

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-542006
(P2009-542006A)

(43) 公表日 平成21年11月26日(2009.11.26)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------|----------------------|-------------|
| HO 1 L 31/04 (2006.01) | HO 1 L 31/04 Z NMH | 5 F 0 5 1 |
| HO 1 B 13/00 (2006.01) | HO 1 B 13/00 5 0 3 Z | 5 G 3 0 7 |
| HO 1 B 5/14 (2006.01) | HO 1 B 5/14 Z | 5 G 3 2 3 |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2009-516688 (P2009-516688)
 (86) (22) 出願日 平成19年6月19日 (2007. 6. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年2月19日 (2009. 2. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2007/071599
 (87) 国際公開番号 W02007/149883
 (87) 国際公開日 平成19年12月27日 (2007. 12. 27)
 (31) 優先権主張番号 60/805, 185
 (32) 優先日 平成18年6月19日 (2006. 6. 19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

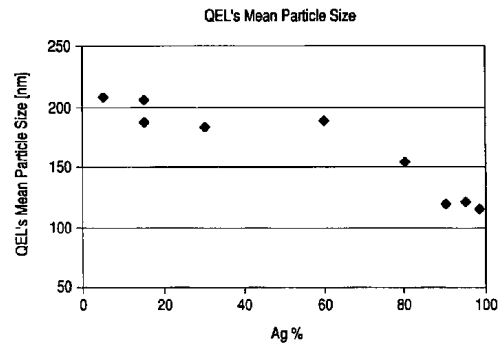
(71) 出願人 391010758
 キャボット コーポレイション
 CABOT CORPORATION
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02
 210-2019, ポストン, トゥー シ
 ーポート レーン, スイート 1300
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光起電力導電性機能物及びその形成方法

(57) 【要約】

光起電力導電性機能物及び光起電力導電性機能物の形成方法を記載する。方法は、(a) 基板の少なくとも一部に組成物を付着させるステップであって、組成物が金属含有粒子を含み、金属含有粒子が、一次粒子サイズが約10ナノメートルから500ナノメートル未満であってセラミック材料の連続又は非連続コーティングを有する金属含有粒子である、ステップ、及び(b) 前駆物質組成物が光起電力導電性機能物の少なくとも一部を形成するように前記組成物を加熱するステップを含む。金属含有粒子はフレーム溶射で作製されることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下のステップを含む、光起電力導電性機能物の形成方法：

(a) 基板の少なくとも一部に組成物を付着させるステップであって、前記組成物が金属含有粒子を含み、前記金属含有粒子が、一次粒子サイズが約 10 ナノメートルから 500 ナノメートル未満であってセラミック材料の連続又は非連続コーティングを有する金属含有粒子ある、ステップ；及び

(b) 前記組成物が光起電力導電性機能物の少なくとも一部を形成するように、前記組成物を加熱するステップ。

【請求項 2】

金属含有粒子の粒子サイズが約 10 ナノメートル～約 300 ナノメートルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

金属含有粒子の粒子サイズが約 10 ナノメートル～約 200 ナノメートルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

金属含有粒子の粒子サイズが約 10 ナノメートル～約 100 ナノメートルである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

粒子のサイズ分布が、前記粒子の少なくとも 90 質量パーセントのサイズが 2 μm 未満となる分布である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

粒子のサイズ分布が、前記粒子の少なくとも 90 質量パーセントのサイズが 1 μm 未満となる分布である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

粒子のサイズ分布が、前記粒子の少なくとも 1 質量パーセントのサイズが 1 μm 超となる分布である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

粒子のサイズ分布が、前記粒子の少なくとも 5 質量パーセントのサイズが 1 μm 超となる分布である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

粒子の、金属とセラミック材料の体積比が少なくとも 9 : 1 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

粒子の、金属とセラミック材料の体積比が少なくとも 19 : 1 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

組成物が前記セラミック材料マトリックス中の複数の前記金属含有粒子のアグリゲートを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

アグリゲートの粒子サイズが 500 ナノメートル未満である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

アグリゲートの粒子サイズが 75 ナノメートル～200 ナノメートルである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

アグリゲートが、前記アグリゲート 1 個当たり平均 20 個未満の金属含有粒子を含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

アグリゲートが、前記アグリゲート 1 個当たり平均 5 個未満の金属含有粒子を含む、請

10

20

30

40

50

求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

金属が、銀、銅、金、パラジウム、白金、ニッケル、コバルト、亜鉛、モリブデン、タングステン、及びそれらの合金から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 7】

金属が、ルテニウム、チタン、及びそれらの合金から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8】

セラミック材料が複数の金属酸化物の混合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

セラミック材料が、シリコン、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、スズ、及びセリウムから選択される少なくとも 1 つの元素の酸化物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

セラミック材料が、シリコン、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、スズ、及びセリウムから選択される少なくとも 1 つの元素の 2 種類以上の酸化物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 1】

セラミック材料が、鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも 1 つの元素の酸化物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 2】

セラミック材料が、鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも 1 つの元素の 2 種類以上の酸化物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

金属が銀を含み、セラミック材料がシリカを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

付着ステップが、リソグラフィ印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、光パターンニング印刷、ドロップオンデマンド印刷、シリンジ印刷、及びエアロゾルジェットからなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 5】

付着ステップがスクリーン印刷を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 6】

付着ステップが直接描画印刷を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 7】

付着ステップがインクジェット印刷を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 8】

加熱が、基板上に光起電力導電性機能物を形成するために組成物を約 400 ~ 約 1000 の温度に加熱することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 9】

加熱が、基板上に光起電力導電性機能物を形成するために組成物を約 700 ~ 約 1000 の温度に加熱することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 0】

加熱が、基板上に光起電力導電性機能物を形成するために組成物を約 400 ~ 約 700 の温度に加熱することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 1】

導電性機能物の厚さが 1 μm 超である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 2】

導電性機能物の厚さが 5 μm 超である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

10

20

30

40

50

導電性機能物の厚さが約 50 nm ~ 約 1 μm である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 34】

導電性機能物の厚さが約 50 nm ~ 約 200 nm である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 35】

導電性機能物の厚さが約 100 nm ~ 約 500 nm である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 36】

導電性機能物が、フィンガーラインと前記フィンガーラインに対してほぼ直角に付着されたコレクターラインとの組を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 37】

平行なフィンガーライン又はコレクターラインの、いずれか又は両方の幅が 200 μm 未満である、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 38】

平行なフィンガーライン又はコレクターラインの、いずれか又は両方の幅が 100 μm 未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 39】

組成物が分散剤を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 40】

分散剤が、ポリアクリル酸のアンモニウム塩又はナトリウム塩、スチレン - アクリル重合体、縮合ナフタレンスルホン酸塩、重合アルキルナフタレンスルホン酸、EO - PO - EO ブロック重合体のリン酸塩、及び EO - PO - アクリル重合体からなる群から選択される、請求項 39 に記載の方法。 20

【請求項 41】

分散剤が PVP を含む、請求項 39 に記載の方法。

【請求項 42】

組成物の粘度が約 5,000 cP よりも大きい、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 43】

組成物の粘度が約 100 cP よりも大きい、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 44】

組成物の粘度が約 50 cP ~ 約 300 cP である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 45】

組成物の表面張力が約 20 ダイン / cm ~ 約 60 ダイン / cm である、請求項 1 に記載の方法。 30

【請求項 46】

組成物の表面張力が約 20 ダイン / cm ~ 約 40 ダイン / cm である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 47】

金属含有粒子が 1 又は複数の官能基で官能化されている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 48】

官能基がシランを含む、請求項 47 に記載の方法。

【請求項 49】

シランがヘキサメチルジシラザンを含む、請求項 48 に記載の方法。 40

【請求項 50】

官能基がシロキサンの含む、請求項 47 に記載の方法。

【請求項 51】

シロキサンがエチレンオキシド官能化シロキサンを含む、請求項 50 に記載の方法。

【請求項 52】

シロキサンが Gelest 社製の 2 - メトキシ (ポリエチレンオキシ) プロピルトリメトキシシランを含む、請求項 50 に記載の方法。

【請求項 53】

(a) シリコン含有基板と電氣的接触をしている、金属を含む金属粒子のパーコレーシ 50

ョンネットワークと、

(b) 5 質量%未満の量のセラミック材料と

を含み、前記パーコレーションネットワークの抵抗が前記金属のバルク抵抗の 5 倍未満である、光起電力導電性機能物。

【請求項 5 4】

セラミック材料の量が 3 質量%未満である、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

【請求項 5 5】

セラミック材料の量が 2 質量%未満である、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

【請求項 5 6】

セラミック材料の量が 1 質量%未満である、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

10

【請求項 5 7】

パーコレーションネットワークの抵抗が金属のバルク抵抗の 3 倍未満である、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

【請求項 5 8】

パーコレーションネットワークの抵抗が金属のバルク抵抗の 2 倍未満である、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

【請求項 5 9】

パーコレーションネットワークの抵抗が金属のバルク抵抗の 1.5 倍未満である、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

【請求項 6 0】

パーコレーションネットワークの抵抗が $8 \mu \cdot \text{cm}$ 未満である、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

20

【請求項 6 1】

パーコレーションネットワークの抵抗が $5 \mu \cdot \text{cm}$ 未満である、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

【請求項 6 2】

パーコレーションネットワークの抵抗が $2 \mu \cdot \text{cm}$ 未満である、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

【請求項 6 3】

金属が、銀、銅、金、パラジウム、白金、ニッケル、コバルト、亜鉛、モリブデン、タングステン、及びそれらの合金から選択される、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

30

【請求項 6 4】

金属が、ルテニウム、チタン、及びそれらの合金から選択される、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

【請求項 6 5】

セラミック材料が複数の金属酸化物の混合物を含む、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

【請求項 6 6】

セラミック材料が、シリコン、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、スズ、及びセリウムから選択される少なくとも 1 つの元素の酸化物を含む、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

40

【請求項 6 7】

セラミック材料が、シリコン、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、スズ、及びセリウムから選択される少なくとも 1 つの元素の 2 種類以上の酸化物を含む、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

【請求項 6 8】

セラミック材料が、鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも 1 つの元素の酸化物を含む、請求項 5 3 に記載の導電性機能物。

【請求項 6 9】

50

セラミック材料が、鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも1つの元素の2種類以上の酸化物を含む、請求項53に記載の導電性機能物。

【請求項70】

金属が銀を含み、セラミック材料がシリカを含む、請求項53に記載の導電性機能物。

【請求項71】

導電性機能物の厚さが1 μm 超である、請求項53に記載の導電性機能物。

【請求項72】

導電性機能物の厚さが5 μm 超である、請求項53に記載の導電性機能物。

【請求項73】

導電性機能物の厚さが約50 nm ~ 約1 μm である、請求項53に記載の導電性機能物。

10

【請求項74】

導電性機能物の厚さが約50 nm ~ 約200 nmである、請求項53に記載の導電性機能物。

【請求項75】

導電性機能物の厚さが約100 nm ~ 約500 μm である、請求項53に記載の導電性機能物。

【請求項76】

導電性機能物が、フィンガーラインと前記フィンガーラインに対してほぼ直角に付着されたコレクターラインとの組を含む、請求項53に記載の導電性機能物。

20

【請求項77】

平行なフィンガーライン又はコレクターラインの、いずれか又は両方の幅が200 μm 未満である、請求項53に記載の導電性機能物。

【請求項78】

平行なフィンガーライン又はコレクターラインの、いずれか又は両方の幅が100 μm 未満である、請求項53に記載の導電性機能物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は金属含有ナノ粒子、その合成、及び太陽電池に使用されるような光起電力導電性機能物の形成におけるそれらの使用に関する。

30

【背景技術】

【0002】

太陽電池の効率の向上は、広範な市場における太陽電池技術の採用に大きな影響を与える。例えば、太陽電池の前面グリッド電極の性能が向上することで電池効率が0.2%向上すれば、2010年の太陽電池製造市場において2億5千万ドルものコストを削減することができる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0003】

太陽電池の効率を制限する主要な要素は、前面グリッド電極の接触抵抗及び線路抵抗である。典型的な太陽電池の一部を図1に模式的に示す。太陽電池用の前面グリッド電極を形成する一般的な方法はスクリーン印刷である。前面グリッド電極を形成するための既知のスクリーン印刷法では、太陽電池のパッシベーション層にスクリーン印刷ペーストを塗布した後の太陽電池の処理条件の結果として、大きな接触抵抗が生じる。パッシベーション層は窒化シリコンを含むことが多い。典型的なスクリーン印刷ペーストは、5質量%超のミクロンサイズの鉛ガラス粒子及び約75質量%オーダーのミクロンサイズの銀粒子を含む。このガラス粒子は、エミッタ/電極界面の窒化シリコン層を高い処理温度(例えば800)でエッチングするものである。窒化シリコン層のエッチングは電極とエミッタ

50

の表面（例えばn型半導体の表面）を十分に接触させるために必要である。しかし、そのような高温においては太陽電池のシリコンエミッタ層中における銀の分散速度が速く、望ましくないことに、n型半導体層の完全なエッチングが生じてしまう。n型半導体層が完全にエッチングされると、銀が電池のシャントを引き起こすことがあるため望ましくない。

【0004】

更に、前面グリッド電極の形成にスクリーン印刷が使用される場合、バルク電極層中に存在する鉛ガラスの量の結果、大きな線路抵抗が生じる。鉛ガラス粒子は比較的大きい（ミクロンサイズの範囲内）ため、このガラス粒子は反応性が比較的低く、上述の処理条件下では焼結せず、高密度ボディを形成しない。バルク電極層中に非焼結ガラス粒子が存在すると、その層の空隙率が高くなる。バルク電極層中の空隙は、そのバルク電極層中の線路抵抗を大きくする。

10

【0005】

スクリーン印刷は前面グリッド電極を印刷するための安価で迅速な方法ではあるが、約100ミクロンより細かいグリッド線を印刷することができない。更に、電池は機械で扱う必要があるため、スクリーン印刷法では太陽電池が破損することがある。そのため、電池の破損を最小限にしつつ、幅100ミクロン以下のグリッド線が可能な前面グリッド電極を印刷する方法が必要とされている。例えば、グリッド線電極の幅を100ミクロンから50ミクロンに縮小すれば、標準的な太陽電池に更に2%の作用面積を作製できる。また、接触抵抗及び線路抵抗を最小限に抑える前面グリッド電極の印刷方法が必要とされている。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

驚くべきことに、上述の必要性を満たす効率的な方法が、重合体材料又は金属酸化物等のセラミック材料のいずれかの表面コーティングを有する発明的ナノサイズ金属粒子を含むインクから光電池導電性機能物を形成することであることを発見した。表面コーティングは、パッシベーション層（例えば窒化シリコン層）を、隣り合う粒子の金属相と一緒に焼結して、エミッタ層（例えばn型半導体層）と直接電氣的接触をする連続的電極構造を形成するようにエッチングできることが好ましい。表面コーティングを有するナノサイズ金属粒子は、ミクロンサイズの同じ粒子よりも反応性が高いため、電池を処理する温度が低くなる。処理温度が低いと、太陽電池のシリコンエミッタ層への銀の分散を最小限に抑えることができ、電池のシャントを最小限にすることができる。また、表面コーティングを有するナノサイズ金属粒子は焼結温度がより低く、銀の溶解/再沈殿の位相空間を変化させ、エミッタ界面への銀の搬送がよくなり得る。更に、表面コーティングを有するナノサイズ金属粒子は、ミクロンサイズ粒子と比べて高い反応性と低い焼結温度（粒子間の分散速度が速い）を有し、そのため、より高密度の電極層を作ることが可能になり、またエミッタ界面における空気接触の機会を作ることができる。最後に、そのサイズのため、表面コーティングを有するナノサイズ金属粒子はパッシベーション層の粗表面とより良く適合し、表面と空気の物理的接触を増やすことができるため、エッチングを改善すると考えられる。

30

40

【0007】

金属含有ナノ粒子とは、金属又は金属合金を含有する粒子であり、その平均粒子サイズは1ナノメートルから1000ナノメートル未満である。そのような粒子には、例えばインクジェット印刷により銀ナノ粒子を基板に塗布し、次いでバルク銀よりもかなり低い融点温度で焼結させて所望の導体が作製される、電子デバイス用の導電体の作製における使用等、幅広い利用可能性がある。

【0008】

第1の態様では、本発明は、以下のステップを含む光起電力導電性機能物の形成方法に関する：

(a) 基板の少なくとも一部に組成物を付着させるステップであって、組成物が金属含有

50

粒子を含み、金属含有粒子が、一次粒子サイズが約10ナノメートルから500ナノメートル未満であってかつセラミック材料の連続又は非連続コーティングを含む金属含有粒子である、ステップ、及び(b)組成物が光起電力導電性機能物の少なくとも一部を形成するように組成物を加熱するステップ。

