光圈部 22 在图上配置于右侧,可动短路部 20 配置于左侧,向图左侧供给微波(A2)。

[0071] 实施例

[0072] 实施例 1

[0073] 作为基板,使用东丽-杜邦公司制的聚酰亚胺膜:カプトン(注册商标)150EN(膜厚为 37.5  $\mu\text{m}$ ),在该基板表面涂布了银(Ag)糊(ドータイト(注册商标)FA-353N 藤仓化成株式会社制,Ag 含量为 69 质量%)。该银糊的涂布是通过采用网版印刷在上述基板上印刷 2cm $\times$ 2cm 的正方形图案而进行的。在室温下干燥 1 天后的印刷出的图案(银糊层)的厚度为 6  $\mu\text{m}$ (3 点平均值)。图案的厚度的测定使用ミットヨ公司制的数字千分尺,测定了图案形成前后的厚度变化。

[0074] 将如以上那样涂布银糊而形成了银糊层的基板,用カプトン(注册商标)带贴附在石英玻璃(25mm $\times$ 100mm $\times$ 1mm<sup>t</sup>)上,将其在图 1 所示的装置内配置于下述位置,所述位置是涂布于聚酰亚胺膜表面的银糊层如上述那样为与微波的电力线方向大致平行的方向、并且满足包含微波的电场的最大点的图 4(b) 所示的条件的位置。

[0075] 所使用的微波的频率为 2.457GHz,输出功率为 150W,脉冲的周期为 50kHz,占空比(微波放射的时间  $t_i$  相对于脉冲周期的时间之比  $t_i/(t_i+t_o)$ ) 设为 20%。此时的电场的最大点(磁场的最小点)理论上为从光圈部 22 离开  $\lambda_g/4$  的位置(从磁场的最大点离开  $-\lambda_g/4$  的位置),但如果安置基板 24,则在基板之中行进的微波波长缩短,共振位置偏移。因此,在从光圈部 22 离开  $\lambda_g/2$  的电场的最小点配置微波检测器,将短路器(plunger)的位置微调整为与微波检测器连接的波导管内电压计的电压显示极小值的位置。

[0076] 将用放射温度计(ジャパンセンサー株式会社的 TMH91)测定加热前(加热时间为 0 秒)、和加热时间分别为 30、60、90、120 秒时的银糊层的表面温度的结果示于表 1。

[0077] 表 1

[0078]

时间(秒)	温度(°C)
0	28
30	71
60	93
90	106

120	115
-----	-----

[0079] 加热了 120 秒时,银糊层的表面温度上升至 115°C 左右。另外,在微波加热中没有火花的产生,能够不损坏基板而在其表面上形成银膜。银膜的厚度为 5 μm,使用三菱化学 アナリテック 制的 Loresta-GP (MCP-T610) 测定所得到的银膜的体积电阻率的结果为  $4.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0080] 比较例 1

[0081] 利用图 1 所示的装置,不使微波源控制部 11 进行脉冲控制,将微波设为连续波 (Continuous Wave) 来对与实施例 1 同样地形成了银糊层的基板进行了放射。再者,该情况下基板也如上述那样,涂布了银糊的面配置于与微波的电力线方向大致平行的方向,并且配置于包含微波的电场的最大点的位置。

[0082] 所使用的微波的频率为 2.457GHz,输出功率为 90W,不是脉冲而是连续地供给。其结果,在刚刚加热开始后产生火花,基板破损了。

[0083] 实施例 2

[0084] 作为基板,使用东丽-杜邦公司制的聚酰亚胺膜:カプトン(注册商标)150EN(膜厚为 37.5 μm),在该基板表面涂布了包含还原剂(乙二醇,5~15 质量%)的氧化铜(40~60 质量%)糊(NovaCentrix 公司 Metalon ICI-020)。该氧化铜糊的涂布是通过采用网版印刷在上述基板上印刷 2cm×2cm 的正方形图案而进行的。在室温下干燥 1 天后,与实施例 1 同样地测定出的印刷图案(氧化铜糊层)的厚度为 8 μm(3 点平均值)。

