



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107148323 A

(43)申请公布日 2017.09.08

(21)申请号 201580043271.8

(22)申请日 2015.08.11

(30)优先权数据

2014-165032 2014.08.13 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.02.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/072754 2015.08.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/024586 JA 2016.02.18

(71)申请人 独立行政法人产业技术综合研究所

地址 日本东京

(72)发明人 白川直树 村田和

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 吴宗颐

(51)Int.Cl.

B22F 3/10(2006.01)

B22F 1/00(2006.01)

H01L 21/288(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

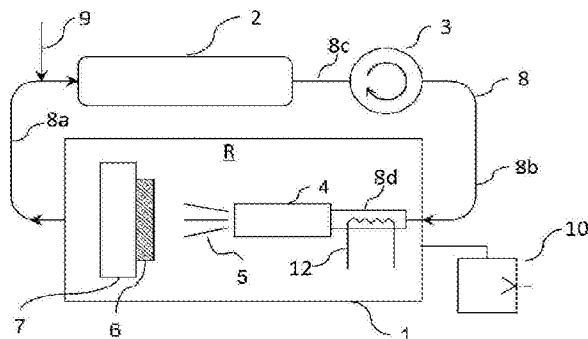
权利要求书1页 说明书14页 附图5页

(54)发明名称

金属材料的处理装置

(57)摘要

本发明涉及金属材料的处理装置,其具有:内部收纳样品的密闭容器,从由该密闭容器排出的气体抽出氧分子的氧泵,将该气体返回该密闭容器中的循环装置,以及处于该密闭容器内、将从该循环装置返回的该气体进行等离子体化,照射该样品的等离子体化装置。



1. 金属材料的处理装置,其具有:  
内部收纳样品的密闭容器,  
从由该密闭容器排出的气体抽出氧分子的氧泵,  
将该气体返回该密闭容器中的循环装置,和  
处于该密闭容器内、将从该循环装置返回的该气体进行等离子体化,照射该样品的等离子体化装置。
2. 金属材料的处理装置,其具有:  
内部收纳样品的密闭容器,  
从由该密闭容器排出的气体抽出氧分子的氧泵,  
将该气体返回该密闭容器中的循环装置,  
将从该循环装置返回的该气体加热的加热器,和  
处于该密闭容器内、将从该循环装置返回的该气体进行等离子体化,照射该样品的等离子体化装置。
3. 权利要求1或2所述的装置,其中,在上述密闭容器内具有用于保持上述样品的样品台。
4. 权利要求3所述的装置,其中,上述样品台具备加热样品的加热器。
5. 权利要求1~4任一项所述的装置,其中,上述循环装置将从上述密闭容器排出的气体加压而返回到该密闭容器中。
6. 权利要求1~5任一项所述的装置,其中,上述金属材料为金属或金属化合物的微粒。
7. 权利要求1~6任一项所述的装置,其能够进行上述金属材料的烧结和还原、或者烧结或还原。
8. 权利要求1~7任一项所述的装置,其中,从上述循环装置返回且等离子体化的该气体的总压力按绝对压力计为0.1个气压以上且小于10个气压。
9. 权利要求1~8任一项所述的装置,其中,构成上述金属材料的金属为铜。
10. 权利要求1~9任一项所述的装置,其中,上述气体含有氮气。
11. 权利要求1~10任一项所述的装置,其中,返回上述密闭容器内的气体中的氧分压为 $10^{-25}$ 气压以下。
12. 权利要求1~11任一项所述的装置,其中,上述氧泵具备具有氧离子传导性的固体电解质体以及配设在其内侧和外侧的电极。
13. 权利要求12所述的装置,其中,上述固体电解质体为稳定化氧化锆制。
14. 权利要求12或13所述的装置,其中,上述电极为沿着固体电解质体的表面设置的多孔质电极。

## 金属材料的处理装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及金属材料的处理装置、特别是金属微粒的烧结装置。

### 背景技术

[0002] 对于工业上形成电路的一般方法而言,对在基板一面上成膜的金属·半导体·绝缘体等电子材料的膜通过光刻法进行加工。即,在膜上涂布光刻胶,通过曝光·显影,残留作为电路所必需部分的光刻胶,通过蚀刻除去不需要的电子材料,残留的光刻胶也被除去,重复上述操作。这样,大量的电子材料变成废弃,由于电子材料·光刻胶的废液处理,不得不成为对环境负荷高的工序。

[0003] 因此,近年来,使用印刷的电路形成法作为可将必要的材料配置在必要场所的技术,从节省资源和节能的观点考虑,备受瞩目。

[0004] 因此,对于在电路中形成布线部分来说,可使用含有金属微粒的油墨或糊料,通过喷墨或丝网印刷法等各种印刷手法,在基板上形成布线图案。由于该油墨或糊料是液体,因此除了金属微粒以外含有溶剂,一般还含有防止金属微粒之间的凝集的分散剂、用于确保对基板的密合性的粘合剂、用于调整液体粘度的溶剂等有机物。因此,在布线图案形成后,有必要通过热处理分解这些有机物,在金属微粒间形成传导通路。作为进行印刷的基板,优选具有挠性的树脂,从其耐热温度的极限考虑,要求降低热处理温度(例如200℃左右以下)。

[0005] 例如,作为耐热性高的树脂,存在聚酰亚胺(可在260℃以上使用)。但是,与其他树脂相比价格高。因此,为了能够使用价格较低的树脂,例如聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN,使用温度上限约180℃)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET,使用温度上限约120℃),期望将热处理温度降低至180℃以下、优选120℃以下。

[0006] 对于含有作为金属的银的微粒的油墨或糊料,通过在大气中进行低温的热处理,开发了各种发挥良好的导电性的制品(专利文献1)。另一方面,在含有铜的情况下,由于在大气中进行了热处理,导致生成作为绝缘体的氧化铜,得不到具有导电性的布线。为了避免该问题,有必要在煅烧处理中,通过某种手段使铜粒的周边至少局部地成为还原性气氛。

[0007] 作为其手段,已知有下述方法:

[0008] (1) 在氢(非专利文献1)、甲酸蒸气(专利文献2)、极低氧气氛(专利文献3、专利文献4、非专利文献2)等某种还原性气体中的热处理,

[0009] (2) 使用甲酸铜等通过热分解从油墨成分产生还原性气体的油墨,在阻断氧的基础上的热处理(非专利文献3、专利文献5)。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:特开2012-144795公报

[0013] 专利文献2:特开2013-80919公报

[0014] 专利文献3:专利第3921520号说明书

- [0015] 专利文献4:专利第4621888号说明书  
[0016] 专利文献5:国际公开第2013/073349号  
[0017] 非专利文献  
[0018] 非专利文献1:Thin Solid Films 520 (2012) 2789  
[0019] 非专利文献2:Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 05DB19  
[0020] 非专利文献3:Mater. Res. Bull. 47 (2012) 4107