【0009】

本明細書において、粒子サイズとは質量平均粒子サイズを意味する。

【0010】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、金属含有粒子の一次サイズは約10ナノメートル~約500ナノメートル、例えば約10ナノメートル~約300nm、約10ナノメートル~約200nm、約10ナノメートル~約100nm、約10ナノメートル~約80nm、約20ナノメートル~約60ナノメートル、例えば約30ナノメートル~約50ナノメートルである。通常、前記金属含有粒子の粒子サイズ分布は、粒子の少なくとも80質量パーセント、好ましくは少なくとも90質量パーセントが500ナノメートル未満のサイズを有するような分布である。いくつかの実施形態では、金属含有粒子の粒子サイズ分布は、粒子の少なくとも90質量パーセントが2µm未満、例えば1µm未満のサイズを有する分布である。更に、金属含有粒子は場合によって、ミクロンサイズの粒子を少量含んでもよい。例えば粒子は、粒子の少なくとも1質量パーセント、例えば少なくとも5質量パーセントが1µm超のサイズであるような粒子サイズ分布を有する。

10

【0011】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、各粒子における金属とセラミック材料の体積比は少なくとも9:1、例えば少なくとも19:1、例えば少なくとも98:1である。いくつかの実施形態では、各粒子における金属とセラミック材料の質量比は少なくとも8:2である。

20

【0012】

別の態様では、金属含有粒子を含む組成物は、セラミック材料マトリックス中の複数の金属含有粒子のアグリゲートを含む。いくつかの実施形態では、アグリゲートの粒子サイズは500ナノメートル未満である。場合によって、各アグリゲートは、粒子サイズが100ナノメートル未満の金属含有粒子を含んでもよい。

【0013】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、アグリゲートの粒子サイズは300ナノメートル未満、例えば200ナノメートル未満、例えば100ナノメートル未満であり、50ナノメートル未満である場合もある。いくつかの実施形態では、アグリゲートの粒子サイズは75ナノメートル~500ナノメートル、例えば75ナノメートル~300ナノメートル、75ナノメートル~約200ナノメートル、又は100ナノメートル~500ナノメートルである。アグリゲートは通常、アグリゲート1個当たり前記金属含有粒子を平均20個未満、例えば平均10個未満、例えば平均5個未満含む。

30

【0014】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、金属は、銀、銅、金、パラジウム、白金、ニッケル、コバルト、亜鉛、モリブデン、タンゲステン、及びそれらの合金から選択される。いくつかの実施形態では、金属は、ルテニウム、チタン、及びそれらの合金から選択される。いくつかの実施形態では、セラミック材料は、複数の金属酸化物の混合物、例えばシリコン、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、スズ、及びセリウムから選択される少なくとも1つの元素の酸化物の混合物を含む。別の実施形態では、セラミック材料は、シリコン、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、スズ、及びセリウムから選択される少なくとも1つの元素の2種類以上の酸化物を含む。更に別の実施形態では、セラミック材料は、鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも1つの元素の酸化物を含む。別の実施形態では、セラミック材料は、鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも1つの元素の2種類以上の酸化物

40

50

を含む。好ましくは、前記金属は銀であり、前記セラミック材料はシリカである。

【0015】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、金属含有粒子は1又は複数の官能基で官能化される。いくつかの実施形態では、官能基はシランを含み、例えばヘキサメチルジシラザンを含むシランを含む。別の実施形態では、官能基はシロキサン、例えば、Gelest社製の2-メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピルトリメトキシシラン等のエチレンオキシド官能化シロキサンを含む。

【0016】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、付着ステップは、リソグラフ印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、光パターンング印刷、ドロップオンデマンド印刷、シリンジ印刷(syringe printing)、及びエアロゾルジェットからなる群から選択される。いくつかの実施形態では、付着ステップはスクリーン印刷を含む。別の実施形態では、付着ステップは直接描画印刷(direct write printing)を含む。更に別の実施形態では、付着ステップはインクジェット印刷を含む。

10

【0017】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、加熱は、基板上に光起電力導電性機能物を形成させるために、組成物を約400 ~ 約1000、例えば約700 ~ 約1000、約400 ~ 約700の温度に加熱することを含む。

【0018】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、組成物は、インクの形態における粒子の分散を促進する1又は複数の分散剤を含む。いくつかの実施形態では、分散剤はポリアクリル酸のアンモニウム塩又はナトリウム塩；スチレン-アクリル重合体；縮合ナフタレンスルホン酸塩；重合アルキルナフタレンスルホン酸；EO-PO-EOブロック重合体のリン酸塩；及びEO-PO-アクリル重合体からなる群から選択される。好ましい実施形態では、分散剤はポリビニルピロリドン(PVP)を含む。

20

【0019】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、組成物の粘度は約5,000 cP超、例えば7000 cP超、又は1000 cP超である。別の実施形態では、組成物の粘度は約100 cP未満、例えば約50 cP未満、約10 cP未満、約5 cP未満、又は約1 cP未満である。更に別の実施形態では、組成物の粘度は約50 cP ~ 300 cP、例えば約50 cP ~ 約200 cP、又は約50 ~ 約100 cPである。

30

【0020】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、組成物の表面張力は約20ダイン/cm ~ 約60ダイン/cm、例えば約20ダイン/cm ~ 約40ダイン/cmである。

【0021】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、導電性機能物の厚さは1 µm超、例えば5 µm超である。いくつかの実施形態では、導電性機能物の厚さは約50 nm ~ 約1 µm、例えば約50 nm ~ 約200 nm、又は約100 nm ~ 約500 nmである。

【0022】

本発明の第1の態様に基づくいくつかの実施形態では、導電性機能物は、フィンガーラインと、このフィンガーラインに対してほぼ直角に付着されたコレクターラインとの組を含む。いくつかの実施形態では、平行なフィンガーライン又はコレクターラインの、いずれか又は両方の幅は200 µm未満、例えば100 µm未満である。

40

【0023】

本発明の方法は、セラミック(例えばガラス)濃度が特に低い高導電性機能物の形成を可能にする。第2の態様では、例えば本発明は、

(a) シリコン含有基板と電氣的接触をしている、金属を含む金属粒子のパーコレーションネットワークと、

(b) 5質量%未満、例えば、3質量%未満、2質量%未満、又は1質量%未満のセラ

50

ミック材料と、を含み、パーコレーションネットワークの抵抗が金属のバルク抵抗の5倍未満、例えば金属のバルク抵抗の3倍未満、2倍未満、又は1.5倍未満である、光起電力導電性機能物に関する。本発明の第2の態様に基づくいくつかの実施形態では、パーコレーションネットワークの抵抗は $8\ \mu \cdot \text{cm}$ 未満、例えば $5\ \mu \cdot \text{cm}$ 未満、又は $2\ \mu \cdot \text{cm}$ 未満である。

【0024】

本発明の第2の態様に基づくいくつかの実施形態では、金属は、銀、銅、金、パラジウム、白金、ニッケル、コバルト、亜鉛、モリブデン、タングステン、及びそれらの合金から選択される。いくつかの実施形態では、金属は、ルテニウム、チタン、及びそれらの合金から選択される。いくつかの実施形態では、セラミック材料は、複数の金属酸化物の混合物、例えば、シリコン、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、スズ、及びセリウムから選択される少なくとも1つの元素の酸化物の混合物を含む。別の実施形態では、セラミック材料は、シリコン、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、スズ、及びセリウムから選択される少なくとも1つの元素の2種類以上の酸化物を含む。更に別の実施形態では、セラミック材料は、鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも1つの元素の酸化物を含む。別の実施形態では、セラミック材料は、鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも1つの元素の2種類以上の酸化物を含む。好ましくは、前記金属は銀であり、前記セラミック材料はシリカである。

10

【0025】

本発明の第2の態様に基づくいくつかの実施形態では、導電性機能物の厚さは $1\ \mu\text{m}$ 超、例えば $5\ \mu\text{m}$ 超である。別の実施形態では、導電性機能物の厚さは約 $50\ \text{nm}$ ~約 $1\ \mu\text{m}$ 、例えば約 $50\ \text{nm}$ ~約 $200\ \text{nm}$ 、又は約 $100\ \text{nm}$ ~約 $500\ \text{nm}$ である。いくつかの実施形態では、導電性機能物は、フィンガーラインとこのフィンガーラインに対してほぼ直角に付着されたコレクターラインとの組を含む。いくつかの実施形態では、平行なフィンガーライン又はコレクターライン、これらのいずれか又は両方の幅は $200\ \mu\text{m}$ 未満、例えば $100\ \mu\text{m}$ 未満である。

20

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】電気接続経路を表す太陽電池の模式図である。

30

【図2】本発明の一態様における使用のためのフレーム式装置の断面側面図である。

【図3】本発明の別の態様における使用のためのフレーム式装置の断面側面図である。

【図4】本発明の更に別の態様における使用のためのフレーム式装置の断面側面図である。

。

【図5】図2~4に示すようなフレーム式装置において使用するためのノズルアセンブリの断面側面図である。

【図6】図5のノズルアセンブリの断面正面図である。

【図7】図4のノズルアセンブリの正面透視図である。

【図8】図8(a)及び(b)は、前駆物質混合物中のAg充填量を30質量%にして実施例3に従って作製したAg/SiO₂粒子の、異なる倍率の透過型電子顕微鏡(TEM)像である。

40

【図9】図9(a)及び(b)はそれぞれ、前駆物質混合物中のAg充填量を80質量%にして実施例5に従い作製したAg/SiO₂粒子の、TEM及び走査型トンネル電子顕微鏡(STEM)の顕微鏡写真である。

【図10】図10(a)及び(b)はそれぞれ、前駆物質混合物中のAg充填量を90質量%にして実施例6に従い作製したAg/SiO₂粒子の、STEM及びTEMの顕微鏡写真である。

【図11】図11(a)及び(b)はそれぞれ、前駆物質混合物中のAg充填量を95質量%にして実施例7に従い作製したAg/SiO₂粒子の、STEM及びTEMの顕微鏡写真である。

50

【図12】前駆物質混合物中のAg充填量を80質量%にして実施例5に従い作製したAg/SiO₂粒子の、図8(a)よりも高い倍率でのTEM顕微鏡写真である。

【図13】前駆物質混合物中のAg充填量を98質量%にして実施例8に従い作製したAg/SiO₂粒子のTEM顕微鏡写真である。

【図14】実施例8に従って作製したAg/SiO₂粒子の、QELSで測定した粒子サイズ分布を示すグラフである。

【図15(a)】図15(a)は、Ag前駆物質含量に対してSiO₂コーティングの厚さをAg粒子サイズの関数としてプロットしたグラフである。

【図15(b)】図15(b)は20nmのAg粒子について、銀前駆物質含量に対してSiO₂コーティングの厚さをプロットしたグラフである。

10

【図16】最終生成物中の銀含量(質量%)に対して最終生成物中のAgのX線回折(XRD)結晶サイズをプロットしたグラフである。

【図17】最終微粒子生成物のBET表面積に対して最終生成物中の銀含量(質量%)をプロットしたグラフである。

【図18】最終微粒子生成物中の銀アグリゲートのサイズに対して最終生成物中の銀含量(質量%)をプロットしたグラフである。

【図19】最終微粒子生成物の密度に対して最終生成物中の銀含量(質量%)をプロットしたグラフである。

【図20】QELSで決定した最終微粒子生成物の平均粒子サイズに対して最終生成物中の銀含量(質量%)をプロットしたグラフである。

20

【図21】図21(a)及び(b)は、前駆物質混合物中のAg充填量を95質量%にして実施例7に従い作製したAg/SiO₂粒子のTEM顕微鏡写真である。

【図22】前駆物質混合物中のAg充填量を90質量%にして実施例10に従い作製したAg/ZnO粒子のTEM顕微鏡写真である。

【図23】銀のソースとしてAgNO₃を用い、前駆物質混合物中のAg充填量を99質量%にして実施例11に従い作製したAg/SiO₂粒子のTEM顕微鏡写真である。

【図24】55質量%のBi₂O₃、23質量%のB₂O₃、及び22質量%のZnOを含有するガラスフリット粒子のTEM顕微鏡写真である。

【図25】99質量%のAg及び1質量%のSiO₂を含有する銀-シリカナノ複合体のTEM顕微鏡写真である。

30

【図26】99質量%の銀のコア及び1質量%のシェル(55質量%のBi₂O₃、23質量%のB₂O₃、及び22質量%のZnO)を含有するナノ複合体のSEM顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

本発明は、一実施形態では、以下のステップを含む光起電力導電性機能物の形成方法に関する：

(a)基板の少なくとも一部の上に組成物を付着させるステップであって、組成物が金属含有粒子を含み、金属含硫粒子が、一次粒子サイズが約10ナノメートルから500ナノメートル未満であってかつセラミック材料の連続又は非連続コーティングを含む金属含有粒子である、ステップ、及び(b)前駆物質組成物が光起電力導電性機能物の少なくとも一部を形成するようにこの組成物を加熱するステップ。いくつかの実施形態では、セラミックコーティングされている金属含有ナノ粒子は単一ステップの気相法で作製される。

40

【0028】

金属含有粒子

本発明の光起電力導電性機能物の作製に使用される粒子は、コア/シェル構造を有し、コアは金属又は金属合金で構成され、シェルはセラミック材料で構成される。粒子は、それぞれが別個にセラミックの連続又は非連続コーティングを有する個々の金属含有粒子として存在してもよく、及び/又は粒子は同じ1つのセラミック材料マトリクス中に複数の金属含有粒子のアグリゲートとして存在してもよい。以下に詳細に記載するように、ア

50

グリゲート及び/又は個々の粒子等の金属含有粒子の性質は、気相合成法に供する金属及びセラミックの前駆物質の相対量に依存する。いくつかの実施形態では、金属含有粒子は結晶金属含有粒子である。

【0029】

粒子中の金属としては、実質的にあらゆる種類の金属であってよく、単一の金属及び金属合金の両方が含まれる。特に好ましい金属としては、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、銅 (Cu)、金 (Au)、白金 (Pt)、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、亜鉛 (Zn)、ルテニウム (Ru)、チタン (Ti) 等の少なくとも1つを挙げることができる。一般的な合金としては、Ag/Pd合金 (例えばAg: Pdの比が約70:30のもの等)、並びにCu/Ni、Cu/Zn、及びPd/Pt合金が含まれる。パラジウム、銀、ニッケル、銅、金、及び白金の少なくとも1つを含む金属含有粒子が好ましく、更により具体的には、パラジウム、銀、ニッケル、及び銅の少なくとも1つを含む金属含有粒子が好ましい。最も好ましくは、金属は、銀又は銀合金である。

10

【0030】

気相合成法では通常セラミック材料は金属よりも高い温度で凝固するが、金属とセラミックの相対的な表面濡れ特性は、金属がセラミック上に凝結したときにその金属が再編成されて最終粒子のコアに表面層を形成することができるようになっていくべきである。しかし、金属同様、セラミック材料の選択も狭く限定されるものではない。一般的に、セラミックシェル材料としては、シリコン、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、セリウム、亜鉛、スズ、ビスマス、モリブデン、マンガン、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングステン、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ビスマス、マグネシウム、トリウム、ルテニウム、及びガドリニウムの少なくとも1つの酸化物等の酸化物が含まれる。いくつかの実施形態では、セラミック材料は複数の金属酸化物の混合物を含む。別の実施形態では、セラミックシェル材料はシリコン、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、セリウム、亜鉛、スズ、ビスマス、モリブデン、マンガン、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングステン、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ビスマス、マグネシウム、トリウム、ルテニウム、及びガドリニウムの2種類以上の酸化物を含む。いくつかの実施形態では、セラミックシェル材料は鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも1つの元素の酸化物を含む。いくつかの実施形態では、セラミックシェル材料は鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも1つの元素の2種類以上の酸化物の酸化物を含む。いくつかの好ましい酸化物はシリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、及び酸化スズであり、シリカが特に好ましい。いずれの場合にも、これらの酸化物は低量又は大量のドーパント要素でドーピングすることができ、ドーピング濃度が高いと、はっきりとした混合金属酸化物相を形成することがある。場合によっては、セラミック材料として使用される1又は2種類以上の酸化物は、粒子上にガラス様のシェルを作ることがある。酸化物は、2つ以上の元素 (例えばY-Yb-O、Ba-Ti-O、Zn-Si-B-O等) からなる複合酸化物であってもよい。更に、粒子のシェルを作製するためにその他様々なセラミック材料を用いてもよく、カーバイド (例えばシリコンカーバイドやチタンカーバイド)、ホウ化物 (例えばホウ化チタン)、窒化物 (窒化シリコンや窒化チタン等)、ケイ化物 (例えばケイ化チタン)、オキシ窒化物、オキシ硫化物、オキシカーバイド等を用いてもよい。

20

30

40

【0031】

金属コア及びセラミックシェルに選択する具体的材料によっては、最終粒子はコーティングされていなく金属のナノ粒子と比較して高い機能又は追加的な機能性を示すことがある。例えば、酸化物層を半透明色の層とすることができ、その場合、最終的な金属/金属酸化物粒子は、色と相まった金属的反射性を示し得る。更に、シェル材料にSiO₂を使用した場合、シリカ表面を処理する既知の様々な方法 (シラン化、疎水性又は親水性特性の付与、シリカ表面への異なるリガンドの付加、表面酸性度の改変等) を用い、高い接着性

50

、摩耗及び環境に対する高い耐性、並びに硬化時間の短縮等の機能性を粒子に与えることができる。いくつかの実施形態では、粒子は1又は複数の官能基で官能化される。いくつかの実施形態では、官能基はシラン、例えばヘキサメチルジシラザンを含むシランを含む。別の実施形態では、官能基は、例えばGelest社製の2-メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピルトリメトキシシラン等のエチレンオキシド官能化シロキサン等のシロキサンを含む。