[0085] 所使用的微波的频率为 2.457GHz,输出功率为 60W,脉冲的周期为 50kHz,占空比(微波放射的时间  $t_i$  相对于脉冲周期的时间之比  $t_i/(t_i+t_o)$ ) 设为 30%。此时的电场的最大点(磁场的最小点)理论上为从光圈部 22 离开  $\lambda_g/4$  的位置(从磁场的最大点离开  $-\lambda_g/4$  的位置),但如果安置基板 24,则在基板之中行进的微波波长缩短,共振位置偏移。因此,在从光圈部 22 离开  $\lambda_g/2$  的电场的最小点配置微波检测器,将短路器的位置微调为与微波检测器连接的波导管内电压计的电压显示极小值的位置。

[0086] 用放射温度计测定加热时间为 90 秒时的氧化铜的表面温度的结果,超过 250°C,能够不使基板破损而在其表面上形成铜膜。所得到的铜膜的厚度为 7 μm,体积电阻率为  $2.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0087] 实施例 3

[0088] 代替银(Ag)糊(ドータイト(注册商标)FA-353N 藤仓化成株式会社制,Ag 含量为 69 质量%),使用了在 7g 的银(Ag)糊(ドータイト(注册商标)FA-353N 藤仓化成株式会社制)中添加 0.14g 的人造石墨微粉末(昭和电工制的 UF-G10,平均粒径为 4.5 μm)和 0.4g 的萘品醇并充分混合而成的物质,除此以外在与实施例 1 同样的条件下涂布于基板上。与实施例 1 同样地利用微波进行了加热,结果在微波加热中没有火花的发生,能够不使基板破损而在其表面上形成银膜。所得到的银膜的厚度为 14 μm,体积电阻率为  $8.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0089] 实施例 4

[0090] 代替银(Ag)糊(ドータイト(注册商标)FA-353N 藤仓化成株式会社制,Ag 含量为 69 质量%),使用了在 7g 的银(Ag)糊(ドータイト(注册商标)FA-353N 藤仓化成株式会社

制)中添加0.7g的人造石墨微粉末(昭和电工制的UF-G10,平均粒径为4.5 μm)和1.1g的萘品醇并充分混合而成的物质,除此以外在与实施例1同样的条件下涂布于基板上。与实施例1同样地利用微波进行了加热,结果在微波加热中没有火花的发生,能够不使基板破损而在其表面上形成银膜。所得到的银膜的厚度为13 μm,体积电阻率为 $2.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### [0091] 实施例5

[0092] 代替包含还原剂(乙二醇)的氧化铜糊(NovaCentrix公司Metalon ICI-020),涂布了将1g的包含还原剂(乙二醇)的氧化铜糊(NovaCentrix公司Metalon ICI-020)和1g的银糊(NovaCentrix公司Metalon HPS-Series High Performance Silver Inks,含有银=50~90质量%、二甘醇单丁醚=2~15质量%)混合而成的糊。在室温下干燥1天后的膜厚为8 μm。与实施例2同样地利用微波进行了加热,结果能够不使基板破损而在其表面上形成铜和银的膜。所得到的铜和银的膜的厚度为7 μm,体积电阻率为 $1.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### [0093] 实施例6

[0094] 作为基板,使用玻璃基板(コーニング制,EAGLE XG),来代替东丽-杜邦公司制的聚酰亚胺膜:カプトン(注册商标)150EN(膜厚为37.5 μm);代替银(Ag)糊(ドータイト(注册商标)FA-353N 藤仓化成株式会社制,Ag含量为69质量%),使用了在1g的氧化锡纳米粒子(シグマアルドリッチ制,平均粒径为50nm)中添加4g的乙二醇(和光纯药制)并充分混合而成的物质,除此以外在与实施例1同样的条件下涂布于基板上。在50℃干燥1天后的膜厚为4 μm。与实施例1同样地利用微波进行了加热,结果在微波加热中没有火花的发生,能够不使基板破损而在其表面上形成氧化锡膜。所得到的氧化锡膜的厚度为3 μm,体积电阻率为 $8.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### [0095] 实施例7

[0096] 代替东丽-杜邦公司制的聚酰亚胺膜:カプトン(注册商标)150EN,将ショウレイアル(注册商标昭和电工制的耐热膜)用作基板,除此以外与实施例1同样地利用微波进行了加热,结果能够不使基板破损而在其表面上形成银膜。所得到的银膜的膜厚为5 μm,体积电阻率为 $3.9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### [0097] 实施例8