## 发明内容

- [0021] 发明要解决的课题
- [0022] 在上述以往技术中,虽然存在使用氢、甲酸蒸气、甲酸铜的技术,但优选不依赖于这样的材料,尽可能地减少环境负荷。另外,为了制成在大气中稳定的低电阻率的材料,优选在低温下使金属材料的粒子成长或结晶成长。
- [0023] 本发明正是鉴于上述问题点而完成的。具体地,其目的在于,提供能够实现以下(1)~(3)的装置:(1)不需要根据需要要求废弃处理的气体成分,(2)即使在低温下也使金属材料的粒子成长或结晶成长,(3)制成低电阻率的膜或布线。
- [0024] 解决课题的装置
- [0025] 本发明为了达成上述目的,采用以下的装置。
- [0026] [1] 金属材料的处理装置,其具有
- [0027] 内部收纳样品的密闭容器、
- [0028] 从由该密闭容器排出的气体抽出氧分子的氧泵、
- [0029] 将该气体返回该密闭容器中的循环装置、和
- [0030] 处于该密闭容器内、将从该循环装置返回的该气体进行等离子体化,照射该样品的等离子体化装置。
- [0031] [2] 金属材料的处理装置,其具有
- [0032] 内部收纳样品的密闭容器、
- [0033] 从由该密闭容器排出的气体抽出氧分子的氧泵、
- [0034] 将该气体返回该密闭容器中的循环装置、
- [0035] 将从该循环装置返回的该气体加热的加热器、和
- [0036] 处于该密闭容器内、将从该循环装置返回的该气体进行等离子体化,照射该样品的等离子体化装置。
- [0037] [3] 如[1]或[2]所述的装置,其中,在上述密闭容器内具有用于保持上述样品的样品台。
- [0038] [4] 如[3]所述的装置,其中,上述样品台具备加热样品的加热器。
- [0039] [5] 如[1]~[4]任一项所述的装置,其中,上述循环装置将从上述密闭容器排出的气体加压而返回到该密闭容器中。
- [0040] [6] 如[1]~[5]任一项所述的装置,其中,上述金属材料为金属或金属化合物的微粒。
- [0041] [7] 如[1]~[6]任一项所述的装置,其中,可进行上述金属材料的烧结和还原、或者烧结或还原。

[0042] [8] 如 [1] ~ [7] 任一项所述的装置,其中,从上述循环装置返回且等离子体化的该气体的总压力按绝对压计为0.1个气压以上且小于10个气压。

[0043] [9] 如 [1] ~ [8] 任一项所述的装置,其中,构成上述金属材料的金属为铜。

[0044] [10] 如 [1] ~ [9] 任一项所述的装置,其中,上述气体含有氮气。

[0045] [11] 如 [1] ~ [10] 任一项所述的装置,其中,返回上述密闭容器内的气体中的氧分压为 $10^{-25}$ 气压以下。

[0046] [12] 如 [1] ~ [11] 任一项所述的装置,其中,上述氧泵具备具有氧离子传导性的固体电解质体以及配设在其内侧和外侧的电极。

[0047] [13] 如 [12] 所述的装置,其中,上述固体电解质体为稳定氧化锆制。

[0048] [14] 如 [12] 或 [13] 所述的装置,其中,上述电极是沿着固体电解质体的表面设置的多孔质电极。

[0049] 发明效果

[0050] 本发明的金属材料的处理装置可实现通过金属材料的新方法进行处理。另外,根据本发明的装置,(1)可不需要根据要求废弃处理的气体成分。(2)即使在低温下也能使原料的金属材料的粒子成长或结晶成长。(3)能够制成低电阻率的膜。

[0051] 本发明的上述和其他的特征和优点参照适宜的附图,从下述记载明显可知。

#### 附图说明

[0052] [图1] 用于说明本发明的优选实施方式的金属材料的处理装置的装置构成图。

[0053] [图2] 模式性地示出等离子体发生装置的侧面图。

[0054] [图3] 模式性地示出气体用加热器的截面图。

[0055] [图4] 模式性地示出氧泵的要部的截面图。

[0056] [图5] 模式性地示出氧泵的氧除去机构的截面图。

[0057] [图6] 是超微细流体喷射的装置构成图。

[0058] [图7] 是模式性地示出实施例中使用的金属材料的样品(待处理膜)的描绘图案的平面图。

[0059] [图8] 是示出实施例1中制作的金属材料的经处理的膜(烧结膜)的扫描离子显微镜照片的图代用照片。

[0060] [图9] 是示出实施例3中制作的金属材料的经处理的膜(烧结膜)的扫描离子显微镜照片的图代用照片。

[0061] [图10] 是专利文献1中公开的图1(相图)。

[0062] [图11] 是示出比较例中制作的金属材料的经处理的膜的扫描离子显微镜照片的图代用照片。

#### 具体实施方式

[0063] 以下,关于本发明的金属材料的处理装置,基于实施例详细地说明,但本发明不解释为限定于此。

[0064] [处理装置]

[0065] 图1是示出本发明的优选实施方式的金属材料的处理装置的整体的装置说明图。

本实施方式的装置具有密闭容器1。构成密闭容器的材料和材质没有特别限制,通常,采用不锈钢等金属。作为形态,期望为箱状容器且能够将内部抽真空的结构。密闭容器1、氧泵2和循环装置3之间通过配管8a、8b、8c连接,形成气体的循环通路8。从密闭容器1排出的气体通过氧泵2而除去氧,例如成为保持 $10^{-27}$ 气压以下的氧分压的极低氧状态。关于氧泵和由此的氧的除去机构,如后所述。在本说明书中,氧分压只要没有特别说明,通过加热至 $600^{\circ}\text{C}$ 的氧化锆式氧分压计来测定。氧化锆式氧分压计的工作原理也如后所述。作为被循环的气体,可使用氮气、氩气、氦气等非活性气体,但主要从成本的观点考虑,期望为氮气。在被循环的气体中,在不损害本发明效果的范围内,可以含有其他成分。作为其他成分,可举出氢、一氧化碳、二氧化碳、低分子量有机化合物等。极低氧化的气体被循环装置3加压、通过密闭容器1内的配管8d,输送至等离子体化装置4中。在密闭容器1内设置有样品台7,等离子体化的气体被吹喷到样品6上。样品6是在基板上赋予金属材料的膜而成。予以说明,此时,密闭容器的室内R被上述循环的气体(极低氧化的气体)充满。

[0066] [等离子体化装置]

[0067] 作为等离子体化装置4,通过在接近1个气压的气体中的辉光放电,期望将气体等离子体化的所谓的大气压等离子体装置。等离子体化装置4的结构没有特殊限定,例如,如图2所示,在内径数毫米的配管42(8d)中,在其出口附近预先粘附面对面的电极41a、41b。通过电压施加装置43向该电极41a、41b施加数十Hz、数千V~数十kV的电压,由此,可产生从上述配管42(8d)的出口喷出的形式的等离子体44。其中,在本发明中,等离子体化装置4不解释为限定于该结构。例如,可以为在与气体的导入配管42(8d)的排出口不同的位置设置高频高电压的施加装置,通过电磁感应产生等离子体的构成。

[0068] 考虑上述密闭容器内的大气压等离子体的生成条件和金属材料的处理的性能等,密闭容器内的压力优选为0.1个气压以上且小于10个气压,更优选为0.5个气压以上且小于2个气压。同样地,密闭容器内的温度优选为 $0^{\circ}\text{C}$ 以上 $100^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为 $20^{\circ}\text{C}$ 以上 $50^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0069] [样品台等]

[0070] 作为样品台7,通过使用所谓的加热板,可一边加热样品6一边照射等离子体。对于此时的加热温度,考虑金属材料的处理的效率和性能,温度优选为 $100^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为 $120^{\circ}\text{C}$ 以上,特别优选为 $180^{\circ}\text{C}$ 以上。作为上限,优选为 $350^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选为 $300^{\circ}\text{C}$ 以下,特别优选为 $250^{\circ}\text{C}$ 以下。根据本发明,具有如上所述可在低温下进行金属材料的处理的优点。例如,在作为金属材料使用铜微粒的情况下,尽管其熔点超过 $1000^{\circ}\text{C}$ ,也能在 $250^{\circ}\text{C}$ 以下使微粒的界面或微粒间的空隙消失,使得粒子成长或结晶成长。

[0071] 金属材料的处理时间可通过材料的种类和膜的厚度等来适宜设定。在短时间完成处理的情况下,例如,优选在45分钟以下处理,更优选在30分钟以下处理,特别优选在20分钟以下处理。作为下限,10分钟以上的处理是实际的。

[0072] [气体用加热器]