【0032】

本発明のいくつかの実施形態の(個々の粒子又はアグリゲートの一部としての)粒子は小さな結晶ドメインを有し、この結晶ドメインは、X線回折(XRD)による測定で50nm未満のサイズであり、その一次粒子サイズは透過型電子顕微鏡(TEM)による測定で10ナノメートルから100ナノメートル未満、通常約10ナノメートル~約80ナノメートル、例えば約10ナノメートル~約50ナノメートル、又は約20ナノメートル~約60ナノメートル、例えば約30ナノメートル~約50ナノメートルである。

10

【0033】

いくつかの実施形態では、一次粒子のサイズは約10ナノメートル~約500ナノメートル、例えば約10ナノメートル~約300nm、約10ナノメートル~約200nm、又は約10ナノメートル~約100nmである。

【0034】

更に、いくつかの実施形態では、アグリゲート又はコーティングされた個々の粒子のどちらで存在するにしても、金属又は金属合金のドメインは狭い粒子分布サイズを示す傾向にあり、準電光散乱(quasi-electric light scattering; QELS)で粒子サイズ分布を測定したとき、粒子の少なくとも80質量パーセント、好ましくは少なくとも90質量パーセントは500ナノメートル未満のサイズである。いくつかの実施形態では、金属含有粒子の粒子サイズ分布は、粒子の少なくとも90質量パーセントのサイズが2 μ m未満、例えば1 μ m未満であるような分布である。更に、任意の実施形態では、金属含有粒子はミクロンサイズ粒子を少量含む。例えば、粒子は場合によって、その少なくとも1質量パーセント、例えば少なくとも5質量パーセント、又は少なくとも10質量パーセントが1 μ m超のサイズであるような粒子サイズ分布であってもよい。

20

【0035】

いくつかの実施形態では、金属含有粒子がパウダー・バッチ中にアグリゲートで存在するとき、このアグリゲートの質量平均粒子サイズは一般に、準電光散乱(QELS)でアグリゲートのサイズを測定した場合に、500ナノメートル未満、例えば300ナノメートル未満、例えば200ナノメートル未満、場合によっては100ナノメートル未満、又は50ナノメートル未満である。いくつかの実施形態では、アグリゲートの粒子サイズは75ナノメートル~500ナノメートル、例えば75ナノメートル~300ナノメートル、75ナノメートル~約200ナノメートル、又は100ナノメートル~500ナノメートルである。通常、アグリゲートは、アグリゲート1個当たり前記金属含有粒子を平均20個未満、例えば平均10個未満、例えば平均5個未満含む。

30

【0036】

アグリゲートのサイズが小さいため、粉末化せずにインクジェットに好ましく使用することができる。通常、アグリゲートは1個当たり前記金属含有粒子を平均20個未満、例えば平均10個未満、例えば平均5個未満含む。

40

【0037】

いくつかの実施形態では、粒子が個々のコーティングされた金属含有粒子であれ、及び/又は同じセラミック材料マトリックス中の複数の金属含有粒子のアグリゲートであれ、各粒子中の金属とセラミック材料の体積比は通常、少なくとも9:1(90体積%金属/10体積%セラミック)、例えば少なくとも19:1(95体積%金属/5体積%セラミック)、又は少なくとも98:1(98体積%金属/1体積%セラミック)である。そのため、セラミックコーティングの厚さは一般に非常に薄く(通常10ナノメートル未満)

50

、好ましい実施形態であるシリカコーティングされた銀粒子の場合には、コーティングは粒子の凝集を防ぐ役割を果たすが、この粒子から作製される薄膜は反射性であり、銀濃度が高いとき (> 95 質量%)、粒子は導電性を有する。

【0038】

気相合成

本発明の方法に使用する粒子は単一ステップの方法で作製されてもよく、そのような方法では、ナノ粒子の金属/合金コア及びセラミックコーティングの前駆物質は高温の反応領域で気化されてセラミックの蒸気及び金属/合金の蒸気を形成し、その後、これらの蒸気を凝結/核化させて所望のナノ粒子を形成させる。通常、セラミック材料の沸点は金属/合金よりも高いので、金属成分より前に蒸気から凝結すると考えられる。どのような特定の理論にも限定されるものではないが、その後、金属/合金蒸気は金属/合金ナノクラスターとして、先に形成されているセラミック粒子上に凝結すると考えられる。しかし、必要とされる高温においては、金属/合金は非常に流動性が高く、表面エネルギーの低いセラミック成分が金属含有ナノ粒子上に外面コーティングとして存在する、熱力学的に好ましい形態に粒子が再編成されると考えられる。

10

【0039】

「前駆物質」という用語は、ナノ微粒子中に含有されることになる少なくとも1つの成分を含む組成物を意味する。「成分」とは、ナノ微粒子の一部になる前駆物質の特定可能な少なくとも一部分を意味する。例えば、前駆物質組成物の全体がナノ微粒子に含まれる場合、成分はその前駆物質組成物全体のことであってもよい。例えば一実施形態では、セラミック材料それ自体を気化して、金属/合金前駆物質の蒸気と接触させる。しかし、より多くの場合、成分は前駆物質組成物全体より幾分小さく、前駆物質及びナノ微粒子の両方の組成物中に存在する構成要素のみのことであってもよい。例えば、多くの場合、高温の反応領域において、前駆物質は分解し、その後、分解産物中の1又は2以上の元素がナノ微粒子の一部、例えば金属/合金コア又は金属酸化物コーティングになり、このとき、分解産物は更なる反応を受けることもあれば受けないこともある。

20

【0040】

前駆物質は、気化する材料であるか又は中間産物が気化して、必要であれば高温反応領域で分解して所望のセラミック及び金属/合金の蒸気を生じる材料であれば、どのような材料でもよい。金属/合金成分の場合、前駆物質は通常、液体媒体に溶ける1又は複数の金属塩である。そのような塩としては、例えば窒化物及び塩化物等の単純な無機酸がある。しかし、高温反応領域がフレーム式装置の一部である好ましい実施形態では、前駆物質がフレーム式装置の燃料の少なくとも一部を提供するように、1又は複数の前駆物質を金属炭酸塩、金属アルコキシド、又はその他の有機誘導体等の有機酸塩の形態で使用することが望ましいことがある。同様に、有機誘導体をセラミックシェルの前駆物質として使用してもよく、例えばセラミックシェルがシリカである場合、好適な前駆物質の例としてはヘキサメチルジシロキサンがある。

30

【0041】

本発明の合成方法を実施する際、セラミックシェルに囲まれた金属コアを含む所望のナノ粒子を生成するためには、金属前駆物質とセラミック前駆物質の体積比が重要であることが分かっている。正確な比は使用する具体的な金属及びセラミックに依存するが、一般的に、前駆物質混合物中の金属とセラミックの体積比は少なくとも4:1、例えば少なくとも9:1、例えば少なくとも19:1、少なくとも47:1、又は少なくとも98:1であるべきであることが分かっている。

40

【0042】

一般的に、前駆物質は高温反応領域に非ガス状態で導入される。より正確には、前駆物質は装置に導入されると、液体状、固体状、又は超臨界流体状のうちの1又は複数の状態の、装置へのフィード又はその一部となる。都合のよい一実施においては、前駆物質は、非ガス状の分散相材料、例えば装置内部容積部 (internal reactor volume) に噴霧された液体の液滴中に含まれる。

50

【 0 0 4 3 】

好ましい一実施形態では、前駆物質を1又は複数の液体媒体に分散させ、その液体媒体をアトマイズ化して前駆物質を含有するエアロゾルを生成させ、このエアロゾルをプラズマ装置又はより好ましくはフレーム溶射若しくはレーザー装置により発生されるような高温反応領域に導入することで、金属/合金前駆物質及びセラミック前駆物質を気化する。通常、高温反応領域の温度は少なくとも1000 であり、例えば少なくとも1500、例えば少なくとも2000 である。通常、反応領域におけるより高い温度はより大きなナノ粒子を形成させるのに好ましい。

【 0 0 4 4 】

金属/合金コアの前駆物質は、セラミックシェルの前駆物質と同じ液体媒体に分散させてもよいし、異なる液体媒体に分散させてもよい。更に、各前駆物質の一部又は全体を媒体に溶解することで液体媒体に分散させてもよいし、或いは固体の前駆物質粒子のスラリー又はエマルジョンとして前駆物質を液体媒体に分散させて、アトマイズ後に、生成したエアロゾルに前駆物質粒子を含む液滴が含まれるようにしてもよい。

10

【 0 0 4 5 】

液体媒体は有機媒体、水性媒体、又は有機/水性混合媒体であってもよい。有機液体媒体としては特に限定されないが、例えばアルコール(例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール)、有機酸、グリコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、ワックス、又は燃料油(例えば、灯油又はディーゼル油)、トルエン、ガソリンを挙げることができる。有機液体に加えて、或いは有機液体の代わりに、液体媒体は無機液体を含んでもよく、これは通常、水性ベースとなる。このような無機液体としては特に限定されないが、例えば水及び水溶液を挙げることができ、pHは中性、酸性、又は塩基性であってもよい。液体媒体は、相互に可溶性有機液体の混合物又は水と相互に可溶性1又は複数の有機液体(例えば一部のアルコール、エーテル、ケトン、アルデヒド等)及び水の混合物等、相互に可溶性液体成分の混合物を含んでもよい。或いは、液体媒体は複数の別個の液体相、例えば、水中油滴型又は油中水滴型エマルジョン等のエマルジョンを含んでもよい。

20

【 0 0 4 6 】

媒体は、前駆物質のキャリアとしての働きの他にも様々な機能を有し得る。例えば、高温反応領域がフレーム溶射装置の一部である場合、液体媒体はフレーム式装置のフレーム中で燃焼されるための燃料又は酸化剤成分であってもよく、又はその成分を含むものであってもよい。液体中のそのような燃料又は酸化剤は、フレーム中での燃焼のための主要な又は補助的な、燃料又は酸化剤であってもよい。

30

【 0 0 4 7 】

前駆物質が液体媒体中に含まれてエアロゾルとして高温反応領域に導入される場合、好ましい一実施形態では、エアロゾルの液滴はガス相に分散される。ガス相としては、任意の濃度のガス成分のあらゆる組合せが含まれる。ガス相は、装置中で不活性な(すなわち非反応性の)成分のみを含んでもよい。或いは、ガス相は1又は複数の反応性成分(すなわち、装置中で、分解するか又は反応する)を含んでもよい。フレーム式装置中で高温反応領域を発生させる場合、ガス相はフレーム中で燃焼するための燃料及び/又は酸化剤をガス状で含んでもよい。好適なガス状酸化剤としては特に限定されないが、ガス状の酸素(これは空気からガス相を作るか又は空気を含めることで得られる)、一酸化炭素等を挙げることができる。ガス相に含めることのできるガス状燃料としては特に限定されないが、水素ガス、炭化水素(例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン)等のガス状有機物を挙げることができる。多くの場合、ガス相は少なくとも酸化剤(通常は空気中の酸素)及び燃料を含み、これらは別々にフレームに送られる。或いは、ガス相は、フレーム中で燃焼するための予め混合された燃料及び酸化剤の両方を含んでもよい。また、ガス相は、2種類以上の酸化剤及び/又は2種類以上の燃料を含むガス混合物を含んでもよい。また、ガス相は、ナノ微粒子の材料の1又は2種類以上のガス状前駆物質を含んでもよい。例えばセラミックシェルが酸化物材料を含む場合、ガス状前駆物質は空気等の酸素含有ガス

40

50

であってもよい。

【0048】

前駆物質が液体媒体中に含まれてエアロゾルとして高温反応領域に導入される場合、エアロゾルは、例えば噴霧ノズル等の、液体を液滴へと分散させる任意の好適なデバイスを用いて生成することができる。好適な噴霧ノズルの例としては超音波噴霧ノズル、多流体噴霧ノズル、高圧噴霧ノズル等を挙げることができる。好適な多流体噴霧ノズルの一例を以下に詳述する図5及び6に示す。

【0049】

超音波噴霧ノズルは、超音波周波数で振動して液体を小さな液滴に分解する圧電性材料を用いて、液体の液滴を生成する。高圧ノズルは、液体を液滴に分解するために、圧力及びセパレータ又はスクリーンを用いる。高圧ノズルは場合により、液体を加圧して液滴に分解するために、その液体自体から発生した蒸気を使用してもよい。超音波ノズル及び高圧ノズルを使用する利点は、液体液滴の生成に他に流体が不要なことである。このことは、液体媒体に溶解している前駆物質が多流体噴霧ノズルに使用される他の一般的な流体に対して、その影響を受けやすい及び/又は非相溶性である場合に有用となり得る。

【0050】

液体媒質の分散に噴霧ノズルを使用することに加え、分散された液体液滴を生成するためのその他の任意のデバイス又は装置をこの生成ステップに使用することができる。液体液滴を生成するために有用なデバイスの一例として、超音波発生機がある。超音波発生機は、変換器を用いて液体を非常に高い周波数で振動させて、液体を液滴に分解する。本発明に有用な超音波発生機の実例が米国特許第6,338,809号に開示されており、その全体を参照により本明細書に援用する。液体の液滴生成に有用なデバイスの別の例として、カーボンブラックの生成に使用されるような高エネルギーアトマイザーがある。

【0051】

好ましい一実施形態では、コーティングされたナノ粒子はフレーム式装置を使用して作製される。「フレーム式装置」とは、装置の運転中、1又は2以上のフレームで直接加熱される装置内部容積部を有する装置を意味する。「直接加熱される」とは、装置内部容積部にフレームの熱放出(hot discharge)が流れることを意味する。「フレーム」という語は、光を発する燃焼領域を意味する。

【0052】

フレーム式装置の各フレームは通常、バーナーによって発生され、このバーナーを通過して酸化剤及び燃料がフレームにフィードされて燃焼する。フレームの形状及びその他の特性はバーナーのデザインの影響を受けるが、バーナーはフレームの発生に使用するための任意の好適なデザインであってもよい。フレーム式装置でのフレームの発生に使用することができる例示的なバーナーデザインが、2006年1月20日出願の米国特許出願第11/335,727号(代理人整理番号2005A004.2)に詳細に記載されている。この文献の全体を参照により本明細書に援用する。フレーム式装置の各フレームの向きは任意の望ましい方法で調節することができる。フレームの方向は特に限定されないが、いくつかの例として、水平方向の伸長、垂直方向の伸長、又は垂直と水平の中間の角度への伸長等を挙げることができる。フレーム式装置が複数のフレームを有する場合、フレームの一部又は全てが、同じか又は異なる方向性を有してよい。

【0053】

フレーム式装置の各フレームはしばしば、フレームを発生させるために酸化剤及び燃料に点火する点火源を備えている。場合によっては、点火源は、酸化剤及び燃料の燃焼を開始させる最初の点火源を提供することに加え、フレーム式装置のフレームを持続させる連続点火/エネルギー源をも提供することのある、1又は複数のパイロットフレームである。パイロットフレームは、メインフレームの発生に使用されるのと同じ酸化剤及び燃料から発生させてもよいし、異なる燃料及び/又は酸化剤から発生させてもよい。例えば、同じ燃料を使用する場合、パイロットフレームは、フレーム式装置のフレームを発生させるために使用される多チャンネルバーナーの1つのチャンネルを流れる少量の燃料を用いて

10

20

30

40

50

発生させてもよい。この少量の燃料は、パイロットフレームを発生させるために、事前に酸化剤と混合してもよく、又は周囲環境から酸素を消費してもよい。点火源はパイロットフレームに限定されず、場合によっては、点火源はスパーク又はその他の点火源であってもよい。

【0054】

また各フレームは様々な特性を有し（例えばフレームの形状、温度プロファイル、フレームの均一性、フレームの安定性）、これらはバーナーデザイン、バーナーへのフィードの特性、及びフレームを囲う容器の形状等の要素に影響される。

【0055】

フレームの重要な性質の1つはその形状、すなわちフレームの形である。いくつかの形状では、フレームの特徴がより均一になり、これは比較的均一な特性を有するナノ微粒子の作製を容易にする。フレームの形状パラメータの1つは、フレームの基部におけるフレームの流れに垂直な断面の形である。この断面の形は、容器の形状並びにフレームの中及び周囲における流体の流れ等、他の要素にも影響されるが、バーナーデザインに大きく影響される。その他の形状パラメータとして、フレーム長及びフレーム幅といった特徴を挙げることができる。ここで、フレーム長とは流動方向の長手方向で最も長いフレームの寸法を指し、フレーム幅とは、流動方向に垂直な、フレームを横切る最も長い寸法を指す。フレーム長及びフレーム幅に関し、より広くより大きい領域を有するフレームでは、フレームの全領域に比べてフレームの周辺におけるエッジ効果が減少するため、フレーム全体の温度がより均一となり得る。

10

20

【0056】

温度プロファイルの制御に役立ち得るフレームの形の他に、フレームに導入するフィードを制御することも可能である。重要なコントロールパラメータの一例は、フレームにフィードされる燃料（例えば液体媒体）と酸化剤の比である。いくつかの実施形態では、フレームに導入される前駆物質が容易に酸化されることがあるため、フレームに過剰な酸素が導入されないように、燃料と酸化物の比を燃料比が大きくなるように維持することが望ましいことがある。燃料が多い環境では、フレームに導入される酸素が全て燃焼され、フレーム式装置中にナノ粒子又は前駆物質を酸化する余分な酸素が存在しなくなる。すなわち、存在する全ての燃料の完全燃焼を促進して余分な酸素を残さない、化学量論的量の酸素がフィード中に存在する。別の実施形態では、燃料と酸化剤の比で、酸素比が大きいことが望ましいことがある。例えば金属酸化物セラミックを作製するとき、フレーム内及びフレーム式装置内の環境を過剰な酸素で維持することが望ましいことがある。