[0098] 代替东丽-杜邦公司制的聚酰亚胺膜:カプトン(注册商标)150EN,将テオネックス(注册商标)(帝人杜邦制的聚萘二甲酸乙二醇酯膜)用作基板,除此以外与实施例1同样地利用微波进行了加热,结果能够不使基板破损而在其表面上形成银膜。所得到的银膜的膜厚为5 μm,体积电阻率为 $4.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

#### [0099] 实施例9

[0100] 代替东丽-杜邦公司制的聚酰亚胺膜:カプトン(注册商标)150EN,将トレリナ(注册商标东丽制的聚苯硫醚膜)用作基板,除此以外与实施例1同样地利用微波进行了加热,结果能够不使基板破损而在其表面形成银膜。所得到的银膜的膜厚为5 μm,体积电阻率为 $4.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0101] 本实施方式涉及的微波加热装置,具备:波导管;微波供给单元,其以电力线的方向与下述方向一致的方式供给微波,所述方向是与形成有图案的平面状基板的、所述图案的形成面实质上平行的方向,所述平面状基板配置于所述波导管内,所述图案包含导体、金属氧化物、或半导体;和控制单元,其对所述微波供给单元进行脉冲宽度控制,使其向所述

图案的形成面供给脉冲状的微波。

[0102] 在此,与所述微波的行进方向平行地、并且在与微波的行进方向正交的方向上相邻地排列多个所述波导管,将相互相邻的波导管内的微波的相位维持为相互错开 90 度的状态,所述基板供给单元也可以使所述基板在所述多个波导管中连续地通过。

[0103] 另外,所述相邻的多个波导管内的微波的供给方向也可以相互不同。

[0104] 进而,所述图案可以以 10nm ~ 100  $\mu$ m 的厚度形成于所述基板上。另外,所述图案的厚度也可以为 10nm ~ 10  $\mu$ m。

[0105] 进而,也可以具备以基板在波导管内通过的方式使其移动的功能,并能够进行在辊对辊下的微波加热。

[0106] 另外,本实施方式也具有以下特征。即,本实施方式的一个技术方案为导电图案形成方法,该方法具有使用微波加热装置对形成于平面状基板表面的包含导体、金属氧化物、或半导体的墨图案进行加热的工序。

[0107] 在此,所述墨图案也可以是作为导电材料包含碳和金属的墨图案。另外,所述墨图案也可以是作为导电材料包含金属氧化物的墨图案。

[0108] 附图标记说明

[0109] 11 微波源控制部;12 微波发生部;13 监控部;14 调谐部;16 加热部;18 被加热对象物供给部;20 可动短路部;20a 顶端部;22 光圈部;22a 顶端部;24 基板;26 膜;160、161 波导管。