[0073] 另一方面,在使气体等离子体化时使用的大气压等离子体的技术中,等离子体化的气体分子的平均温度典型地为 $80^{\circ}\text{C}$ 左右,比加热板的温度低。向样品照射低温的等离子体化的气体分子时,样品表面被冷却。即,要求以通过吹喷大气压等离子体能够补偿温度下降的程度较高地设定加热板温度,可使用的基板受限制。

[0074] 为了解决该问题,在等离子体化装置4的前段设置气体用加热器12。用气体用加热器12加温气体后进行等离子体化。由此,可通过吹喷等离子体来防止样品表面的冷却。

[0075] 作为气体用加热器12,可便利地使用如图3所示那样的由ヒートテック公司等销售的热风加热器。对于热风加热器,从气体入口13到内部的气体流路的周围配置加热气体的加热器元件14。

[0076] 予以说明,图1中,气体用加热器12存在于密闭容器1内,但也可以设置在配管8b的中途。

[0077] 由于等离子体的寿命有限,不宜加大等离子体化装置4与样品6的距离。认为用气体用加热器12加温气体后再等离子体化的方式是有利的。予以说明,等离子体化装置4与样品6的距离只要是等离子体可照射到的距离,也可以变更气体用加热器12与等离子体化装置4的配置位置。

[0078] [循环装置]

[0079] 在图1中,循环装置3设置在密闭容器1的外部,但也可设置在密闭容器1内。这样一来,即使循环装置3的气密性不充分,也能维持极低氧分压状态。另一方面,有必要将密闭容器1设置为恰恰可内置循环装置3的大小。因此,比较密闭容器1的制作成本与涉及循环装置3的气密性的成本,优选选择装置构成。予以说明,也可以不将气体从循环装置3直接返回反应室内。例如,也可以将气体滞留在临时规定的位置后,返回反应室内。或者,可以将循环装置3与氧泵2一体化。予以说明,本发明中,循环装置3广义上讲包括循环通路(配管),也包括不具有流体运输能力的构成的含义。因此,例如,在氧泵2担负气体的循环功能的情况下,在密闭容器1兼具该功能的情况下,可以省略图示那样的具有气体运输能力的循环装置3。也可以是只配置作为通路(流路)的循环装置的方式。

[0080] 体系内的气体的循环流量没有特殊限定,从密闭容器1内的等离子体的发生和良好的处理的观点考虑,优选为1L/分钟以上。进而,更优选为2L/分钟以上,特别优选为3L/分钟以上。上限优选为10L/分钟以下。更优选为7L/分钟以下,特别优选为5L/分钟以下。在密闭容器1内设置多个等离子体化装置4的情况下,优选根据其个数调整上述流量。例如,优选在将上述规定的流量乘以等离子体化装置4(等离子体火炬)的个数的范围内,调节气体的循环流量。

[0081] [氧泵]

[0082] 本发明的氧泵2优选具备具有氧离子传导性的固体电解质体以及配设在其内侧和外侧的电极。

[0083] 图4是模式化地示出图1的氧泵(氧分子排出装置)2的要部截面图。氧泵2具备具有氧离子传导性的氧化锆制固体电解质体(固体电解质体)21以及配设在其内面和外面的由金或铂构成的多孔质电极22、23。氧化锆制固体电解质体21在两端部固定粘合有由柯巴脂(copal)材料构成的金属制管体(未图示)和钎焊。固体电解质体的电极和管体构成内侧电极。氧分子排出装置的内压按表压计优选为 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下,更优选为 $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下。作为下限,优选为 $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上。

[0084] 图5是模式性地示出氧泵2的作用的截面图。在多孔质电极(内面电极)23和多孔质电极(外面电极)22之间流过来自直流电源E的电流I。这样,存在于固体电解质体21内的空间T的氧分子( $\text{O}_2$ )通过内面电极23电分解为2个氧离子,通过固体电解质体21。然后,再作为

氧分子 ( $O_2$ ) 生成, 释放到固体电解质体21的外部。以空气等辅助气体作为吹扫气体, 将释放到该固体电解质体21的外部的氧分子排出。通过上述工序, 除去供给到固体电解质体21的非活性气体 (例如,  $N_2$ ) 中的氧分子, 可降低或控制氧分压。

[0085] 这样, 氧泵2 (氧分子排出装置) 使导入固体电解质体 (以下, 也称为固体电解质管) 21内的气体在通过固体电解质体21的期间将气体中的氧分子排出到外部空气中。其结果, 生成极低氧分压的气体, 可从固体电解质体21向密闭容器1 (图1) 供给。予以说明, 在图5中, ●模式性地表示载气 ( $N_2$ 等)、○○模式性地表示氧分子、○模式性地表示氧离子。

[0086] 气体中的氧分压例如可以设定为  $10^{-25}$  气压。具体地, 用于设定至通过设定部设定的量的控制信号从分压控制部 (未图示) 输送到氧泵2。通过该控制信号控制氧泵2的电压E。于是, 通过气体供给阀和质量流量控制器 (未图示) 供给到氧泵2的  $N_2$ 、Ar、He等非活性气体中的氧分压被控制为由设定部 (未图示) 设定的量。

[0087] 如上所述, 优选在将控制在极低的氧分压的非活性气体通过传感器监测其分压后, 再供给到密闭容器的等离子体化装置中。其监测值被输入氧分压控制部, 与氧分压设定部设定的设定值比较。以这种方式, 供给氧分压控制为  $10^{-25}$  气压以下的非活性气体。另一方面, 从密闭容器排出的气体的氧分压通过传感器监测, 成为从密闭容器内的样品的氧脱离速度的指标。另外, 对于使用过的气体, 可以将其排出到装置外, 但优选形成使其再次返回到氧泵的封闭环。予以说明, 氧分压可以使用采用氧离子导体的氧传感器, 由Nernst方程式求得。氧传感器的基本结构是如图4所示的、具备配设在内面和外面的由金或铂构成的多孔质电极22、23的、具有氧离子传导性的氧化锆制固体电解质体21的管 (固体电解质管) 本身。图5是作为氧泵的使用例。代替从外部施加电压E, 通过电位差计测定内面电极23与外面电极22之间的电位差E。这样, 固体电解质管21内部的气体的氧分压  $p(O_2)$  由  $4FE = RT \ln [0.21/p(O_2)]$  求得。除非特别说明, 传感器温度设定为  $600^\circ\text{C}$ 。在此, F为法拉第常数、R为气体常数、T为固体电解质管21的绝对温度。

[0088] 构成固体电解质体21的固体电解质可利用例如由下式表示的氧化锆系材料:  $(ZrO_2)_{1-x-y}(In_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$  ( $0 < x < 0.20$ 、 $0 < y < 0.20$ 、 $0.08 < x+y < 0.20$ )。

[0089] 固体电解质除了上述例示的以外, 例如, 可以采用含有Ba和In、且Ba的一部分被La固溶置换的复合氧化物、特别是原子数比  $\{La/(Ba+La)\}$  为0.3以上的复合氧化物。

[0090] 进而, 可采用In的一部分被Ga置换的复合氧化物、

[0091] 例如, 式  $\{Ln_{1-x}Sr_xGa_{1-(y+z)}Mg_yCo_zO_{3-d}\}$ , 其中, Ln=La, Nd中的1种或2种、 $x=0.05\sim 0.3$ 、 $y=0\sim 0.29$ 、 $z=0.01\sim 0.3$ 、 $y+z=0.025\sim 0.3$  表示的复合氧化物、

[0092] 式  $\{Ln_{1-x}A_xGa_{1-y-z}B_1B_2O_{3-d}\}$ , 其中, Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm中的1种或2种以上、A=Sr, Ca, Ba中的1种或2种以上、 $B_1=Mg, Al, In$ 中的1种或2种以上、 $B_2=Co, Fe, Ni, Cu$ 中的1种或2种以上}表示的复合氧化物、