30

40

【0057】

フレーム内及びフレーム式装置中の環境に加え、燃料と酸化剤の比は、フレームの温度等、フレームのその他の性質をも制御する。燃料と酸化剤の比で燃料比が大きいとき、フレーム式装置は未燃焼の燃料を含む。反応しなかった燃料は、フレーム式装置に提供された全ての燃料が燃焼された場合よりも低温のフレームを発生させる。また、未燃焼燃料は生成粒子に炭素の混入を生じさせることがある。したがって、フレームの温度を高温に維持するために全ての燃料が燃焼されることが望ましい場合、フレーム又はフレーム式装置に提供される燃料が全て確実に燃焼されるように、フレーム式装置に過剰の酸素を提供することが望ましい。しかし、フレームの温度を低温に維持することが望ましい場合、燃料の一部だけが燃焼されてフレームが所望の温度を超えないように、燃料と酸化剤の比で燃料を多くしてもよい。

【0058】

フレームにフィードされる燃料及び酸化剤の総量によって、燃焼ガスの速度が決まり、それにより、フレーム中で形成される一次粒子の滞留時間が制御される。フレーム中での一次粒子の滞留時間によって、生成粒子サイズが決まり、また、場合によっては生成粒子の構造が決定される。酸素と燃料に相対比はまた、フレーム中の粒子濃度を決定し、それにより、最終生成粒子のサイズ及び構造が決定される。フレームがより希釈されていると、より小さい又はより凝集していない粒子ができる。

50

【0059】

具体的な燃料の種類もフラームの温度に影響を与える。フラームの温度に加え、燃料の選択には他にも検討事項が含まれてよい。燃焼してフラーム生成するために使用される燃料はガス状又は非ガス状であってよい。非ガス状燃料は液体、固体、又はこれら2種類の組合せであってよい。場合によっては、フラームを形成するために燃焼される燃料は前駆物質の溶媒としても機能してよい。その利点は、各液滴中で前駆物質が燃料に囲まれ、燃焼したときに前駆物質の変化に最適な条件が得られることである。別の実施形態では、前駆物質の溶媒として液体燃料が有用なこともあるが、液体燃料は全ての必要な反応に要求される熱をフラーム式装置内で発生させるだけの十分なエネルギーを含まない。この場合、燃焼してフラーム式装置に更に熱を与える別の液体燃料及び/又はガス状燃料を液体燃料に補充してもよい。本発明の方法と共に使用してもよいガス状燃料としては特に限定されないが、メタン、プロパン、ブタン、水素、アセチレン等を挙げることができる。本発明の方法と共に使用してもよい液体燃料としては特に限定されないが、アルコール、トルエン、アセトン、イソオクタン、酸、灯油及びディーゼル油等のより重い炭化水素等を挙げることができる。

10

【0060】

ガス状燃料及び非ガス状燃料の選択に使用することができる1つの基準は、燃料の燃焼エンタルピーである。燃料の燃焼エンタルピーは、フラームの温度、関連するフラーム速度（これはフラームの安定性に影響する）、及び燃料が炭素粒子を形成せずにクリーンに燃える性質を決定する。一般に、より高いエンタルピーの燃料からは、より大きいナノ粒子を形成しやすい、より高い温度のフラームができる。

20

【0061】

場合によっては、燃料は液体の組合せであってもよく、これは、低エネルギー燃料の液体に前駆物質が可溶性である場合に溶解させるために望ましいことがある。この場合、低エネルギー燃料（例えば、液体媒体）は前駆物質を溶解するために使用することができ、また、フラーム式装置内で必要な熱を発生させるために追加でより高いエネルギー燃料で低エネルギー燃料を補助してもよい。場合によっては、2種類の液体燃料は互いに完全に可溶性でなくともよく、その場合、液体は2つの相を有する多相液体（すなわちエマルション）となる。或いは、別々の管路から2種類の液体燃料を別々にフラーム中に導入してもよい（例えば多流体ノズルの場合）。別の場合には、2種類の液体は相互に可溶性であり、単一の相を形成してもよい。別の場合には、3種類以上の液体燃料がフラーム中に導入されてもよく、それらの液体は互いに完全に可溶性であってもよいし、又はエマルションの形態であってもよい。

30

【0062】

燃料を燃焼させてフラームを形成するために使用される酸化剤は、ガス状酸化剤又は非ガス状酸化剤であってよい。非ガス状酸化剤は液体、固体、又はこれら2種類の組合せであってよい。しかし、好ましくは、酸化剤はガス状酸化剤であり、必要に応じて酸素を含んでもよい。酸素は、他のガスを実質的に含まずにフラーム式装置に導入してもよい（例えば実質的に純粋な酸素ガス流）。別の場合には、空気を使用するときのように、酸素は窒素等の他のガスの混合物と一緒にフラーム式装置に導入される。ガス状酸化剤が好ましいが、場合によっては、酸化剤は液体であってもよい。酸化剤として使用することができる液体としては、例えば無機酸を挙げることができる。また、フラーム式装置に導入される酸化剤は、ガス状酸化剤又は液状酸化剤の組合せであってよい。これは、非ガス状の前駆物質を液体に溶解させて分散させることが望ましい場合、及びフラーム式装置中で非ガス状前駆物質の非常に近くに酸化剤を位置させることが望ましい場合に当てはまり得る。この場合、酸化剤として機能する液体溶媒に前駆物質を溶解してもよい。

40

【0063】

フラーム式装置の各フラームからの放出は、フラーム式装置を通る流路、すなわち管路の内部経路を流れる。本明細書において、「管路」とは、フラーム式装置中で流体を移送するための密閉通路を指す。フラーム式装置が複数のフラームを含むとき、所与の任意の

50

フレームからの放出が、そのフレームごとに別々の管路に流れてもよく、又は2以上のフレームからの放出に共通の管路に流れてもよい。しかし、最終的には、それぞれのフレームから流れる噴流は通常、フレーム式装置から放出される前に1つの管路に集まる。

【0064】

フレーム式装置中の管路は、様々な断面形及び流体が流れるための領域を有してよく、例として円形、楕円形、正方形、長方形等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。しかし、急な角や角度があると、望ましくない流れ又は乱流が発生して管路表面への付着が助長されることがあるため、ほとんどの場合、円形の断面を有する管路が好ましい。管路の壁は、フレーム式装置内の温度及び圧力条件に耐えるのに適した任意の材料からできていてよい。フレーム式装置を流れる流体の性質も、フレーム式装置内の任意の位置に使用される構造体の材料の選択に影響することがある。しかし、管路壁の材料の選択に影響する最も重要な変数は通常、温度である。例えば、石英が約1200までの温度に適した材料となり得るが、約1500までの温度で管路の材料として可能なものとしてはアルミナ、ムライト、シリコンカーバイド等を挙げることができる。更に別の例として、約1700までの処理温度では、グラファイト又は黒鉛化セラミックを管路材料に使用することができる。

10

【0065】

前駆物質はフレーム式装置の非常に高温の領域（以後、一次領域とも呼ぶ）に導入され、この領域は、一次領域の部分を通る実質的に全ての材料が気相の状態であるほどに、十分高温である。前駆物質はどのような機構で気相になってもよい。例えば前駆物質は単純に気化してよく、或いは1又は複数の前駆物質が分解されて最終ナノ粒子の成分を生成し、分解産物の一部としてこの成分がガス相になってもよい。しかし、最終的には、この成分は粒子の核化及び成長が起こるとガス相から抜け出す。この成分のガス相からの除去には、温度が下がって単に凝固するだけでもよいし、別の反応が含まれてもよい。例えば、残留している気化した前駆物質は、任意の反応機構により、先に核化したモノマーの表面上で反応してもよい。

20

【0066】

成長ステップは、粒子の核化と共に始まり、より小さな粒子からより大きな粒子へと衝突及び凝集及び焼結することで、又は成長中のナノ粒子に付加するために追加材料をフレーム式装置に追加することで持続する。ナノ粒子の成長は、そのナノ粒子中に既に存在するのと同じ種類の材料の追加、又は異なる材料（例えば、ナノ粒子の融着、焼結、及び/又は合体を促進する溶剤）の追加を含んでもよい。装置の一次領域の温度及び滞留時間によっては、粒子は凝固すると完全に融着して個々の球体を形成してもよく、又は部分的に融着して硬いフラクタル様アグリゲートを形成してもよい。一般的に、フレーム式装置中の温度及び滞留時間が増加すると、ナノ粒子の粒子サイズは大きくなる。同様に、液体媒体中の前駆物質濃度を高くすると、ナノ粒子のサイズは大きくなる傾向がある。

30

【0067】

極微少な粒子を作る場合、成長ステップのほとんど又は全部が、フレーム式装置の一次領域内のフレームのすぐ先で起きてもよい。しかし、より大きな粒子サイズが望ましい場合、フレーム式装置の一次領域で起こる処理に追加の処理が必要とされてもよい。本明細書において、ナノ粒子を「成長させる」とは、ナノ粒子の質量平均粒子サイズを増大させることを指す。成長ステップの少なくとも一部は、必要に応じて、ナノ粒子を所望の質量平均粒子サイズ範囲内に調節して成長させるのにより適した、フレーム式装置中の一次領域の下流の容積部で行われてもよい。以後、このフレーム式装置の下流部分を、上述の一次領域と区別するために、二次領域と呼ぶ。ほとんどの場合、一次領域がフレーム式装置内の最も高温の部分となる。

40

【0068】

成長中のナノ粒子流の二次領域中での滞留時間は、一次領域すなわち高温領域中の滞留時間よりも長くてよい。「滞留時間」という語は、噴出流が特定の領域（例えば一次領域又は二次領域）に留まる時間の長さを意味し、その領域を通る平均流速及びその領域の

50

形状に基づく。例えば、一次領域（フレームも同様）における噴出流の滞留時間は通常、1ms、10ms、100ms、及び250msからなる群から選択される下限と、500ms、400ms、300ms、200ms及び100msからなる群から選択される上限とを有する範囲内にある。一実施形態では、二次領域における噴出流の滞留時間は、一次領域における滞留時間の少なくとも2倍、4倍、6倍、又は10倍長い。したがって、多くの場合、二次領域における噴出流の滞留時間は、50ms、100ms、500ms、1秒、及び2秒からなる群から選択される下限と、1秒、2秒、3秒、5秒、及び10秒からなる群から選択される上限とを有する範囲内である。一実施形態では、一次領域と二次領域両方の総滞留時間は、100ms、200ms、300ms、500ms、及び1秒からなる群から選択される下限と、1秒、2秒、3秒、5秒、及び10秒からなる群から選択される上限とを有する範囲内である。

10

【0069】

二次領域におけるナノ粒子の適切な滞留時間を決定するためには、検討すべきいくつかの要素があり、例えば所望の質量平均粒子サイズ、ナノ粒子中の材料の融点（及び焼結温度）、二次領域内の温度及び噴出流中のナノ微粒子の個数濃度（すなわち、流れの単位体積当たりのナノ粒子の数）等がある。

【0070】

二次領域を流れるナノ粒子の個数濃度に関して、個数濃度が十分に高ければ、ナノ粒子はより高い頻度で衝突する傾向があり、粒子が成長する機会がより多く得られ、所望の質量平均粒子サイズに達するまでに必要な二次領域の滞留時間がより短くなる。逆に、二次領域内のナノ微粒子濃度が低ければ、ナノ粒子間の衝突頻度はより低くなり、粒子の成長は必然的によりゆっくりと進む。更に、ナノ粒子の特定の個数濃度（以後、「特徴的個数濃度」と呼ぶ）未満では、実用目的のためには粒子の衝突によるナノ粒子の成長が事実上止まってしまうほどに粒子の衝突が非常に希になってしまう。質量平均粒子サイズが異なれば、この特徴的個数濃度も異なる。

20

【0071】

二次領域内の温度を、ナノ粒子の衝突によるナノ粒子の成長を促進するように（すなわち、衝突するナノ粒子が融着して単一のナノ微粒子を形成するのに十分なほど高く）設定すれば、ナノ粒子の個数濃度及び二次領域中の滞留時間の制御は、重要な2つの制御変数となる。したがって、二次領域中のナノ粒子の個数濃度を特定の濃度に維持すれば、所望の範囲内の質量平均粒子サイズを得るための望ましい程度の衝突が得られるように、二次領域内の滞留時間を変えることができる。また、滞留時間を設定した場合には、設定した滞留時間内で所望の質量平均粒子サイズが得られるように二次領域内のナノ粒子の個数濃度を制御することができる。質量平均粒子サイズの制御は、例えば、二次領域中の温度を変える、若しくは一次領域へのフィード中の前駆物質の濃度を変える、又はこの2つの組合せにより行うこともできるし、或いは装置の断面積及び/又はフレームの最も幅広の点における断面積を变化させることを行うこともできる。一実施形態では、フレームの最も幅広の点における断面積と同じ点における装置の断面積の比は0.01~0.25であることが好ましい。逆に、設定した二次領域中の滞留時間及び温度プロファイルに対して、二次領域中において所望の体積濃度を達成して所望の質量平均粒子サイズを得るための特徴的体積濃度が少なくとも達成されるように、一次領域にフィードする非ガス状前駆物質（及びその他の前駆物質）の濃度を調節してもよい。

30

40

【0072】

フレーム式装置の二次領域中における温度制御は非常に重要である。二次領域中の温度を特定の高温範囲内に維持するには、噴出流中に既に存在する熱（例えば一次領域のフレームからの残熱）を保持することが含まれてもよい。これは、二次領域を通る管路の全体又は一部を断熱して熱のロスを減らし、二次領域の温度をより高く保つことで達成してもよい。二次領域の断熱に加え、又はそれに代えて、二次領域中の所望の温度プロファイルを維持するために、二次領域に熱を加えてもよい。

【0073】

50

二次領域中の温度は、ナノ粒子の材料が気化するか又は熱分解する温度よりも低く、しかしナノ粒子の金属及び/又はセラミック成分の焼結温度よりは高く維持する。「焼結温度」とは、衝突して互いに固着するナノ粒子が、二次領域中における滞留時間内に融着して新たな一次粒子を形成する最低限の温度を意味する。したがって、ナノ粒子の焼結温度は、ナノ粒子中の材料及び二次領域中におけるナノ粒子の滞留時間、並びにナノ粒子のサイズに依存する。粒子の衝突による目立った成長がナノ粒子の成長に含まれる実施形態では、ナノ粒子は二次領域において焼結温度、より好ましくはそれよりも高い温度に維持されるべきである。

【0074】

場合によって、二次領域に噴出流が入る前に噴出流の温度を下げるために、ナノ粒子を含む噴出流を急冷媒体 (quench medium) に接触させることが好ましいこともある。急冷媒体は噴出流よりも低温であり、噴出流と混ざると噴出流の温度を下げ、その結果、噴出流中のナノ粒子の温度も下がる。この急冷ステップは、任意の所望の程度、ナノ粒子の温度を低下させてよい。例えば、噴出流の温度を、約500°C/秒~約40,000°C/秒の速度で低下させてもよい。用途によっては、噴出流の温度を、約30,000°C/秒、又は約20,000°C/秒、又は約10,000°C/秒、又は約5,000°C/秒、又は約1,000°C/秒の速度で低下させてもよい。

10

【0075】

急冷媒体は、急冷ガスを含むことが好ましい。急冷ガスはフレーム式装置に導入された後に非反応性のものであってもよく、噴出流の温度を低下させる目的のためだけに導入してもよい。これは例えば、更なる衝突によるナノ粒子の成長を止めることが望ましい場合等である。この急冷ステップは、噴出流を希釈して粒子の衝突頻度を下げること、また、温度を下げて衝突する粒子が融着して新たな一次粒子を形成する確率を低くすることで、更なる成長を止めるのに役立つ。更なる粒子の成長を止めることが望ましい場合、急冷ステップを抜ける冷却された噴出流は、ナノ微粒子の焼結温度より低いことが好ましい。次いで、冷却されたナノ粒子は回収される、すなわち噴出流のガス相から分離される。

20

【0076】

急冷ステップはまた、噴出流中におけるナノ粒子の形成及び核化の際に、ナノ粒子の特定の特性を維持するのに役立つことがある。例えば、ナノ粒子が核化し、最終用途での使用に望ましい特定の相で形成されるとき、この望ましい相を維持するのに急冷ステップが役立つことがあり、急冷されなければ、この相は再結晶化するか、又は異なる結晶相へと変化してしまう。すなわち急冷ステップは、ナノ粒子が核化して形成した特定の結晶構造を維持することが望ましい場合に、ナノ粒子の再結晶化を止めるのに役立つことがある。また、急冷ガスは非反応性であってもよいが、ナノ微粒子の成長を止めるためのものではなく、その代わりに、より低い温度で更なるプロセスを起こすために温度を低下させるためだけのものでもよい。