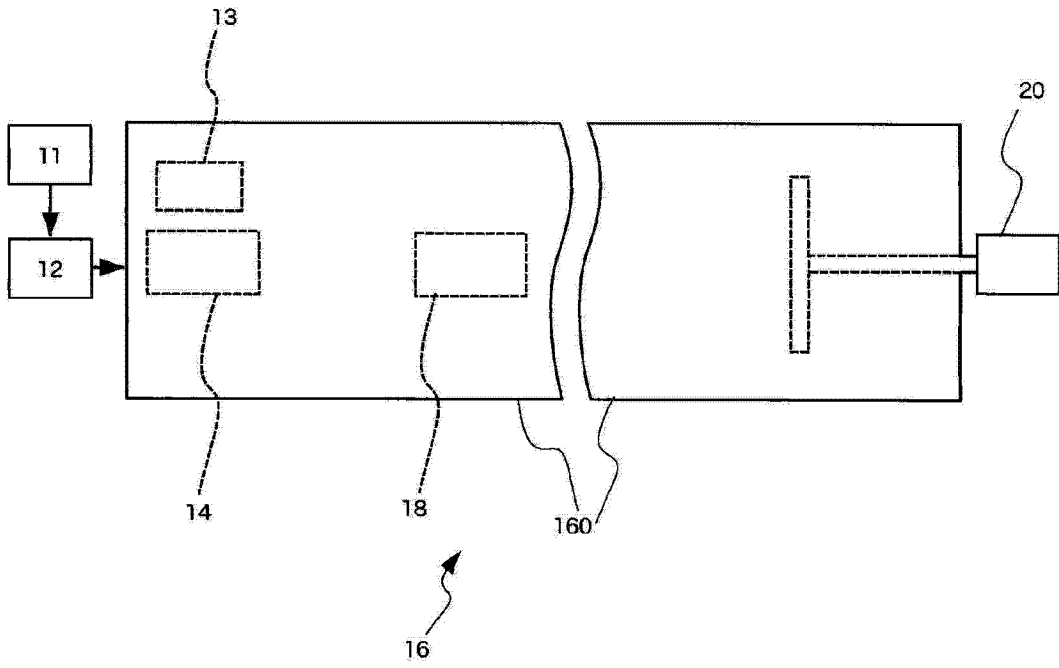


图 1

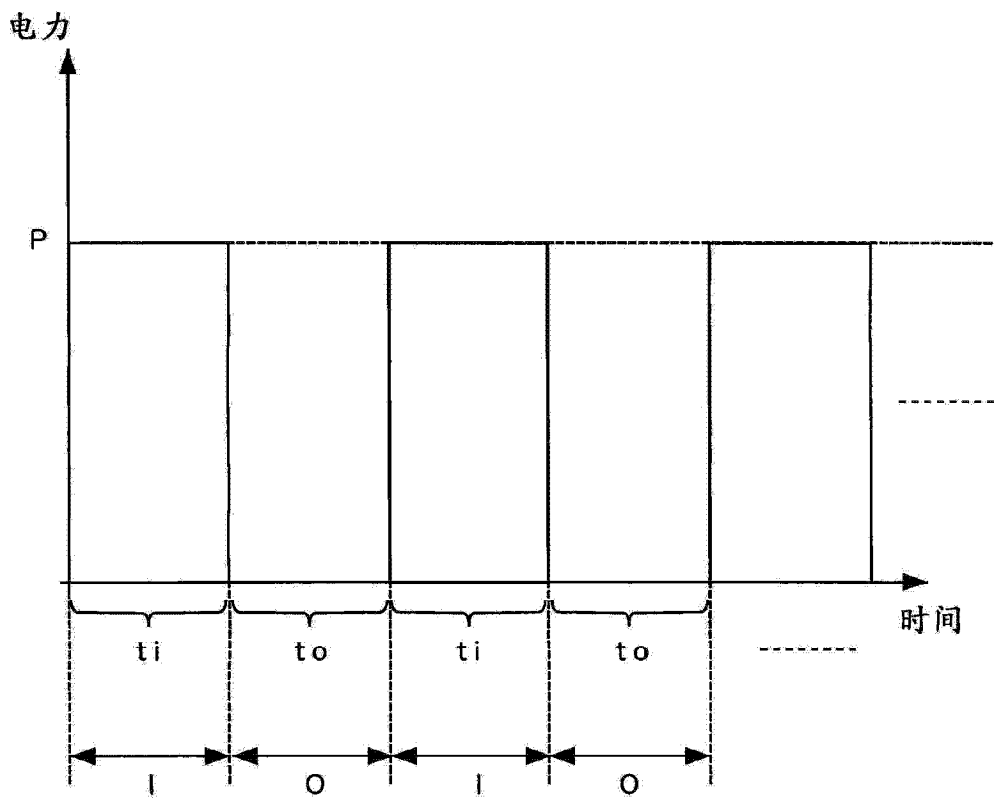