[0093] 式  $\{Ln_{2-x}M_xGe_{1-y}LyO_{5-d}\}$ , 其中, Ln=La, Ce, Pr, Sm, Nd, Gd, Yd, Y, Sc中的1种或2种以上、 $M=Li, Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba$ 中的1种或2种以上、 $L=Mg, Al, Ga, In, Mn, Cr, Cu, Zn$ 中的1种或2种以上}表示的复合氧化物、

[0094] 式  $\{La_{1-x}Sr_xGa_{1-y-z}Mg_yAl_zO_{3-d}\}$ , 其中,  $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 < z < 0.4$  表示的复合氧化物、

[0095] 式  $\{La_{1-x}A_xGa_{1-y-z}B_1B_2O_{3-d}\}$ , 其中, Ln=La, Ce, Pr, Sm, Nd中的1种或2种以上、A=Sr,



Ca,Ba中的1种或2种以上、B1=Mg,Al,In中的1种或2种以上、B2=Co,Fe,Ni,Cu中的1种或2种以上、 $x=0.05\sim 0.3$ 、 $y=0\sim 0.29$ 、 $z=0.01\sim 0.3$ 、 $y+z=0.025\sim 0.3$ 表示的复合氧化物。

[0096] 固体电解质体21的两端部与管体的连接结构由于对氧分压产生影响,优选确保高的气密性。为此,优选采用将管体与固体电解质体21用金属焊剂接合的方式。为了发挥离子传导性,优选将固体电解质加热至 $600^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。为了提高氧泵的排气速度,优选将固体电解质加热至更高的温度。氧泵可在体系内采用一根或多根。通常,固体电解质体21越长,分子排出功能越高。另一方面,考虑到成本和处理,优选长度为 $15\text{cm}\sim 60\text{cm}$ 。被连接的各管体的长度优选一侧为 $3\text{cm}\sim 60\text{cm}$ 。在固体电解质体21与管体的连接部,优选在钎焊后,用金或铂实施电解电镀。进而,用酸或碱预处理电解电镀部之后,优选对固体电解质体同时实施无电解镀铂。其发挥多孔质电极的功能。

[0097] 本发明中,流通的气体的氧分压优选为 $10^{22}$ 气压以下,更优选为 $10^{23}$ 气压以下,进一步优选为 $10^{25}$ 气压以下,特别优选为 $10^{27}$ 气压以下。下限值没有特别限定,实际中为 $10^{30}$ 气压以上。

[0098] 关于上述的氧泵2和循环装置3的构成,例如可适宜采用上述专利文献3中举出的例子。

[0099] [金属材料]

[0100] 本发明中采用的金属材料没有特殊限定,优选金属或金属化合物的微粒。其中,优选导电性的微粒(粉体)。金属材料优选为过渡金属或过渡金属氧化物的粒子,优选在导电油墨的导体工序中成为金属性的过渡金属的材料。金属材料以微粒(粉体)状态用于本发明的处理,通过该处理,粒子成长或结晶成长,优选一体化。例如,通过一体化,构成金属材料的致密层。认为该致密层适用于可获得基板与布线层间的粘接和电导通的加工。这样,通过将金属粒子一体化(整块),物性稳定化。例如,即使在空气中如微粒那样不被氧化,也能良好地维持低电阻状态。

[0101] 只要能得到本发明的效果,金属材料就没有特别限制。除了上述的过渡金属等金属本身以外,可以使用其氧化物或复合化合物等。

[0102] 作为用于金属材料的金属的种类,可举出铜、金、铂、银、钨、钼、铌、铁、钴、镍、锡、铅、铋和它们的合金。其中,优选使用铜、银、铁、镍、钨,特别优选使用铜。关于这一点进行补充说明,例如可举出银的价格高、而且容易产生迁移(电迁移、离子迁移)的方面。与此相比,铜微粒的价格便宜,耐迁移性高。因此,优选通过使用含有铜的油墨或糊料来印刷而形成布线的技术。但是,本发明不解释为限定于该说明。

[0103] 金属材料可制成粒子状使用。金属材料的微粒的一次粒径(平均粒径)优选为 $1\text{nm}$ 以上,更优选为 $10\text{nm}$ 以上,特别优选为 $20\text{nm}$ 以上。作为上限,优选为 $2000\text{nm}$ 以下,更优选为 $1500\text{nm}$ 以下。作为更优选的上限,优选为 $1000\text{nm}$ 以下,更优选为 $500\text{nm}$ 以下,进一步优选为 $200\text{nm}$ 以下。作为进一步优选的上限,更优选为 $100\text{nm}$ 以下,进一步优选为 $80\text{nm}$ 以下,特别优选为 $50\text{nm}$ 以下。通过将金属材料粒子的一次粒子的粒径设定在上述范围,扩大比表面积、增加粒子之间的接点数,因而优选。或者,从可有效确保油墨中的粒子的分散性和膜的均质性的观点考虑而优选。

[0104] 本说明书中,金属材料的一次粒径是指通过透射型电子显微镜图像的分析,使用粒度分布测定法测定的最频粒径(1种评价样品测定 $300\sim 1000$ 个)。只要没有特别说明,测

定样品中的金属材料的浓度设定为60质量%。此时的溶剂可使用常用的溶剂。

[0105] [分散剂]

[0106] 当制成含有金属材料的微粒的油墨时,其中,优选含有分散剂。分散剂优选为含有羧基、磺酸基、磷酸基等酸性吸附基(或其盐)的分散剂。作为市售的分散剂,例如可举出 Disper BYK110、Disper BYK111、Disper BYK180、Disper BYK161、Disper BYK2155(以上,ビックケミー・ジャパン公司制,商品名)、ディスパロンDA-550、ディスパロンDA-325、ディスパロンDA-375、ディスパロンDA-234、ディスパロンPW-36、ディスパロン1210、ディスパロン2150、ディスパロンDA-7301、ディスパロンDA-1220、ディスパロンDA-2100、ディスパロンDA-2200(以上,楠本化成社制,商品名)等。

[0107] 相对于金属材料微粒100质量份,油墨中的分散剂的含量优选为0.1质量份~1质量份。该量如果过少,不能充分地使导电性粒子均匀分散,该量如果过多,有时降低金属材料的处理膜的特性。

[0108] [介质]

[0109] 含有金属材料的分散液(油墨)的溶剂没有特殊限定,但优选可以使上述金属材料充分分散的溶剂。例如,从操作性的方面考虑,优选二甲苯、甲苯等芳族烃或丁二烯、正己烷等脂族烃。在采用喷墨法的情况下,优选具有流动性而可从喷嘴喷出。根据方法的不同,也可以无溶剂下使用。

[0110] 在制成使金属材料分散在介质中的分散体(油墨)的情况下,其浓度适宜调节即可。例如可举出设定为适宜通过后述的超微细流体喷射来喷出的浓度。油墨中的金属材料的浓度优选为50质量%以上80质量%以下,更优选为60质量%以上70质量%以下。

[0111] [金属材料的经处理膜]

[0112] 通过本发明装置处理的金属材料优选作为膜形成。该经处理的膜(金属材料被处理后的膜)的厚度根据应用而不同。例如,考虑作为电子材料来利用时,经处理膜的厚度优选为1 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为2 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为5 $\mu\text{m}$ 以上。上限值没有特别限定,实际中为20 $\mu\text{m}$ 以下,也可以为10 $\mu\text{m}$ 以下。

[0113] 在采用含有金属材料的微粒的油墨的情况下,可以通过后述的超微细流体喷射等,涂布在基材上而形成待处理膜(处理前的膜)。待处理膜可以直接使用经涂布的膜,但为了除去剩余的介质成分,优选通过加热进行预处理。预处理的加热温度可通过金属材料、介质来调节。例如可举出其加热温度为80 $^{\circ}\text{C}$ 以上250 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0114] 如上所述,金属材料优选使用微粒状材料。此时,粒子表面在处理前可以为氧化状态。即金属材料可以为金属氧化物。通过本发明的处理,金属材料(金属微粒)全部被还原。通过该还原作用,例如可将成膜时的金属材料的电阻率降低至与未氧化时同等的程度。