30

【0077】

別の選択肢として、急冷ガスは、フレーム式装置中で反応性であるか又は反応性になる、1又は複数の成分(例えばナノ粒子の材料と反応性であるか又はフレーム式装置中の噴出流のガス相中の何らかの成分と反応性である)を含むことで、反応性であってもよい。一例として、急冷ガスは、ナノ粒子に付加される追加材料の前駆物質を含んでもよい。前駆物質は、材料をナノ微粒子に与える前に急冷領域で反応を受けてもよいし、反応を全く受けなくてもよい。具体的な例として、急冷ガスは酸素を含んでもよく、これはナノ粒子中の金属と反応してナノ粒子中での金属酸化物の生成を促進するか、又はナノ粒子に含まれる炭素と反応して炭素をCO₂に変換してもよい。また、急冷は、熱力学的に好ましくない相を動力学的に制御して作り出し、準安定相を作ることにも役立つことがある。

40

【0078】

急冷媒体は通常、フレーム式装置の一次領域のすぐ下流の急冷領域に導入される。しかし、例えば、適切に設計された噴霧ノズルを用い、パーナーを通して前駆物質ジェットの周囲に急冷媒体を導入することで、急冷媒体を一次領域に導入してもよい。これは、メイ

50

ンのジェットフレームを囲む冷却「エンベロープ」を提供する。或いは、急冷媒体はバーナーの中心に導入されてもよく、フレームに囲まれていてもよい。これにより、フレームの中心からフレームを急冷することができる。最後に、フレームを内部と外部から冷却するために上記２つのアプローチを組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 7 9 】

別の実施形態では、下記 (a) ~ (e) の少なくとも１つの作用のために、フレーム溶射装置で発生させたフレームを少なくとも部分的に囲むシース媒質の提供が望ましいことがある。(a) フレームを冷却する。(b) フレーム溶射システムを生成ナノ粒子が流れやすくする。(c) フレーム周辺に位置する任意の金属表面を冷却する。(d) バーナー及び/又はフレームを囲む装置内部容積部内における乱流領域の形成を防ぐ。(e) フレーム及び/又は装置内部容積部への追加材料(例えば酸化剤又は追加の前駆物質媒質)の導入を可能にする。通常、シース媒質は、酸素、窒素、空気、再利用排ガス、又は水蒸気等のガスを含む。別の実施形態では、シース媒質はアトマイズした水を更に含んでもよい。アトマイズした水をシース媒質が含む場合、シース媒質は必要に応じて、アトマイズした水を約 1 0 ~ 約 1 0 0 体積パーセント、例えばシース媒質の総体積に対して約 5 0 ~ 約 1 0 0 パーセント又は約 9 0 ~ 約 1 0 0 パーセントの範囲の量で含んでもよい。

10

【 0 0 8 0 】

フレーム中で最初に形成されるセラミック粒子のサイズを制御することで、金属粒子のサイズ及び凝集を制御することができる。金属の蒸気圧が高く、セラミックの蒸気圧がそれよりずっと低いため、金属が蒸気の形態である間に、フレーム中で形成されるセラミック蒸気は凝結してセラミックの固体粒子を形成すると考えられる。セラミック粒子は衝突及び凝集により成長し、前述のパラメータにより決まる形態及びサイズを有する一次粒子又はアグリゲート粒子を形成する。ある時点、ある場所で、既に存在するセラミック粒子の表面状で金属上記の核化が始まり、その結果、セラミック粒子/アグリゲートの内部又は表面で金属粒子が形成される。金属の高温での高い流動性、金属/セラミックの相互拡散、及び金属/セラミックの濡れ特性により、金属がコアに移動し、かつ金属酸化物が新たな複合粒子の外側に移動し、金属は自身を再配置し、コーティングされた粒子を形成する。セラミックに封入された金属粒子のサイズは、装置中の元のセラミック粒子/アグリゲートのサイズ及び金属の濃度に依存する。元のセラミック粒子内での金属の相互拡散は高温で活発であるが、アグリゲートの外側にセラミックが存在するため、別々のセラミック粒子/凝集体間における金属の拡散は非常に制限されている(又は起こらない)。各セラミック粒子/アグリゲートは空間中に個別に存在するドメインであり、その中で金属が拡散して球状金属粒子を形成することができる。同時にセラミック粒子/ドメインは、異なるアグリゲートでの金属の拡散の障壁となり、この障壁がなければ、はるかに大きな金属粒子が形成されることになる。

20

30

【 0 0 8 1 】

望ましくは、本発明のフレーム溶射法は、密閉された溶射システムで行われ、これは、このフレーム溶射システムでは、フレームがその周囲から分離され、方法の測定及び確な制御ができるように、例えば燃料/酸化剤、前駆物質、及び液体媒体の入力を制御することが可能になることを意味する。

40

【 0 0 8 2 】

図面を参照すると、密閉型フレーム溶射システムの一実施形態が図 2 に示されており、この密閉型フレーム溶射システムはフレーム式装置 1 0 6 を含み、フレーム式装置は、断面が円形であるチューブ状の管路 1 0 8 と、バーナー 1 1 2 と、バーナー 1 1 2 により発生されてチューブ状の管路 1 0 8 内に位置するフレーム 1 1 4 とを含む。フレーム式装置 1 0 6 は、フレーム 1 1 4 とフレームのすぐ近くの装置内部容積部とを含む非常に高温の一次領域を有する。前駆物質媒質を含むフィード 1 2 0 は、バーナー 1 1 2 を通ってフレーム 1 1 4 に直接導入される。フレーム 1 1 4 の燃料及び酸化剤は、フィード 1 2 0 の一部として、及び/又はフィード 1 2 0 とは別に、フレーム 1 1 4 にフィードされる。好ましい一実施形態では、前駆物質媒質中に存在する液体媒体が燃料として機能することが好

50

ましい。

【0083】

フレーム式装置106はまた、ナノ粒子の成長を促進して所望の範囲内の質量平均粒子サイズを得るための二次領域134を有する。図2に示すように、二次領域は、管路108内の、一次領域116の下流の容積部である。二次領域134は、必要に応じて、一次領域116よりも長く、かつ一次領域116よりも多くの部分を装置内部容積部で占めてもよく、二次領域134中における滞留時間は一次領域116中よりもかなり長くてもよい。

【0084】

必要に応じて、管路108の二次領域134を含む部分を断熱材料(図示せず)で囲んで断熱してもよい。加えて、又はそれに代えて、二次領域134、又はその一部をヒーター(図示せず)で囲んでもよく、ヒーターは噴出流が二次領域内にある間に噴出流に熱を加えるために使用される。ヒーターにより二次領域134に加えらる追加熱により、二次領域中で、ヒーターを使用しなかった場合よりも高い高温にナノ粒子を維持する制御ができるようになる。ヒーターは、二次領域中の噴出流に熱を与える任意のデバイス又はデバイスの組合せであってよい。例えば、ヒーターは1又は複数のフレームを含んでもよく、或いはフレーム又は循環する熱伝導流体により加熱されてもよい。一実施形態では、ヒーターは二次領域134の長さに沿った独立に制御可能な加熱領域を含み、それにより、二次領域134内の異なるサブ領域を独立して加熱することができる。例えば、二次領域が、独立に制御可能な複数の加熱領域を含む、高温壁を有するチューブ状の炉である場合

10

20

【0085】

図2に示すフレーム溶射子システムの運転中、液体媒体中の金属コアの前駆物質及び金属酸化物シェルの前駆物質を含む前駆物質媒質のフィード120が、バーナー112を通り一次領域116に導入される。酸化剤及び燃料も、燃焼してフレーム114を維持するためにバーナー112を通過してフレームにフィードされる。酸化剤及び/又は燃焼は、フィード120と一緒に、又は別に、バーナー112にフィードすることができる。一次領域116中で起こる物理化学的現象は以下の順である: 液滴の蒸発、液体媒体及び/又は前駆物質の燃焼、前駆物質の反応/分解、核化による粒子形成、凝固及び焼結による粒子の成長、並びに粒子の表面からコアへの金属の逆転。粒子の成長及び金属の逆転は、二次領域134へと継続される。

30

【0086】

図3及び4は、図2に示すフレーム式装置システムの変更例を示すものであり、フィード前駆物質媒質が、一次領域116の異なる位置に導入されている。図2ではバーナー112を通るのに対し、図3ではフィード122がフレーム114末端に直接向けられて一次領域116に導入される。図4では、供給物である非ガス状の前駆物質126が、一次領域116中の、フレーム114に隣接した、フレーム114末端のすぐ先の位置に導入される。

【0087】

図2~4はどのように前駆物質媒質がフレーム式装置に導入され得るかの単なる例示である。更に複数の前駆物質媒質フィードを、フィードごとに異なる場所でフレーム式装置106に導入してもよい(例えば図2~4のフィード120、122、及び126を同時に導入する)。

40

【0088】

図5~7を参照すると、これらは図2~4に示すフレーム溶射装置での使用に適したフレーム噴霧ノズルアセンブリを示すものである。噴霧ノズルアセンブリ全体は932で示され、外壁904を有する略円筒形のアトマイズ化フィードノズル900、近位端924、及び遠位端923が含まれる。ノズルを長手方向に伸びているのが、中央に配置された前駆物質フィード用管路907、管路907の周りで軸を同じくして伸びる環状アトマイズ化媒質フィード用管路908、並びにアトマイズ化媒質フィード用管路908及び前駆

50

物質媒質フィード用管路 907 の周りで円周方向に等間隔に配置された複数の燃料 / 酸化剤フィード用管路 909 である。都合上、ノズルアセンブリは、管路 908 と 909 との間に配置された 1 又は複数の環状の補助管路 934 をも含み、これは装置に補助燃料を供給するためのものである。ノズルアセンブリの形はどのような好適な形状・形（例えば正方形及び長円形）であってもよいが、略円筒形であることが好ましい。

【0089】

図 5 に示すように、前駆物質媒質フィード用管路 907 の直径は、アトマイズ化媒質用管路 908 の直径は、燃料 / 酸化剤用管路 909 の直径はである。前駆物質媒質用管路 907 及びアトマイズ化媒質用管路 908 は距離だけ離れており、各燃料 / 酸化剤用管路 909 と前駆物質媒質用管路 907 は距離だけ離れている。の値は、前駆物質媒質用管路から流れ出る前駆物質媒体が、アトマイズ化媒質用管路から流れ出るアトマイズ化媒質によってアトマイズ化されるように、前駆物質媒質用管路 907 とアトマイズ化媒質用管路 908 が十分に近接するような値でなければならない。の値は、フレーム溶射法中に燃料 / 酸化剤フレームによって前駆物質媒質が点火されるように、燃料 / 酸化剤の点火により形成されるフレームが前駆物質媒質用管路に十分に近接するような値でなければならない。

10

【0090】

の値は、(i) 前駆物質媒質フィード用管路から流出する前駆物質媒質液滴のサイズ；及び(ii) 本発明の方法に基づいてフレーム溶射され得る前駆物質媒質の量（すなわち、スループット）を制御する。の値は、アトマイズ化媒質用管路から流れ出すことができるアトマイズ化媒質の量を制御する。の値は、燃料 / 酸化剤用管路から流出する燃料 / 酸化剤の体積及び速度を制御する。

20

【0091】

運転中、燃料 / 酸化剤 916 は燃料 / 酸化剤用管路 909 にフィードされ、ノズルアセンブリの近位端 924 から遠位端 923 に流れる。燃料 / 酸化剤の点火は、それが燃料 / 酸化剤用管路 909 の遠位端 923 を出るとき、例えば予備のパイロットフレームで行われ、それによって、装置内部容積部 921 を直接加熱するフレームが形成される。同時に、アトマイズ化媒質 917 及び前駆物質媒質 918 が、アトマイズ化媒質用管路 908 及び前駆物質媒質用管路 907 にそれぞれフィードされ、これらは加圧下で、ノズルアセンブリの近位端 924 から遠位端 923 へと流れる。アトマイズ化媒質及び前駆物質媒質がノズルアセンブリ 923 の遠位端を出るとき、前駆物質媒質が装置内部容積部 921 に導入されるときに、アトマイズ化媒質が前駆物質媒質をアトマイズ化して液滴を形成させる。続いて、アトマイズ化された前駆物質媒質は、管路 909 から出ている燃焼する燃料 / 酸化剤混合物により点火される。

30

【0092】

一実施形態では、アトマイズ化フィードノズル 900 は、内壁 912 及び外壁 913 により定義されるシース媒質用ノズル支持構造体 919 に囲まれ、かつこれらに直接接触している。シース媒質用ノズル支持構造体は実質的に長手方向に伸びる複数のシース媒質用ノズル 915 を含む。示されているようにシース媒質用ノズル支持構造体は、シース媒質用ノズル 915 を定義する孔の空いた環状プレートから形成される。シース媒質用ノズル 915 は、シース媒質入口 922 を介してシース媒質プレナム 920 と流体で連絡している。また、シース媒質用ノズルはシース媒質出口 933 を含み、ここからシース媒質が装置内部容積部に流入することができる。シース媒質プレナム 920 は、内壁 926 及び外壁 925 を有するシース媒質プレナムハウジング 927 内に収容されている。シース媒質フィード 929 は、ハウジング 927 中の入口 928 を介してプレナム 920 にフィードされる。

40

【0093】

図 6 に示すように、シース媒質プレナム入口 928 は、シース媒質がプレナムハウジング内壁 926 に沿って接線方向からシース媒質プレナム 920 に導入されるように、シース媒質プレナムハウジング 927 に配置されていることが好ましい。導入後、シース媒質

50

は続いてプレナム920からシース媒質出口922を通り、装置内部容積部921へ流れる。シース媒質をプレナムハウジング内壁に沿って接線方向で導入する利点の1つは、シース媒質用ノズル支持構造体中及びフレーム周辺において、シース媒質を均一かつ一様に分布させることができることである。

【0094】

組成物の調製

本発明の一実施形態の光起電力導電性機能物を形成するために使用される組成物は、基板に組成物を付着させるために使用される方法によって、インク又はペーストのいずれであってもよい。組成物は、前述の金属含有粒子を含むことが好ましい。更に、組成物は媒体を含むことが好ましい。必要に応じて、組成物に1又は複数の分散剤等の、1又は複数の添加剤も含めてもよい。

10

【0095】

配合によっては、本発明の組成物は多くの異なる印刷方法、例えばスクリーン、リソグラフィ、グラビア、フレキソ、光パターンニング、シリンジ、エアロゾルジェット、ピエゾ方式、サーマル方式、ドロップオンデマンド方式若しくはコンティニューアス方式のインクジェット印刷、好ましくはインクジェット印刷、又は直接描画印刷等に有用となり得る。使用される材料及び具体的印刷方法に大きく左右されるものの、様々な実施形態において、組成物への粒子の充填量は、組成物全体の総質量に対して、少なくとも約2質量%、例えば少なくとも約5質量%、少なくとも約10質量%、少なくとも約15質量%、少なくとも約20質量%、又は少なくとも約50質量%である。本発明の光起電力導電性機能物を形成するために使用する組成物に有用な粒子の総充填量は、組成物の総質量に対して、約75質量%以下、例えば約40質量%以下、約20質量%以下、約10質量%以下、又は約5質量%以下であることが好ましい。様々な実施形態において、範囲に関して、組成物はその総質量に対して約1質量%～約60質量%の金属含有粒子、例えば約2～約40質量%の金属含有粒子、約5～約25質量%の金属含有粒子、又は約10～約20質量%の金属含有粒子を含む。別の様々な実施形態では、組成物はその総質量に対して約40質量%～約75質量%の金属含有粒子、例えば約40～約60質量%の金属粒子を含む。好ましい充填量を超えた充填量と、望ましくない大きな速度及び/又は望ましくない吐出特性につながる可能性がある。もちろん、有用な結果を得ることのできる最大の充填量も金属含有粒子の密度に依存する。すなわち、例えば金属含有粒子の金属密度が高いほど、許容可能かつ望ましい充填量の質量パーセントも高くなる。

20

30

【0096】

組成物は、金属含有粒子に加えて媒体を含むことが好ましい。上述したように、一実施形態では、これらの組成物は更に抗凝集物質、例えば重合体又は界面活性剤を含む。組成物中に使用される媒体は、金属含有粒子を安定して分散させることのできる液体が好ましい。例えば、金属含有粒子を実質的に凝集及び/又は沈殿させずに数日、更には1週間、2週間、3週間、又は数箇月、又はそれよりも長い間、組成物を室温で維持することができる媒体が好ましい。そのためには、媒体が金属含有粒子の表面と親和性を有する(*compatible*)ことも好ましい。一実施形態では、媒体は、例えばプロトン性溶媒等の1若しくは複数の極性成分(溶媒)、又は1若しくは複数の非プロトン性非極性成分、又はそれらの混合物を含む(又は主にそれらからなる)。一実施形態では、媒体は、アルコール、ポリオール、アミン、アミド、エステル、酸、ケトン、エーテル、水、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、及びそれらの混合物からなる群から選択される溶媒である。

40

【0097】

いくつかの実施形態では、媒体は少なくとも2種類の溶媒の混合物を含み、必要に応じて、少なくとも2種類の有機溶媒、例えば少なくとも3種類の有機溶媒、又は少なくとも4種類の有機溶媒の混合物を含んでもよい。とりわけ組成物の様々な特性(粘度、表面張力、目的の基板との接触角等)を同時に調節することができるようになり、これらの特性全てを可能な限り最適な値に近づけることができるため、2種類以上の溶媒の使用が好ましい。媒体としては特に限定されないが、その例は、例えば米国特許第4,877,45