图 2

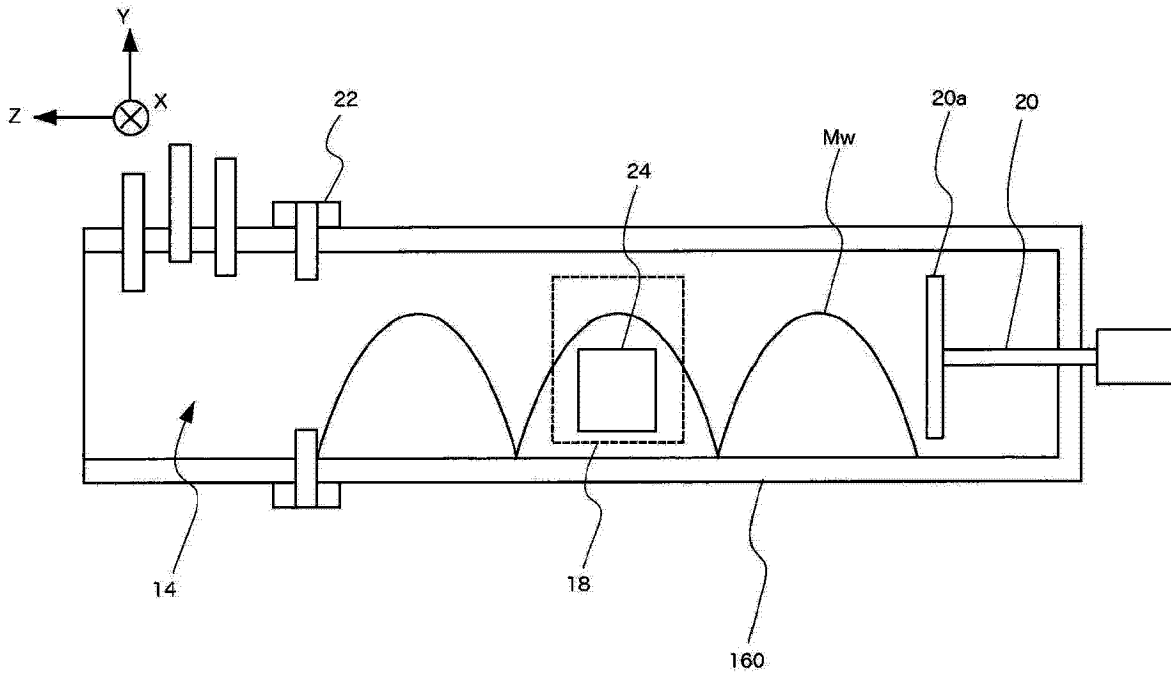


图 3