[0115] 金属材料的经处理膜的内部结构没有特别限定,优选没有微粒残存和成长的粒子间没有空隙的一体化结构。根据本发明,在将微粒作为材料时,可有效促进粒子成长和结晶成长,制成具有致密的金属组织的膜。经处理膜的电阻率没有特殊限定,优选制成与待处理的金属的固有电阻率近似的膜。例如待处理的金属为铜时,其电阻率优选为100 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下,更优选为50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下,进一步优选为20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。进而,其电阻率更优选为8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下,进一步优选为5 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下,特别优选为3 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。下限值按整体物性值计为1.7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。若说与金属材料所具有的固有电阻率的关系,优选为其的50倍以下的电

阻率,更优选为30倍以下的电阻率,进一步优选为10倍以下的电阻率。进而,若说与金属材料所具有的固有电阻率的关系,更优选为5倍以下的电阻率,进一步优选为3倍以下的电阻率,特别优选为2倍以下的电阻率。予以说明,本说明书中电阻率的值,只要没有特别说明,是指通过实施例提示的方法在室温(约25℃)下测定的值。

[0116] [超微细流体喷射]

[0117] 适用于本发明装置的金属材料在其处理时,采用任意方法在基材上赋予均可。例如可举出通过喷墨法、旋涂法、丝网涂布法等各种方法来赋予。本发明中,其中,优选通过超微细流体喷射法来处理。

[0118] 图6是模式化地示出作为本发明中一实施方式使用的超微细流体喷射装置(超级喷墨)100的说明图。在本实施方式的超微细流体喷射装置100中,超微细直径的喷嘴(超微细喷嘴体:Super Fine Nozzle Member)200由喷嘴本体101和电极102构成。考虑液滴大小的超微细化时,优选将喷嘴本体101制成低传导性。因此,优选玻璃制毛细管。除此以外,也可以是在导电性物质上涂布绝缘材料的喷嘴本体。

[0119] 从喷嘴制作上的便利考虑,超微细喷嘴200(喷嘴本体101)的尖端的开口径(圆当量直径) $\phi_i$ 的下限值优选为 $0.01\mu\text{m}$ 。作为上限值,喷嘴内径 $\phi_i$ 优选设为 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $8\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $6\mu\text{m}$ 以下。超微细喷嘴的尖端的外径 $\phi_o$ (圆当量直径)没有特殊限定,考虑到与上述开口径 $\phi_i$ 的关系和喷嘴尖端 $2t$ 中的良好的集中电场的发生,外径 $\phi_o$ 优选为 $0.5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ ,更优选为 $1\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 。

[0120] 本实施方式的超微细喷嘴200(喷嘴本体101)具有锥形,具有朝向喷嘴尖端 $2t$ 缩口的形态。在图示的喷嘴中,以喷嘴外形 $2o$ 相对于喷嘴内孔方向的锥形角度 $\theta_n$ 的形式示出。该角度 $\theta_n$ 优选为 $0^\circ\sim 45^\circ$ ,更优选为 $10^\circ\sim 30^\circ$ 。喷嘴内形 $2i$ 没有特殊限定,在本实施方式中,只要是通常的毛细管中形成的形态即可。可以是沿着上述外形的锥形多少具有锥形的缩口形状。其中,构成超微细喷嘴200的喷嘴本体101不限于毛细管,也可以是通过微细加工形成的形态。

[0121] 本实施方式中,构成超微细喷嘴200的喷嘴本体101由成形性良好的玻璃形成。在该喷嘴本体101的内侧,金属线(钨线)102作为电极插入。作为变形例,作为其替代,例如可在喷嘴内通过镀敷形成电极。作为其他变形例,在喷嘴本体101本身由导电性物质形成的情况下,在其上涂布绝缘材料。另外,在超微细喷嘴200内填充要喷出的液体103。此时,在本实施方式中,电极102以浸入液体103的方式配置,液体103由未图示的液体源供给。

[0122] 在本实施方式中,超微细喷嘴200通过屏蔽橡胶104和喷嘴钳105安装在支架106上,使得压力不泄露。通过压力调整器107调整的压力通过压力管108传递到超微细喷嘴200。本实施方式中的压力调整器107的作用可用于通过施加高压将流体从超微细喷嘴200挤出。而且,特别有效地用于:调整传导性、向超微细喷嘴200内填充含有粘接剂的液体、或者除去喷嘴堵塞等。另外,也有效地用于控制液面的位置、或形成弯液面。进而,通过赋予电压脉冲和相位差,可以控制作用于喷嘴内的液体103的力,从而起到控制微小喷出量的作用。

[0123] (电压施加的控制)

[0124] 在本实施方式中,从计算机109的喷出信号被送入具有规定波形的电压发生装置(电压施加装置)110来控制。由具有规定波形的电压发生装置110产生的电压通过高压放大

器111传递给电极102。超微细喷嘴200内的液体103通过该电压带电。在本实施方式中,利用喷嘴尖端部中的电场的集中效应和由对置基板诱发的像力的作用。因此,没有必要将基材S设为导电性或设置与之不同的导电性的对置基板。即,作为基材S,根据情况,可使用包括绝缘性材料的各种材料。向电极102的施加电压可以是直流或交流,正压或负压均可。

[0125] 超微细喷嘴200与基材S的距离越近,像力越起作用,因此,着陆精度提高。考虑到着陆精度和基材S的振动,超微细喷嘴200与基材S的距离优选为1000 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为500 $\mu\text{m}$ 以下。进而,更优选为100 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为50 $\mu\text{m}$ 以下,特别优选为30 $\mu\text{m}$ 以下。下限值没有特别限定,实际上为1 $\mu\text{m}$ 以上或10 $\mu\text{m}$ 以上。

[0126] 根据本实施方式的超微细流体喷射装置100,能够喷射出对以往的压电式喷墨或泡沫喷射(注册商标)式喷墨来说难以喷出程度的微细化的超微细液滴11。因此,可以形成连续喷出、喷射液滴而成线状的描绘图案。该超微细液滴11由于表面张力的作用、比表面积的高度等,蒸发速度极高。因此,认为通过适当地控制液滴的蒸发·干燥、碰撞能量、和电场集中等,可以促进良好的薄膜形成。另外,通过电场集中以及与基材S之间产生的电力线的作用,即使是如上所述因干燥固化而急剧丧失质量的液滴也不会散落,而是能够正确地着陆至期望的位置,这也是本实施方式的优点。

[0127] 可喷出的超微细喷嘴200的尖端2t产生的电场的强度不是仅由对喷嘴施加的电压V和与喷嘴对置的电极间的距离h确定的电场。上述电场强度宁可理解为基于喷嘴尖端2t中的局部的集中电场强度。另外,本实施方式中重要的是局部的强电场、以及供给流体的流路具有非常小的传导性。这样,流体本身在微小面积中充分带电。当带电的微小流体接近基板等电介质或导体时,像力起作用,相对基板呈直角飞翔,着陆而成为涂膜或微细线。其成为微细线描绘图案。关于通过上述超微细流体喷射装置100实现的超微细液滴的喷出原理和优选的实施方式,可进一步参照特开2004-165587号公报。

[0128] 为了实现良好的液滴喷出,为了在超微细喷嘴200和基材S之间产生充分的电位差,优选使基材S侧的电状态最佳化。具体地可举出以下对策:使用导电性构件作为装置的一部分而使其接地,或者,连接至电源的与喷嘴连接的电极的相反极性的电源部等,由此,在喷嘴和基材间产生电位差等。通过该电位差,可使带电的液滴沿着基材与喷嘴之间的电力线飞翔,可靠地滴落在基材上。