50

1号；同第5, 679, 724号；同第5, 725, 647号；同第5, 837, 041号；同第5, 837, 045号；及び同第5, 853, 470号に開示されており、これらの開示全体を参照により本明細書に援用する。別の実施形態では、媒体は水を含み、場合によっては媒体は主に水であってもよい。

【0098】

本発明のいくつかの実施形態では、組成物の粘度は約5, 000 cP超、例えば7000 cP超、又は10, 000 cP超である。上記の粘度を有する組成物は、任意である本発明のスクリーン印刷の実施形態に特に有用である。別の実施形態では、組成物の粘度は約100 cP未満、例えば約50 cP未満、約10 cP未満、約5 cP未満、又は約1 cP未満である。更に別の実施形態では、組成物の粘度は約50 cP～約300 cP、例えば約50 cP～約200 cP、又は約50～約100 cPである。本発明の第1の態様に基づきいくつかの実施形態では、組成物の表面張力は約20ダイン/cm～約60ダイン/cm、例えば約20ダイン/cm～約40ダイン/cmである。ここで使用されている粘度及び表面張力は25 におけるものである。

10

【0099】

金属含有粒子を含む組成物は、必要に応じて、1又は複数の添加剤を更に含んでもよく、そのような添加剤としては、特に限定されないが、例えば緩衝剤、重合体、樹脂（例えば、テルピネオールに溶かした20質量%のエチルセルロース溶液）、分散剤、増粘剤、接着促進剤、レオロジー調整剤、界面活性剤（硫酸イオン、スルホン酸イオン、カルボン酸イオン、リン酸イオン、アンモニウムイオン、又はホスホニウムイオン等のイオンを含む、イオン性、非イオン性、アニオン性、カチオン性、両性の界面活性剤；界面活性剤の非限定的例としてはジラウレス10ホスホン酸ナトリウム（DLP-10）がある）、濡れ角調整剤、湿潤剤（例えばグリセロール、エチレングリコール、2-ピロリドン、及び1, 5-ペンタンジオール）、結晶化抑制剤（例えば、MW=29, 000のPVP）、結合剤、染料/色素等を挙げることができる。接着促進剤としては、特に限定されないが、例えばセラック、ラテックス、アクリラート、その他の重合体、金属又は典型元素の酸化物（例えばSiO₂、CuO）を挙げることができる。接着促進剤の更なる例は米国特許第5, 750, 194号に記載されており、その全体を参照により本明細書に援用する。レオロジー調整剤としては、特に限定されないが、例えばSOLTHIX 250（Lubrizon社製）、SOLSPERSE 21000（Lubrizon社製）、スチレンアリアルアルコール（SAA）、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ニトロセルロース、ポリアルキレンカーボネート、エチルニトロセルロース等を挙げることができる。

20

30

【0100】

結合剤としては、特に限定されないが、例えばラテックス、セラック、アクリラート等を挙げることができる。更に、限定されるものではないが、例えばポリアミド酸重合体、アクリル重合体、PVP、PVPの共重合体（アルカン、スチレン等）、ポリフルオロシリケート重合体、ポリフッ化テロマー（E. I. DuPont de Nemours & Co.社製造の製品Zonyl（商標）を含む）、及びスチレン-アクリルの共重合体（例えばJohnson Polymer Corp.社からJoncryl（商標）の商標名で市販されているもの）等の重合体は、カップリング剤（例えば亜鉛酸化物、チタン化合物、及びシラン）等の物質同様、重合体基板への金属粒子及び/又は金属ナノ粒子の接着性を向上させる。これらの物質は、基板への機能物の接着性を高め、機能物と水との相互作用を弱め、その結果、機能物の耐久性を高める。反射性機能物の耐久性を向上させるために、結合促進剤もインクに含めてよい。

40

【0101】

極性及び非極性の液体媒体に使用するための分散剤としては、特に限定されないが、例えば以下のものがある：重合体、イオン性分散剤、非イオン性分散剤、共重合体、ブロック共重合体、アクリル、スチレン-アクリル、スチレン系分散剤、ポリエステル、ポリエーテルとポリカーボネートの共重合体、ポリアクリル酸のアンモニウム塩；スチレン-ア

50

クリル重合体のアンモニウム塩；重合カルボン酸；重合カルボン酸のナトリウム塩；アニオン性高分子界面活性剤、縮合ナフタレンスルホン酸；メチルヒドロキシエチルセルロース；アニオン性及び非イオン性の界面活性剤；ポリカルボン酸系界面活性剤；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート；ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート；多官能性オリゴマーの塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム；硫酸エステルアルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノールのナトリウム塩又はアンモニウム塩；カルボキシル化高分子電解質のナトリウム塩；縮合ナフタレンスルホン酸のナトリウム塩；ジスロホン酸のナトリウム塩；ポリアクリル酸ポリアクリル酸のナトリウム塩；重合アルキルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩；重合アルキル-アリールスルホン酸のナトリウム塩；重合置換アルキル-アリールスルホン酸のナトリウム塩；重合置換ベンゾイド（benzoid）アルキルスルホン酸のナトリウム塩；四ホウ酸ナトリウム；カルボキシル化高分子電解質アルキルフェノールエトキシレートのアンモニウム塩；ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒドの縮合産物；アルコキシ化ノボラックのスルホコハク酸エステルの縮合産物；ノニルフェノールノボラックエトキシレート；クレゾール-ホルムアルデヒド-シェファー（schaffer）塩の縮合産物；クレゾール-ホルムアルデヒド縮合産物のナトリウム塩；脂肪酸メチルタウリンナトリウム塩；EO-PO-EOブロック重合体のリン酸塩；2,4,6-トリ-（1-フェニルエチル）-フェノールポリグリコールエーテルリン酸エステル；2,4,6-トリ-1（1-フェニルエチル）-フェノールポリグリコールエーテルリン酸トリエタノールアミン塩；4EO型のトリ-sec, -ブチルフェノールポリグリコールエーテルリン酸エステル；6EO型のアルキルポリグリコールエーテルリン酸エステル；8EO型のアルキルポリグリコールエーテルリン酸エステル；2,4,6-トリ-（1-フェニルエチル）-フェノールポリグリコールエーテル硫酸アンモニウム塩；エトキシ化ひまし油のスルホコハク酸エステル；マンニトール；ラウリル硫酸ナトリウム；及びモノ&ジサッカリドを挙げることができる。EO-PO-アクリル重合体、ナトリウム塩又はアンモニウム塩。いくつかの実施形態では、分散剤はポリアクリル酸のアンモニウム塩；スチレン-アクリル重合体のアンモニウム塩；縮合ナフタレンスルホン酸のナトリウム塩；重合アルキルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩；EO-PO-EOブロック重合体のリン酸塩；EO-PO-アクリル重合体のナトリウム塩；及びEO-PO-アクリル重合体のアンモニウム塩からなる群から選択される。好ましい実施形態では、分散剤はポリビニルピロリドン（PVP）を含む。

【0102】

いくつかの実施形態では、組成物は1~20質量%の金属含有粒子、（例えば1~10質量%、5~20質量%、又は5~15質量%）、0.1~5質量%のポリビニルピロリドン（例えば0.1~1質量%、1~5質量%、又は2~5質量%；平均MW=29,000）、40~80質量%の水（例えば40~50質量%、40~60質量%、又は50~80%）、0~50質量%のグリセロール（例えば0~20質量%、10~40質量%、又は20~50質量%）、及び0.01~1.5質量%のDLP-10（例えば0.01~1質量%、0.5~1.5質量%、又は0.9~1.5質量%）を含む。

【0103】

更に、組成物は必要に応じて、米国特許第5,662,286号；同第5,624,485号；同第4,567,213号；同第4,390,369号；同第5,662,736号；同第5,596,027号；同第5,786,410号；同第5,643,356号；同第5,642,141号に記載の方法に従って配合してもよく、これらの全体を参照により本明細書に援用する。また、組成物は必要に応じて、PCT出願国際公開第94/03546号に記載の方法に従って配合してもよく、その全体を参照により本明細書に援用する。最後に、組成物は必要に応じて、欧州特許出願第0745479号；同第0805192号；同第0745651号；及び同第0952195号に記載の方法に従って配合してもよく、これらの全体を参照により本明細書に援用する。任意である実施形態では、組成物は、水（40~80質量%）、グリセロール（0~60質量%）、界面活性剤

10

20

30

40

50

(0～10質量%;例えばDLP-10)、及び緩衝剤(0～2質量%;例えば水酸化アンモニウム)を組み合わせて用いて配合してもよい。また、組成物は必要に応じて、水(84質量%)、2-ピロリジノン(2質量%)、尿素(0.2質量%)、グリセリン(2.1質量%)、ジエチレングリコール(7.5質量%)、及びSURFYNOL(登録商標)104E(0.2質量%)を組み合わせて用いて配合してもよい。また、組成物は必要に応じて、水(85質量%)、2-ピロリジノン(2質量%)、グリセリン(2質量%)、ジエチレングリコール(2質量%)、及びイソプロピルアルコール(5質量%)を組み合わせて用いて配合してもよい。

【0104】

本発明の金属含有粒子を含む組成物は低温で付着させて光起電力導電性機能物に変換することができ、そのため融点又は分解温度が比較的低い様々な基板の使用を可能にする。本発明に基づく特に有用な基板の種類には、ポリフッ化化合物、ポリイミド、エポキシ(ガラス含浸エポキシ(glass-filled epoxy)を含む)、ポリカーボネート、及びその他多くの重合体が含まれる。いくつかの実施形態では、基板に、木又は紙等のセルロースベースの材料、アセテート、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル、ブタジエン(ABS)、フレキシブルファイバーボード、重合不織布、布、金属箔、及び薄肉ガラスが含まれてもよい。特に好ましい基板は、p型シリコンウェハを含む。

10

【0105】

光起電力導電性機能物：形成及び特性

20

基板への付着後、金属含有粒子を含む組成物を、組成物が光起電力導電性機能物の少なくとも一部を形成するように処理する。この処理には複数のステップが含まれてもよいし、又は、単一ステップ(組成物を急速に加熱し、光起電力導電性機能物が形成されるのに十分な時間だけ変換温度に保持する場合等)で行われてもよい。加熱は、炉、加熱ランプ等の光源、及び/又はレーザーを使用して行うことができる。光起電力導電性機能物は、形成後に後処理を受けてもよい。例えば、存在する相の結晶化度をレーザー処理等で高めてもよい。後処理には、電気機能物の洗浄及び/若しくはカプセル化、又はその他の修飾が含まれてもよい。

【0106】

いくつかの実施形態では、光起電力導電性機能物を形成する処理は、基板上に光起電力導電性機能物を形成するために、約400～約1000、例えば約700～約1000、約400～約700の温度まで組成物を加熱することを含む。組成物を上記の温度に加熱すると、金属含有粒子が焼結し、金属粒子のパーコレーションネットワークを生じさせる。したがって、得られた光起電力機能物は、金属粒子のパーコレーションネットワークだけでなく、セラミック材料をも含む。

30

【0107】

いくつかの実施形態では、光起電力導電性機能物を、層(例えばp型シリコンウェハ上の窒化シリコン層等のパッシベーション層)を含む基板に付着させ、この層は組成物の加熱中に金属含有粒子上に存在するセラミック材料によりエッチングすることができる。これらの実施形態では、光起電力導電性機能物は

40

(a)シリコン含有基板と電氣的に接触する、金属を含む金属粒子のパーコレーションネットワークと、

(b)セラミック材料と

を含む。

【0108】

本発明の組成物及び方法は、従来の光起電力導電性機能物よりもセラミック含量が低い光起電力機能物を形成することを可能とする。好ましい実施形態では、セラミック材料は導電性機能物中に、5質量%未満、例えば3質量%未満、2質量%未満、又は1質量%未満の量で存在する。セラミック含量がこのように比較的低い結果、本発明の組成物及び方法は従来の光起電力導電性機能物よりも導電性が向上した光起電力導電性機能物を形成す

50

ることを可能にする。例えば、いくつかの例示的な好ましい実施形態では、パーコレーションネットワークの抵抗は、金属のバルク抵抗の5倍未満、例えば金属のバルク抵抗の3倍未満、2倍未満、又は1.5倍未満である。いくつかの実施形態では、パーコレーションネットワークの抵抗は $8\mu\cdot\text{cm}$ 未満、例えば $5\mu\cdot\text{cm}$ 未満、又は $2\mu\cdot\text{cm}$ 未満である。

【0109】

本発明の第2の態様に基づくいくつかの実施形態では、導電性機能物の厚さは $1\mu\text{m}$ 超、例えば 5μ 超である。このような厚い導電性機能物は、例えば組成物を多重パスで印刷することで形成することができる。別の実施形態では、導電性機能物の厚さは約 50nm ~約 $1\mu\text{m}$ 、例えば約 50nm ~約 200nm 、又は約 100nm ~約 500nm である。いくつかの実施形態では、導電性機能物は、フィンガーラインとこのフィンガーラインに対してほぼ直角に付着されたコレクターラインとの組を含む。特定の印刷方法を使用する場合、(例えばインクジェット印刷法)、比較的細い線幅を有する導電性機能物が形成される。いくつかの実施形態では、例えば、平行なフィンガーライン又はコレクターライン、これらのいずれか又は両方の幅は $200\mu\text{m}$ 未満、例えば $100\mu\text{m}$ 未満となる。

10

【0110】

本発明の実施形態の光起電力導電性機能物に含まれる金属は必要に応じて、銀、銅、金、パラジウム、白金、ニッケル、コバルト、亜鉛、モリブデン、タングステン、及びそれらの合金から選択される。いくつかの実施形態では、金属はルテニウム、チタン、及びそれらの合金から選択される。本発明の実施形態の起電導電性機能物に含まれるセラミック材料は、複数の金属酸化物の混合物を含むセラミック材料から選択され、ここで、金属酸化物は、例えばシリコン、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、スズ、及びセリウムから選択される少なくとも1つの元素の酸化物である。別の実施形態では、セラミック材料はシリコン、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、ルテニウム、スズ、及びセリウムから選択される少なくとも1つの元素の2種類以上の酸化物を含む。更に別の実施形態では、セラミック材料は鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも1つの元素の酸化物を含む。別の実施形態では、セラミック材料は鉛、ストロンチウム、ナトリウム、カルシウム、ビスマス、及びホウ素から選択される少なくとも1つの元素の2種類以上の酸化物を含む。好ましくは、前記金属は銀であり、前記セラミック材料はシリカである。

20

30

【0111】

用途

使用する金属及びセラミックによっては、本明細書に記載のコーティングされた粒子は、上述の光起電力への応用の他に、光学、電子工学同地、燃料電池を含む幅広い用途を秘めている。

【0112】

一実施形態では、本発明のコーティングされた粒子の非限定的用途は、2006年1月13日出願の米国特許出願第11/331,233号、2006年5月31日出願の米国特許出願第11/443,248号、2006年5月31日出願の米国特許出願第11/443,264号、2006年5月31日出願の米国特許出願第11/443,303号、及び2006年5月31日出願の米国特許出願第11/443,304号に記載されている偽造防止及びグラフィックへの応用を含む。これら全ての文献の全体を参照により本明細書に援用する。

40

【0113】

別の実施形態では、本発明のコーティングされた粒子の非限定的用途は、例えば各種回路、ソーラーパネル、プラズマテレビ、携帯電話、ラップトップ・コンピュータ等における導体、抵抗器、誘電体、コンデンサー等の、電子工学装置及び印刷可能な電子工学装置、並びにディスプレイへの応用を含み、そのような例は、例えば2006年5月31日出願の米国特許出願第11/443,131号、2006年1月13日出願の米国特許出願第11/331,231号、2006年1月13日出願の米国特許出願第11/331,

50

186号、2006年1月13日出願の米国特許出願第11/331,237号、2006年1月13日出願の米国特許出願第11/331,190号、2006年1月13日出願の米国特許出願第11/331,239号、2006年1月13日出願の米国特許出願第11/331,187号、及び2002年10月4日出願の米国特許出願第10/265,179号に記載されており、これらの全ての文献の全体を参照により本明細書に援用する。

【0114】

更に別の実施形態では、本発明のコーティングされた粒子の非限定的用途は、燃料電池への応用における電解触媒としての使用が含まれ、そのような例は、例えば2006年1月10日出願の米国特許出願第11/328,147号、2003年4月16日出願の米国特許出願第10/417,417号、2005年3月15日出願の米国特許出願第11/081,768号、及び2005年3月15日出願の米国特許出願第11/081,765号、並びに米国特許第6,103,393号、同第6,660,680号、及び同第6,967,183号に記載されており、これら全ての文献の全体を参照により本明細書に援用する。

10

【0115】

以下に非限定的な実施例を参照して本発明を更に説明する。

【実施例】

【0116】

実施例1~8

20

ネオデカン酸銀及びヘキサメチルジシロキサン(HMDS)を異なる量でトルエン中で予め混合し、5/95~98/2の間の様々なAg/SiO₂質量比の試験液を作製する(下記、表1参照)。各溶液を、図5~7に示されていると同様なフレーム溶射装置に供給される40slpmで流れる酸素分散ガス中に、10ml/分の速度で分散させる。装置の点火源は、2slpmで供給されるメタン及び4slpmで供給される酸素を燃料とするパイロットフレームであり、バーナーの燃料は前駆物質(ネオデカン酸銀及びHMDS)及びトルエンキャリアにより供給される。更に、装置は200slpmで供給される酸素シース及び900slpmで供給される酸素急冷媒質を含む。ノズル先端部の直径(図5の)は0.5mmである。