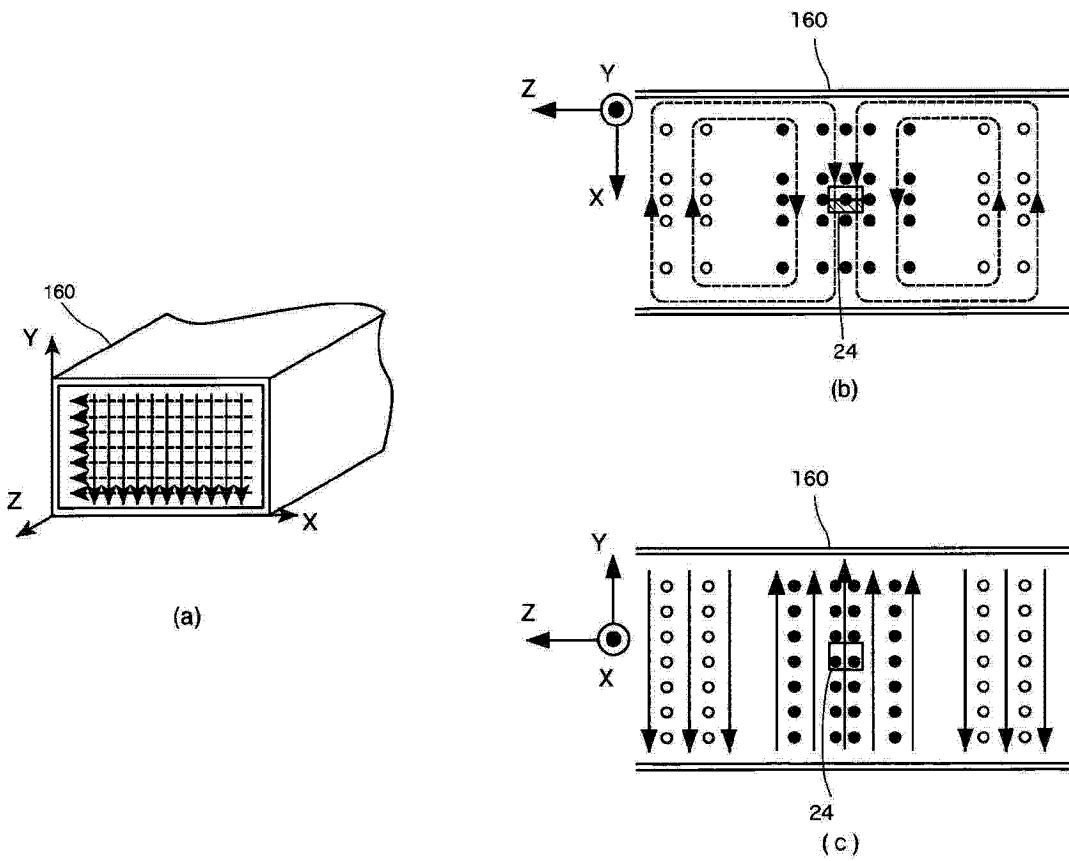


图 4

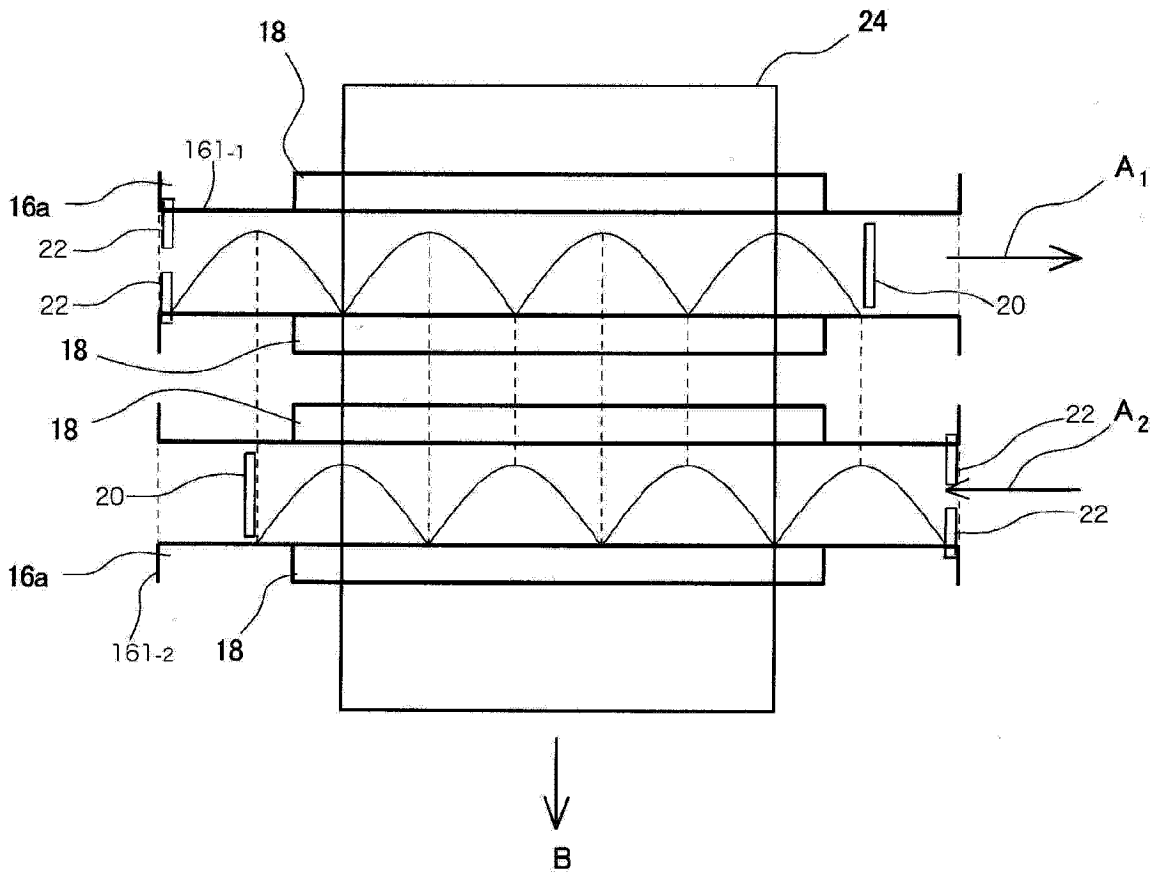


图 5