[0129] 施加的电流可以是直流或交流。作为电压(电位),从加工性和省电的观点考虑,优选越低越好。具体地,优选为5000V以下,更优选为1000V以下,进一步优选为700V以下,特别优选为500V以下。下限值实际中为100V以上,更实际地为300V以上。脉冲宽度优选为由所使用的电源(放大器)的压摆率计算的时间的等倍以上,更优选2倍以上。作为上限,优选为100倍以下的范围,更优选为10倍以下的范围。具体地,1脉冲的宽度优选为0.00001秒以上,更优选为0.0001秒以上,特别优选为0.001秒以上。作为上限,优选为1秒以下,更优选为0.1秒以下,进一步优选为0.01秒以下。脉冲的波形没有特殊限定,既可以为正弦曲线,也可以为方波。本发明中,考虑到控制性,优选为方波。以交流来喷出时的频率,考虑上述喷出控制性时,实际地为100Hz以上,更实际地为1000Hz以上。作为上限,优选为10000Hz以下,更优选为100000Hz以下。

[0130] 这些设定值不仅由施加电压确定,可根据所采用的液体的物性、喷嘴直径、喷嘴内的体积、喷嘴至基材间的距离等来适宜设定。

[0131] 根据超微细流体喷射装置100,可根据需要有效地形成微细形态的金属材料的膜。在微细化的情况下,金属材料的膜的线宽度或点直径优选为 $30\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。下限没有特别限定,实际上为 $500\text{nm}$ 以上。其中,可以通过重复涂布等处理,成为更大宽度的线和点。另外,根据上述超微细流体喷射装置100,可以成为将微细的描绘物沿高度方向堆积的立体结构物。结构物的高度没有特别限定。若例举其高度,优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $3\mu\text{m}$ 以上,特别优选为 $5\mu\text{m}$ 以上。上限没有特别限定,实际上为 $10\mu\text{m}$ 以下。立体结构物的长径比(立体结构物的高度/底面的最短部分的长度)优选为0.5以上,更优选为1以上,特别优选为3以上。上限没有特别限定,实际中为5以下。

[0132] 以下,说明本发明的优选实施方式的各优点以及包括其与公知技术的对比。但是,本发明不解释为限定于此。

[0133] 对于上述非专利文献3的技术而言,以甲酸铜为油墨原料,分解而生成的铜粒子成为通过缩颈连接的形态,未发现粒子成长。在非专利文献1、专利文献2中,在氢、甲酸蒸气的还原气氛中进行热处理。在此,虽然发现一定程度的粒子成长,但粒径的增大率为数倍左右,不充分。电阻率最小截止在 $5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 左右。粒子成长不充分时,在空气中,铜自然氧化,随着时间经过,导致电阻率增大。

[0134] 在使用以往的极低氧气氛的还原热处理(不使用等离子体)时,虽然可实现低温下的处理(专利文献4),但在经处理的膜中几乎未发现粒子成长。

[0135] 根据本发明的优选实施方式,不使用氢、甲酸蒸气等废弃处理(用于排气、回收的处理)的必要气体。另外,例如,可实现在 $180^\circ\text{C}$ 以下的低温下,在短时间内使用氮气等非活性气体有效地处理金属材料。

[0136] 根据本发明的优选实施方式,如上所述,不仅可以促进金属材料的还原,还可以促进粒子成长或结晶成长。由此,可极度降低膜的电阻率,可优选应用于电子元件的电极和配线等的制造。

[0137] 根据本发明的优选实施方式,无需使用含有产生还原性气体的甲酸铜这样的原料的油墨,可扩大油墨选择的自由度。

[0138] 根据本发明的优选实施方式,由于通过氧泵对氮气等非活性气体赋予了还原性,而无需使用通过原料的热分解产生还原性气体这样的油墨。因此,在油墨的调制中,可积极地使用金属微粒以及分散剂、溶剂、粘度调节剂等与印刷品质提高相关的材料。

[0139] 根据本发明的优选实施方式,特别是在使用铜纳米粒子作为金属微粒时,可以在 $180^\circ\text{C}$ 以下的温度下短时间的处理整块铜的2倍以内的低电阻率样品。因此,可适用于树脂基板等。另外,由于可制成由成长至 $\mu\text{m}$ 级的颗粒制成的经处理膜,因此,例如,即使在室温和大气中放置数月,也能抑制电阻率的上升。

[0140] 实施例

[0141] 基于实施例更详细地说明本发明,但本发明不解释为限定于此。

[0142] [实施例1]

[0143] 在玻璃基板上使用铜油墨,以宽约 $7\mu\text{m}$ 、长 $10\text{mm}$ 的细线制作按照图7所示图案描绘的样品。所使用的铜油墨通过在溶剂中分散 $20\text{nm}$ 左右的铜微粒而得,将该油墨从超微细喷墨印刷机(图6)喷出,通过重复描绘多次,堆积至厚度 $1\mu\text{m}$ 左右。

[0144] 铜油墨使用イオックス公司制(铜浓度60质量%)。

[0145] 将描绘的样品在氧气流中在250℃烧结30分钟。在这一阶段,作为样品的铜的细线成为具有光泽的黑色。以广泛的面积涂布铜油墨,在将所谓的固体膜在相同条件下处理时,经X射线衍射确认,铜几乎变成氧化铜。因此,推测上述铜的细线也变成了氧化铜。

[0146] 将该样品固定在每个玻璃基板的样品台7上,在密闭容器1上盖上盖子,用真空泵10抽真空。作为真空泵10,采用涡旋泵、旋转泵等低真空泵就足够了。抽真空结束时,从气体供给通路9供给氮气并返回到大气压。在该例中,一旦抽真空后就用氮气返回到大气压,但在密闭容器1不具有耐受抽真空的强度的情况下,也可以只用充分的时间流过氮气而驱逐出空气。

[0147] 在密闭容器1中充满氮气后,通过循环通路8,使氮气循环15分左右。循环的流量为3L/分钟。从气体供给通路9的导入后,氮气的氧分压典型地为 $10^{-6}$ 气压左右,但在通过氧泵2循环期间,则降低至 $10^{-25}$ 气压以下。

[0148] 氧分压充分下降后,点燃等离子体化装置4,将成为极低氧状态的氮气进行等离子体化,向样品6照射。该氮气中只有氧分压非常低,而总压基本上为大气压。这样,向样品照射极低氧化的氮气的大气压等离子体。

[0149] 由专利文献4的图1(A)中的相图(引用在本申请的图8中)可知,只要氧分压为 $10^{-27}$ 气压以下时,等离子体化的气体5的温度为180℃以上,通过照射该大气压等离子体,样品暖至该温度,即可实现还原。另一方面,对于本次使用的低输出的大气压等离子体而言,气体的温度为80℃以下。因此,通过样品台7上配备的加热器,加热样品6。

[0150] 通过加热器将样品加热至250℃,一边照射大气压等离子体一边保持45分钟。然后,将样品6冷却至室温(约25℃)后,将样品6从密闭容器1中取出。用激光显微镜(キーエンス社制VK-9500)测定具有图7所示图案的样品6的截面积。进而,使用通过4端子法测定的电阻计算体积电阻率,结果,为 $2.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。其为20℃的整块铜的体积电阻率 $1.7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的1.6倍左右,为极低的值。另外,将该样品用聚焦离子束(FIB)加工装置(日立ハイテクノロジーズ社制FB-2100)切出截面,用扫描离子显微镜观察,结果,如图8所示。在观察用FIB从表面向下挖掘而制成的截面时,在眼前一侧,原来的表面扩展,从而不可能从完全正面观察,必须倾斜截面来观察。对于该照片来说,倾斜45度。因此,为了符合横向和纵向的尺度,记载了将原本的照片沿纵向伸长1.41倍。照片下部的涂黑的部分为玻璃基板。其上部的拱型(半长椭圆型)且具有各种对比度的部分是铜微粒被处理的部分。在其上显黑色的薄层是用于防止样品带电而在临用FIB前通过溅射成膜的铂层。在其上可见带白色的许多颗粒的是上述铂层的表面。即,该部分已经不是截面,而是比截面远的侧的表面。看到如此现象即判断,尽管在250℃的低温,烧结也进行,原料的纳米粒子成长至数十倍的大小。另外,粒子间没有空隙,成为极其致密的组织。2个月后再次测定该样品的电阻率,结果,在误差范围内一致。粒径大幅成长、也没有空隙,因此认为不存在因自然氧化导致的电阻上升的问题。