【0117】

30

得られる生成物をバグハウスフィルターに回収し、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型透過電子顕微鏡(STEM)、準電光散乱(QELS)及びその他の分析手段を用いて分析する。実施例4~8の生成物のTEM及びSTEM分析の結果を図8~13に示す。意外なことに、前駆物質混合物中におけるAg/SiO₂比が最終生成物の特性に著しい影響を与えることが分かる。Ag/SiO₂前駆物質比が低い場合(Agが20質量%未満)、得られる生成物は個別のSiO₂粒子及びAg粒子の混合物とAg/SiO₂の複合粒子とから構成されている。Ag/SiO₂前駆物質比がより高い場合(Agが60質量%以上)は、生成物は、予想に反しSiO₂コーティングにカプセル化されたAgの小さな粒子(20~60nm)という単一の形態を示す。図14に示すように、QELSにより、Ag/SiO₂比がより高い生成物は、100nmを中心として約500nmより大きな粒子が実質的に存在しない、比較的狭い粒子サイズ分布を有することが示されている。

40

【0118】

また、Ag/SiO₂比及び処理条件を調節することでSiO₂コーティングの厚さ及びAg粒子のサイズを制御できることが分かる。コーティング層の厚さと必要とされるSiO₂コーティング材料の量の関係を図15(a)に示す。銀(10g/cm³)とシリカ(2.2g/cm³)の密度が異なるため、銀を実質的に被覆するために必要なシリカ濃度は非常に低い。このことは図15(b)に示されており、図15(b)では、質量平均粒子サイズ20nmのAgコア粒子にされるコーティングの厚さに対してAg/SiO₂複合粒子中の銀濃度をプロットしている。この例では、20nm銀粒子に1nmの粘着層を提

50

供するために必要な SiO_2 は 7 質量% 未満である。銀コア粒子の直径が大きくなるにつれて、同じコーティング層の厚さを得るために必要なシリカの量は少なくなる。

【0119】

図16は、生成物中の銀のXRD微結晶サイズに対する、最終微粒子生成物中の銀の充填量(質量%)の影響を示している。図16から、銀の質量%が増えるにつれて、最終生成物中のAgの結晶サイズが大きくなることが分かる。銀の充填量が80%未満の場合、結晶サイズは $< 10 \text{ nm}$ であり、銀充填量の増加により大きな影響は受けない。より多い充填量($> 80\%$)では、結晶サイズは銀充填量に大きく依存し、99%の銀充填量では約 25 nm にまで大きくなる。

【0120】

図17は、最終微粒子生成物のBET表面積に対する、最終微粒子生成物中の銀の充填量(質量%)の影響を示している。図17は、銀の質量%が5%から60%に増加する間に、最終生成物の比表面積がほんのわずかに変化することを示している。このような低いAg充填量では、最終生成物の特性は SiO_2 の特性によって決まり、したがって、BETにより測定される表面積が大きくなるより高いAg充填量、特に80%を超えるAg充填量では、最終生成物の特性は銀の特性によって決まり、その結果、BETにより測定される比表面積が大きく減少する。

10

【0121】

図18は、最終微粒子生成物中の銀アグリゲートのサイズに対する最終微粒子生成物中の銀の充填量(質量%)の影響を示しており、銀充填量が20質量%から98質量%に増加するとアグリゲートのサイズが約 150 nm から約 100 nm に微減することを示している。

20

【0122】

図19は、最終微粒子生成物の密度に対する最終微粒子生成物中の銀の充填量(質量%)の影響を示しており、銀充填量が増加すると密度も増大する傾向があることを示している。

【0123】

図20は、QELSで決定される最終微粒子生成物の平均粒子サイズに対する最終微粒子生成物中の銀の充填量(質量%)の影響を示しており、銀充填量が20質量%から98質量%に増加すると、平均粒子サイズが約 200 nm から約 120 nm に減少することを示している。

30

【0124】

粉末生成物をそれぞれ、容易にインクジェットに使用することができる水性インクに配合し、表1に示す反射性を有する印刷された機能物を作製した。

【0125】

【表 1】

表 1

| 実施例 | 前駆物質の組成 Ag 質量% / SiO ₂ 質量% | ナノ粒子中の SiO ₂ 体積% | 印刷された 機能物の反射性 |
|-----|--|--------------------------------|------------------|
| 1 | 5 | | 非反射性 |
| 2 | 15 | 96 | 非反射性 |
| 3 | 30 | 91 | 非反射性 |
| 4 | 60 | 75 | 非反射性 |
| 5 | 80 | 53 | |
| 6 | 90 | 33 | 一部反射性 |
| 7 | 95 | 20 | 反射性 |
| 8 | 98 | 8.5 | 反射性 |

10

【0126】

実施例 9

Ag : SiO₂ の質量比が 90 : 10、98 : 2、99 : 1、及び 99.5 : 0.5 の粒子を、上記実施例 1 ~ 8 と同じ手順で作製する。最初の 3 つの材料 (90 : 10、98 : 2、99 : 1) は容易に水に分散され、QEL による測定は、平均粒子サイズが約 100 nm であることを示している。しかし、99.5 : 0.5 の材料は容易には分散されず、QELS による測定は、100 nm 付近の粒子の集団に加えて 100 ミクロンを超える大きさの粒子が存在することを示している。これは、この方法で作製された一部の銀粒子に、凝集を防ぐ SiO₂ のコーティングがされていることを示唆している。しかし、その他の Ag 粒子の SiO₂ によるコーティングは不十分であり (又は全くされていない)、そのため、より大きなアグリゲート又は凝集体になり、分散されるとすぐに沈殿する。図 21 (a) 及び (b) は、99.5 : 0.5 の材料の TEM 像を示し、一部の粒子は非常に薄い SiO₂ 層でコーティングされているようであるが、一緒に融着しているものもある。

20

30

【0127】

実施例 10 (比較)

以下の実施例では、コーティングされた金属粒子を生成しない 2 つの金属 / 金属酸化物材料系を説明する。ネオデカン酸銀及びエチルヘキサン酸亜鉛前駆物質を異なる量でトルエン中で予め混合し、90 / 10 ~ 95 / 5 の間様々な Ag / ZnO 質量比の試験液を作製する。各溶液を、図 5 ~ 7 に示されていると同様なフレーム溶射装置に供給される 40 s l p m で流れる酸素分散ガスに、10 ml / 分の速度で拡散させる。装置の点火源は、2 s l p m で供給されるメタン及び 4 s l p m で供給される酸素を燃料とするパイロットフレームであり、バーナーの燃料は前駆物質 (ネオデカン酸銀及びエチルヘキサン酸 Zn) 及びトルエンキャリアにより供給される。更に、装置は 200 s l p m で供給される酸素シース及び 900 s l p m で供給される酸素急冷媒質を含む。ノズル先端部の直径は 0.5 mm である。

40

【0128】

得られる生成物をバグハウスフィルターに回収し、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型透過電子顕微鏡 (STEM)、準電光光散乱 (QELS) 及びその他の分析手段を用いて分析する。Ag / ZnO = 90 : 10 の生成物の TEM 分析の結果を図 22 に示す。SiO₂ と異なり、ZnO は Ag 粒子をカプセル化するコーティング / マトリックスを形成しないことが分かる。TEM 像から、Ag 粒子が、これらの粒子を隔てる ZnO コーティングを有さずに融着していることが示されている。その代わりに、ZnO は、より大きな個々の結晶粒子の形態で現われている。Ag / SiO₂ を分散させることができたのと同じ

50

手法を用いて Ag / ZnO 材料を水に分散させると、材料は容易には分散されず、 QELS で測定される粒子サイズは $3 \mu\text{m}$ 未満である。これらの Ag / ZnO 粒子は非常に素早く沈殿する。

【0129】

実施例 1 1

本実施例は、安価で利用が容易な前駆物質からの Ag / SiO_2 粒子の作製を記載する。硝酸 Ag 及びヘキサメチルジシロキサン (HMDS) を、エタノールとエチレングリコールの混合物中で予め混合し、 $95 : 5$ と $99 : 1$ と $98 / 2$ の間で様々な Ag / SiO_2 質量比の溶液を作製する。各溶液を、図 5 ~ 7 に示されているのと同様なフレーム溶射装置に供給される 40 s l p m で流れる酸素分散ガスに、 20 m l / 分 の速度で分散させる。装置の点火源は、 2 s l p m で供給されるメタン及び 4 s l p m で供給される酸素を燃料とするパイロットフレームであり、バーナーの燃料は前駆物質 (硝酸銀及び HMDS) 及びエタノール / エチレングリコールキャリアにより供給される。更に、装置は 200 s l p m で供給される酸素シース及び 900 s l p m で供給される酸素急冷媒質を含む。ノズル先端部の直径は 0.5 mm である。

10

【0130】

得られる生成物をバグハウスフィルターに回収し、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型透過電子顕微鏡 (STEM)、準電光散乱 (QELS) 及びその他の分析手段を用いて分析する。 TEM 分析の結果を図 2 3 に示す。前駆物質の硝酸銀から合成されて得られる Ag / SiO_2 生成物は、前駆物質としてネオデカン酸銀を用いて生成されるときと同様な単一の形態を示す。図 2 3 に示すように、硝酸塩から生成した Ag / SiO_2 は、 SiO_2 コーティングにカプセル化された小さな粒子 ($20 \sim 60 \text{ nm}$) からなる。 TEM 像から、硝酸塩前駆物質から生成した生成物の SiO_2 コーティングは、他の前駆物質から生成した生成物の SiO_2 コーティングよりも幾分均一性が低いことが示されている。しかし、 AgNO_3 前駆物質を用いて生成された $99 : 1$ 及び $90 : 10$ の $\text{Ag} : \text{SiO}_2$ は両方とも容易に水に分散され、 QELS による測定では平均サイズが 140 nm であることが示されている。この混合物は、一晚静置した後でもはっきりとした沈殿を生成することなく、よく分散されたままであった。

20

【0131】

実施例 1 2

インク 1 : Branson 社製の超音波ホーンを用いて水に銀 - シリカ粒子を 10 質量 % 分散させた。この分散液に、粉末質量に対して約 5 質量 % の PVP ($\text{MW} : 29000$) を添加した。 PVP を含んだ分散液を、超音波槽を用いて 5 分間混合した。この分散液にグリセロールを添加し、ボルテックスミキサーで約 1 分間混合し、インクを超音波槽中で 10 分間混合した。最終組成は、銀 - シリカ粒子が約 9.0 質量 %、 PVP が 0.5 質量 %、グリセロールが 9.9 質量 %、水が 80.6 質量 % であった。インクを、 $1.2 \mu\text{m}$ の極細ガラス繊維シリンジフィルターで濾過し、次いで $1.5 \mu\text{m}$ のナイロンシリンジフィルターで濾過した。

30

【0132】

実施例 1 3

インク 2 A、B : グリセロールの代わりに他の湿潤剤を使用して、1 と同様なインクを作製した。インク 2 A ではグリセロールの代わりに 2 - ピロリドンを使用した。最終組成は、銀 - シリカ粒子が約 9.9 質量 %、 PVP が 0.4 質量 %、2 - ピロリドンが 10.0 質量 %、脱イオン水が 79.7 質量 % であった。インク 2 B ではグリセロールの代わりに 1, 5 - ペンタンジオールを使用した。最終組成は、銀 - シリカ粒子が約 9.9 質量 %、 PVP が 0.4 質量 %、1, 5 - ペンタンジオールが 10.0 質量 %、脱イオン水が 79.7 質量 % であった。どちらのインクも、ボルテックスミキサー及び音波槽で処理し、 $0.7 \mu\text{m}$ のガラスシリンジフィルターで濾過した。

40

【0133】

実施例 1 4

50

特性を、およそ16～21日目及び43～44日目の時点で試験した。エージングは、Malvern社製のZetasizer機器を用いた準弾性光拡散による粒子サイズの比較、及びAccusizerによる大粒子の数の比較によって特性付けた。選択した主な湿潤剤は、グリセロール、エチレングリコール、及びポリエチレングリコール200(PEG200)であった。最良のエージング特性を有するインクは、ポリエチレングリコール200を湿潤剤とするインクであった。これらのインクは、目立ったエージングを全く示さず、PVPキャップを含む銀-シリカ分散液に匹敵し、一方、グリセロール及びエチレングリコールを含むインクは、44～45日目で粒子の成長が見られた。例外は、グリセロール、DLP-10及びアンモニアの組合せを使用したインクであった。DLP-10とより高いpHの組合せは、粒子の成長を遅らせるようである。

10

【0138】

実施例19

インク7：上記のエージング結果に基づき、PEG-200を湿潤剤として用いてインクを配合した。インクの表面張力を弱めるために、SURFYNOL(登録商標)440を使用した。水に銀-シリカ粒子を15.5質量%分散させた分散液を用いてインクを配合した。最終配合は、銀-シリカ粒子が約8.27質量%、PVP(MW:29000)が0.41質量%、SURFYNOL(登録商標)440が0.36質量%、PEG200が46.3質量%、脱イオン水が46.3質量%であった。インクの粘度は、Brookfield社製のHVDV II+粘度計を用いた25.0における測定で、8.4cPであった。インクの表面張力は、Krus社製のK100テンシオメーターを用いたウィルヘルミープレート法による測定で、室温で33.5mN/mであった。インク密度は、インク比重カップを用いた室温における測定で1.17g/mlであった。インクのpHは5.5であった。Malvern社製のZetasizerで測定したZ平均粒子サイズは133.8nmであった。0.56μmより大きなインク大粒子の数は0.1mL当たり 5.5×10^7 個であり、1.0μmより大きなものは0.1mL当たり 1.4×10^5 個であった。

20

【0139】

実施例20

インク8：更に濃縮された61.4質量%の分散液をベースに用いて、粒子サイズ分布がより小さく、大粒子の数がより少ない、7と同様のインクを作製した。Malvern社製のZetasizerで測定した分散液のZ平均粒子サイズは97.8nmであった。0.56μmよりも大きな分散液の大粒子の数は0.1mL当たり 7.9×10^6 個であり、1.0μmよりも大きなものは0.1mL当たり 1.8×10^4 個であった。最終的な配合は、銀-シリカ粒子が約8.53質量%、PVP(MW:29000)が0.43質量%、SURFYNOL(登録商標)440が0.36質量%、PEG200が46.36質量%、脱イオン水が44.32質量%であった。インクの粘度は、Brookfield社製のHVDV II+粘度計を用いた24.8における測定で、8.5cPであった。インクの表面張力は、Krus社製のK100テンシオメーターを用いたウィルヘルミープレート法による測定で、室温で33.95mN/mであった。インクの密度は、インク比重カップを用いた室温における測定で1.17g/mlであった。インクのpHは5.8であった。Malvern社製のZetasizerで測定したZ平均粒子サイズは100.1nmであった。0.56μmより大きなインク大粒子の数は0.1mL当たり 7.8×10^6 個であり、1.0μmより大きなものは0.1mL当たり 1.6×10^4 個であった。

30

40

【0140】

実施例21

インク9：インク8と同じ濃縮分散液をインクのベースとして用い、インク7及び8に代わるインクを作製した。最終的な配合は、銀-シリカ粒子が約7.18質量%、PVP(MW:29000)が0.36質量%、SURFYNOL(登録商標)440が0.10質量%、グリセロールが55.82質量%、脱イオン水が36.54質量%であった。

50

インクの粘度は、Brookfield社製のHVDV II+粘度計を用いた24.8における測定で、10.9cPであった。インクの表面張力は、Kruss社製のK100テンシオメーターを用いたウィルヘルミープレート法による測定で、室温で31.92mN/mであった。インクの密度は、インク比重カップを用いた室温における測定で1.24g/mlであった。インクのpHは3.95であった。Malvern社製のZetasizerで測定したZ平均粒子サイズは207.2nmであった。0.56μmより大きなインクの大粒子の数は0.1mL当たり 7.4×10^7 個であり、1.0μmより大きなものは0.1mL当たり 2.1×10^7 個であった。粒子サイズのデータは15日後に取られたデータであり、時間によるエージングを示している。

【0141】

10

実施例22

銀-シリカ粒子をヘキサメチルジシラザン(Dow 6079)で修飾し、有機溶媒への相溶性を与えた。次いでこの官能化粒子を、超音波槽にボトルを浸漬してメチルエチルケトン(MEK)に20質量%で分散させた。これにより、コンティニユアスインクジェット(CIJ)用配合物に使用可能な媒体の分散液を作製した。

【0142】

実施例23

ナノサイズ(5~500nm)のガラスフリット粒子を次の組成で調製した：

ガラスA：Bi₂O₃を55質量%；B₂O₃を23質量%；及びZnOを22質量%。これらの粒子の平均粒子サイズは120nmであり、フレイム溶射熱分解により作製した。ガラスAのTEM像を図24に示す。