[0151] [实施例2]

[0152] 与实施例1同样地准备样品,在相同条件下进行氧气流中的有机物除去处理。然后,与实施例1同样地将密闭容器1内用氮气置换。然后,通过循环通路8,使氮气循环15分左右,将氧分压降低至 $10^{-27}$ 气压以下。由专利文献4的图1(A)中的相图(图10)可知,只要氧分压为 $10^{-27}$ 气压以下时,样品的温度为180℃以上,即可实现还原。因此,将样品台7的温度设定为180℃。一边在该状态下照射大气压等离子体一边保持45分钟。与实施例1同样地测定

取出的样品的体积电阻率,结果为 $5.0\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。因此可知,即使在 $180^\circ\text{C}$ 这样的低温下煅烧,样品也能被极大程度地还原。

[0153] [实施例3]

[0154] 与实施例1同样地准备样品,在 $350^\circ\text{C}$ 在氧气流中进行45分钟的有机物除去处理。然后,与实施例1同样地将密闭容器1内用氮气置换,然后,通过循环通路8,使氮气循环15分左右,将氧分压降低至 $10^{-27}$ 气压以下。由专利文献4的图1(A)中的相图(图10)可知,只要氧分压为 $10^{-27}$ 气压以下时,样品的温度为 $180^\circ\text{C}$ 以上,即可实现还原。因此,将样品台7的温度设定为 $180^\circ\text{C}$ 。接着,向气体用加热器12通电,使得气体的温度在加热器的出口处达 $168^\circ\text{C}$ 。一边在该状态下照射大气压等离子体一边保持90分钟。与实施例1同样地测定取出的样品的体积电阻率,结果为 $2.6\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。进而,与实施例1同样地观察该样品的截面,结果可知,成为如图9所示那样被完全烧结。即,通过并用气体用加热器,即使在 $180^\circ\text{C}$ 这样的低温下煅烧,样品也会被完全烧结。由此可知,使用本发明装置的方法可适用于含有PEN的各种树脂基板。

[0155] [比较例]

[0156] 不通过等离子体化装置进行等离子体照射,除此以外,与实施例1同样地进行铜微粒的处理。其结果,几乎未见微粒的粒子成长,成为微粒间残留很多空隙的状态(参照图11)。

[0157] 与该实施方式一起说明了本发明,但除非特别说明,本发明不限于说明中的任何细节,认为只要在不违反后附权利要求所示的本发明的精神和范围的情况下,可以进行范围广泛的解释。

[0158] 本申请基于2014年8月13日在日本国提出的特愿2014-165032,主张优先权,在此作为参考引入其内容作为本说明书记载的一部分。

[0159] 符号说明

[0160]	1	密闭容器
[0161]	2	氧泵
[0162]	3	循环装置
[0163]	4	等离子体化装置
[0164]	5	等离子体化的气体
[0165]	6	样品
[0166]	7	样品台
[0167]	8	循环通路
[0168]	9	气体供给通路
[0169]	10	真空泵
[0170]	11	液滴
[0171]	12	气体用加热器
[0172]	13	气体入口
[0173]	14	加热器元件
[0174]	21	氧化铅制固体电解质体
[0175]	22、23	多孔质电极

[0176]	41a、41b	电极
[0177]	42	导入配管
[0178]	43	电压施加装置
[0179]	44	等离子体化的气体
[0180]	100	超微细流体喷射装置
[0181]	200	超微细直径的喷嘴
[0182]	101	喷嘴本体
[0183]	102	电极(金属线)
[0184]	103	液体
[0185]	104	屏蔽橡胶
[0186]	105	喷嘴钳
[0187]	106	支架
[0188]	107	压力调整器
[0189]	108	压力管
[0190]	109	计算机
[0191]	110	发生装置(电压施加装置)
[0192]	111	高压放大器
[0193]	S	基材



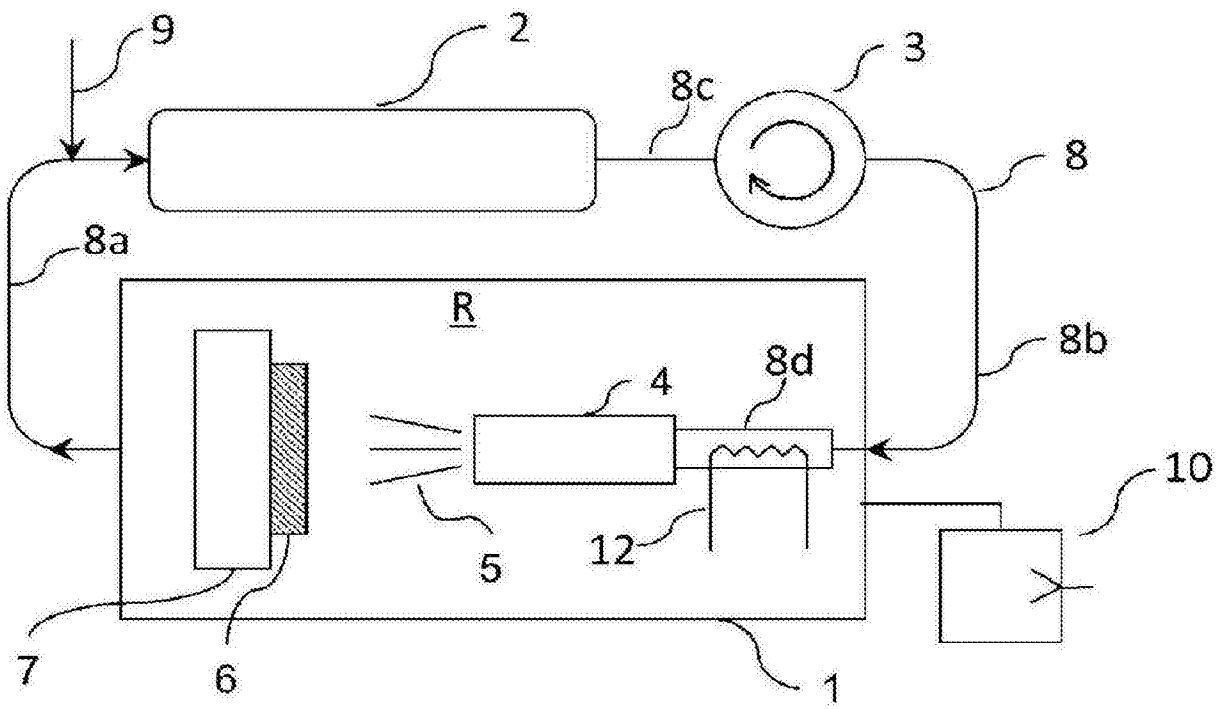


图1

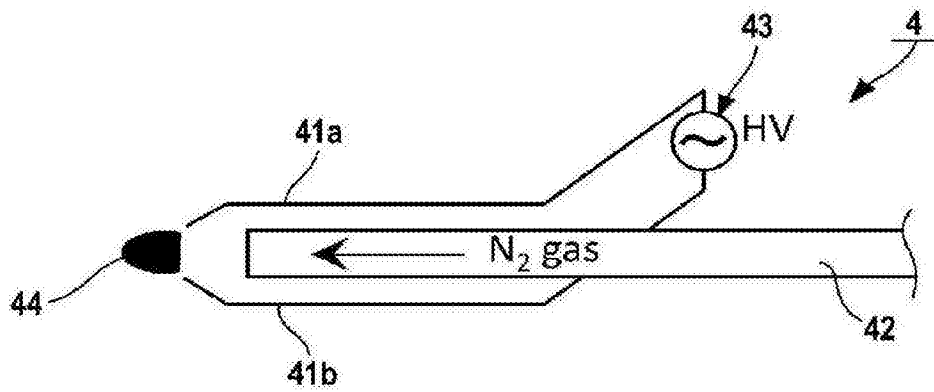


图2

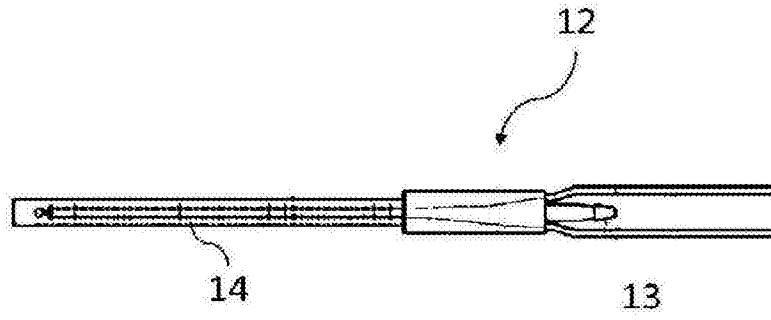


图3

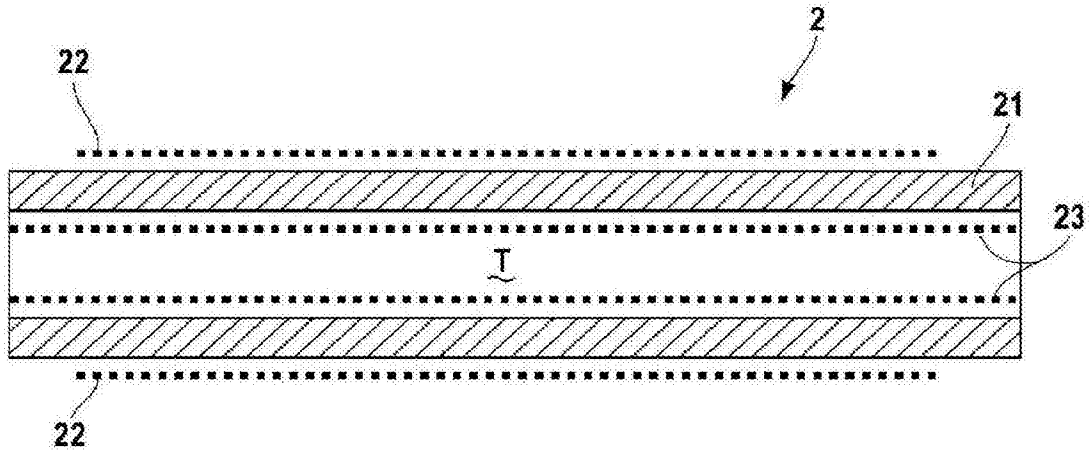


图4

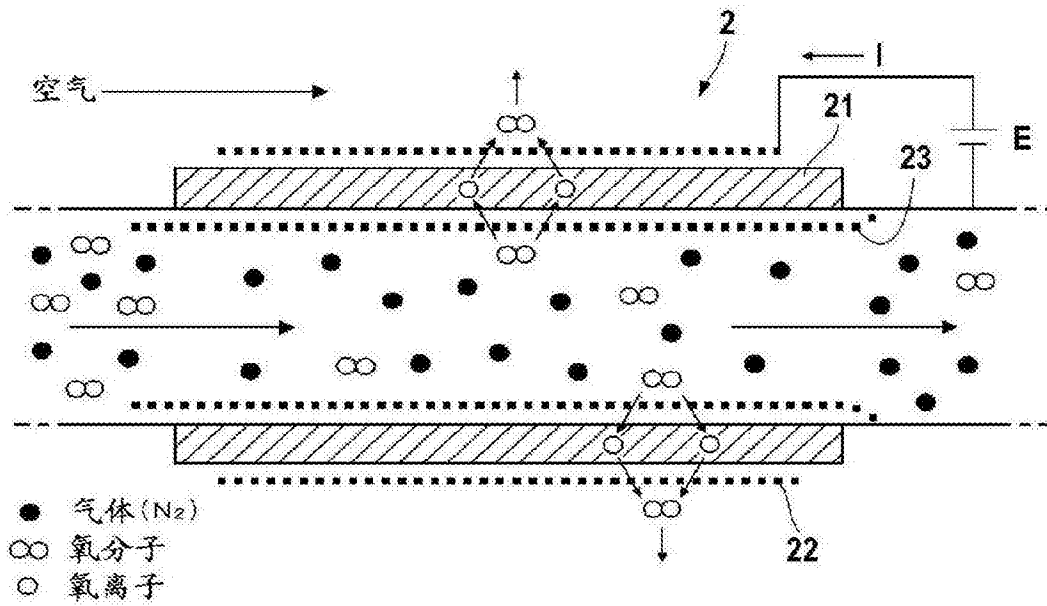


图5

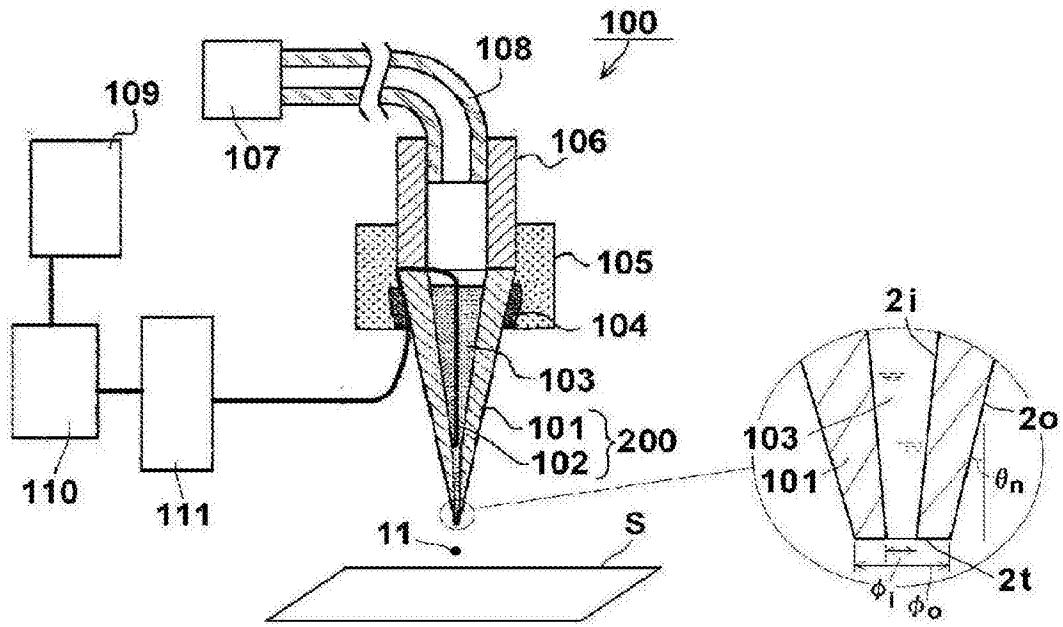


图6

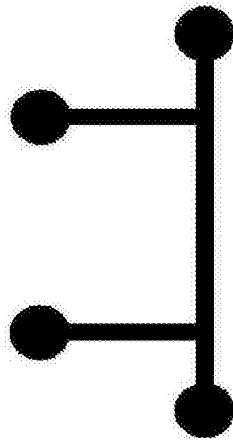


图7