20

ガラスB：Bi₂O₃を80質量%；B₂O₃を5質量%；ZnOを5質量%；SrOを5質量%；及びSiO₂を5質量%。これらの粒子の平均粒子サイズは110nmであり、フレイム溶射熱分解により作製した。銀-金属酸化物複合体は次のように調製した：

複合体A：Agを99質量%及びSiO₂を1質量%；

複合体B：Agを99質量%及びガラスAを1質量%；

複合体C：Agを99質量%及びガラスBを1質量%。

【0143】

複合体AのTEM像を図25に示す。複合体Bのナノ粒子のSEM像を図26に示す。

【0144】

30

実施例24

スクリーン印刷用の銀ペーストを次のよう調製した：

ペーストA：Ag-シリカを85質量%；ナノサイズ(5~500nm)ガラスフリット粒子を1質量%；重合体分散剤(例えばポリエーテルとポリカーボネートの共重合体)を0.05質量%；及び水/エチレングリコールを13.95質量%。水とエチレングリコールの比率は、50/50質量%とした。

ペーストB：Ag-ガラスA(又はB)を80質量%+重合体分散剤を4質量%；樹脂(例えばテルピネオールに溶かした20質量%のエチルセルロース溶液)を2質量%；及びペースト媒体を14質量%。ここで、ペースト媒体としてはジエチレングリコールモノメチルエーテルを使用した。

40

【0145】

ペーストの配合は、所望のペースト粘度により異なる。

【0146】

本発明を特定の実施形態を参照して記載及び説明してきたが、当業者には、本明細書に必ずしも説明されていない変更例にも本発明が適していることが理解されるであろう。そのために、本発明の真の範囲を決定するためには添付の特許請求の範囲のみが参照されるべきである。

【 図 1 】

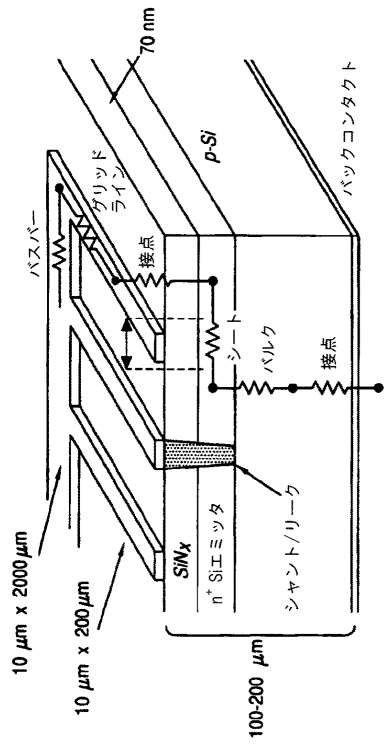


FIG. 1

【 図 2 】

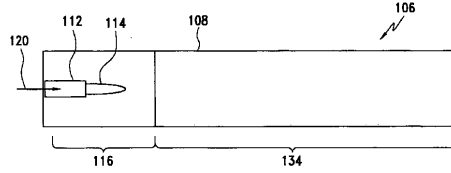


FIG. 2

【 図 3 】

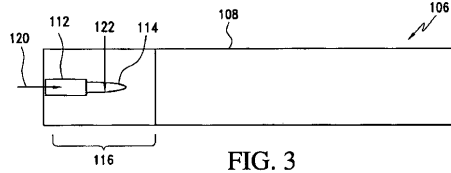


FIG. 3

【 図 4 】

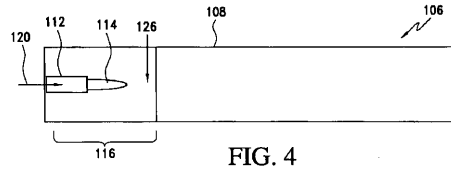


FIG. 4

【 図 5 】

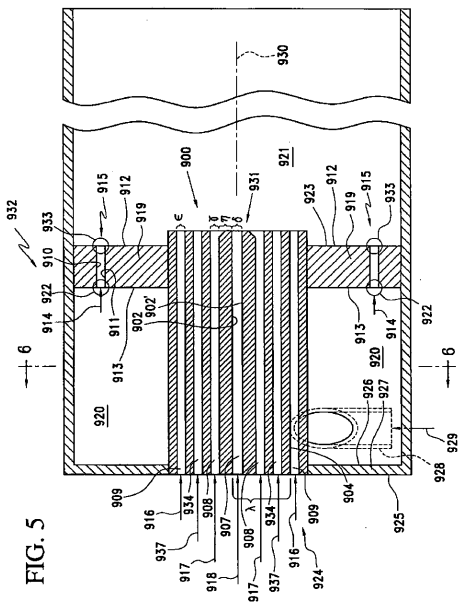


FIG. 5

【 図 6 】

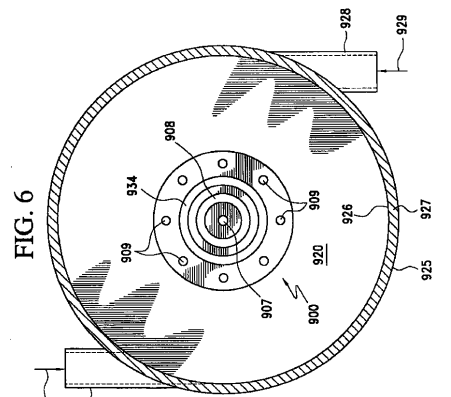


FIG. 6

【 図 7 】

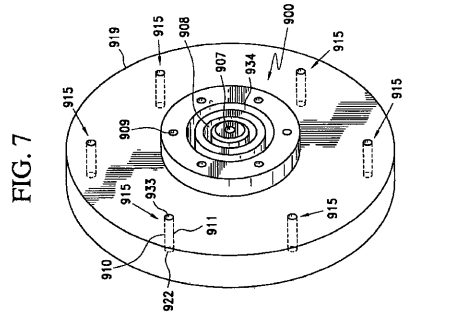


FIG. 7

【 図 8 (a) 】

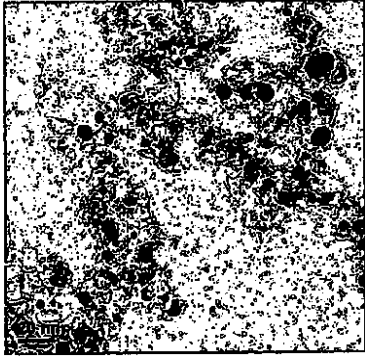


FIG. 8(a)

【 図 8 (b) 】

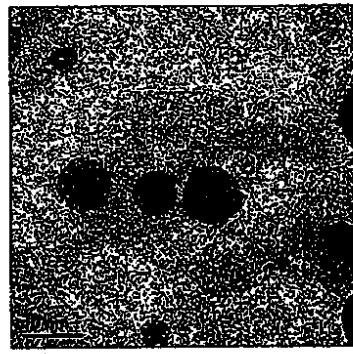


FIG. 8(b)

【 図 9 (a) 】

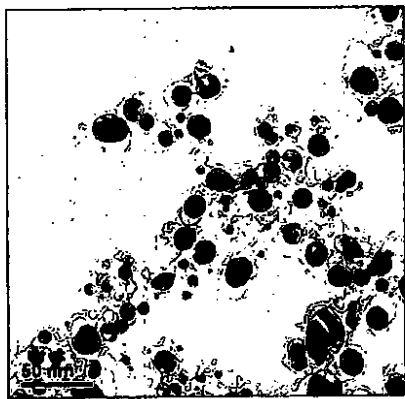


FIG. 9(a)

【 図 9 (b) 】

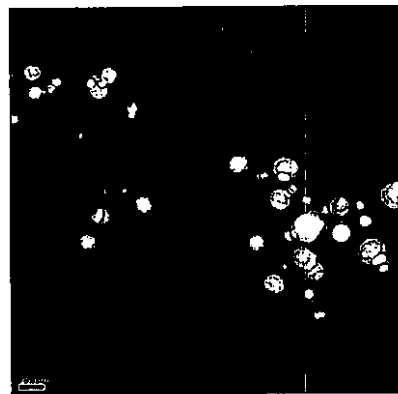


FIG. 9(b)

【 図 10 (a) 】

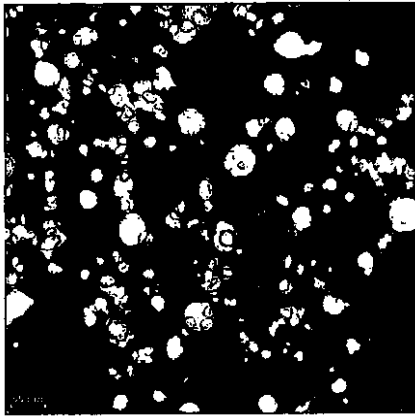


FIG. 10(a)

【 図 10 (b) 】

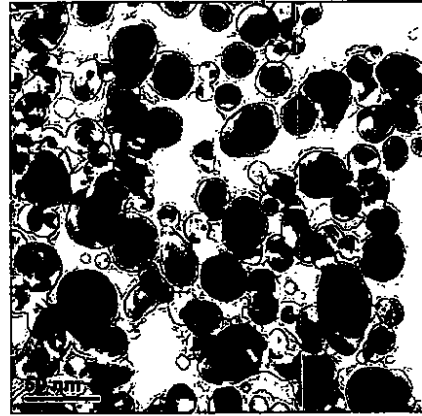


FIG. 10(b)

【 図 11 (a) 】



FIG. 11(a)

【 図 11 (b) 】

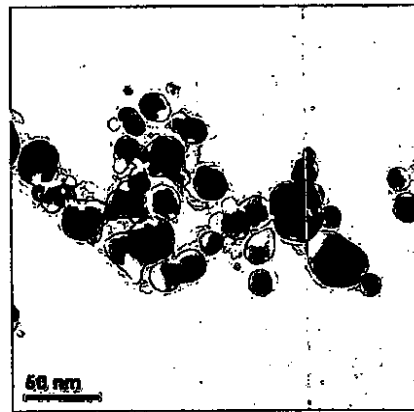


FIG. 11(b)

【 図 1 2 】

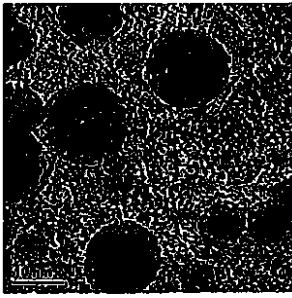


FIG. 12

【 図 1 3 】

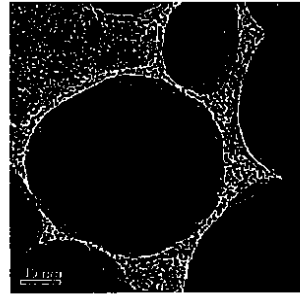


FIG. 13

【 図 1 4 】

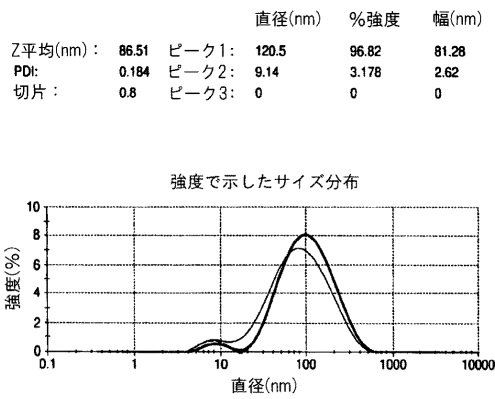


FIG. 14

— レコト 2415: Ag-SiO₂-水 - PAS437019A-427-58-1A
 - - - レコト 2416: Ag-SiO₂-水 - PAS437019A-427-58-1B
 — レコト 2417: Ag-SiO₂-水 - PAS437019A-427-58-1C

【 図 1 5 (a) 】

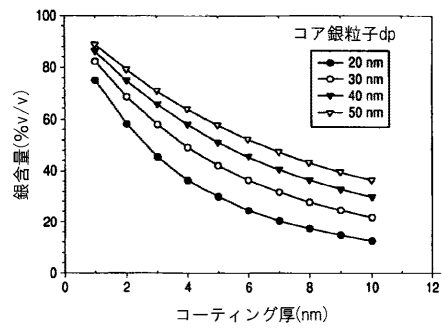


FIG. 15(a)

【 図 1 5 (b) 】

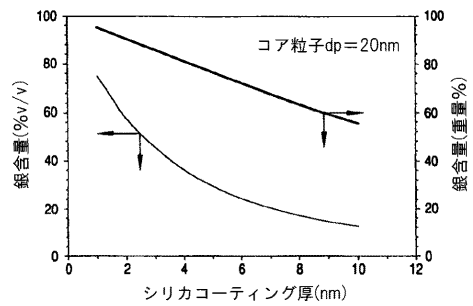


FIG. 15(b)

【 図 1 6 】

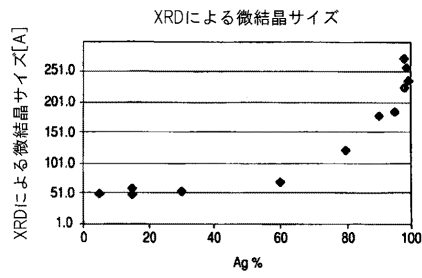


FIG. 16

【 図 1 8 】

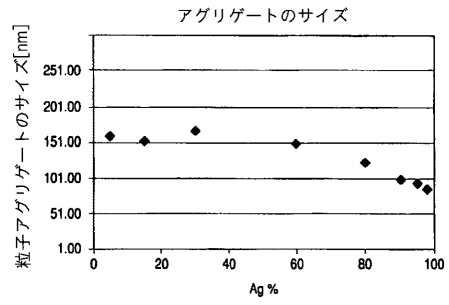


FIG. 18

【 図 1 7 】

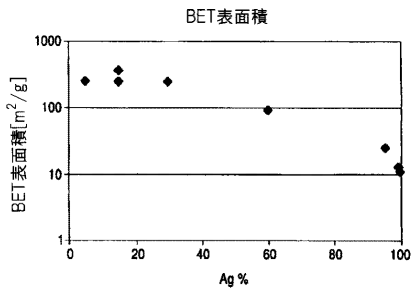


FIG. 17

【 図 1 9 】

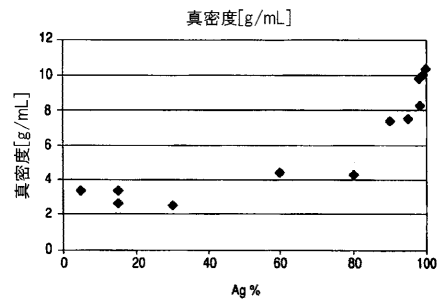


FIG. 19

【 図 2 0 】

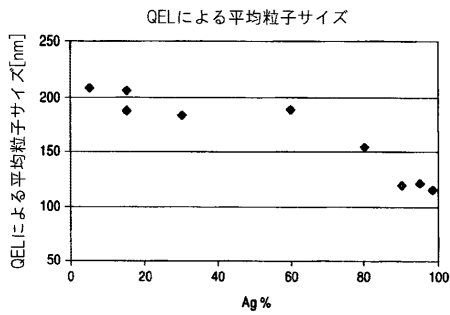


FIG. 20

【 図 2 1 (a) 】



FIG. 21(a)

【 図 2 1 (b) 】



FIG. 21(b)

【 図 2 2 】



FIG. 22

【 図 2 3 】

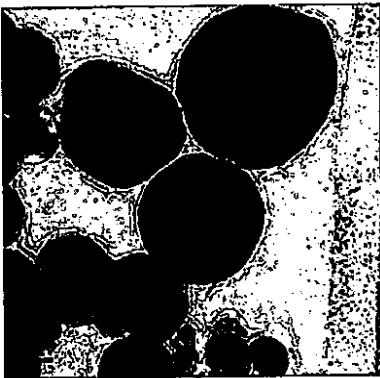


FIG. 23

【 図 2 4 】

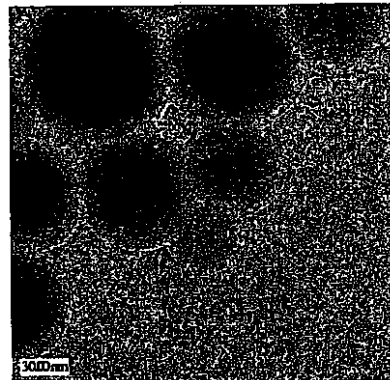


FIG. 24

【 図 2 5 】

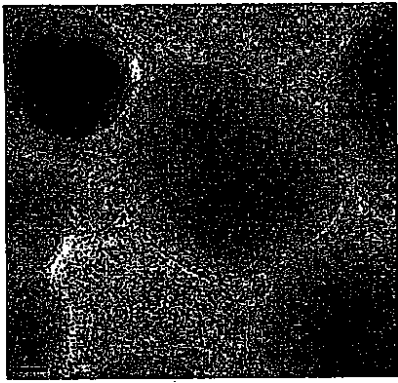


FIG. 25

【 図 2 6 】

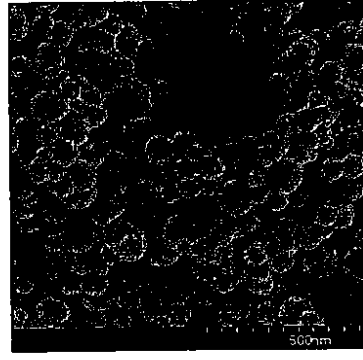


FIG. 26

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/071599

| | | |
|---|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01L31/0224 | | |
| 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) H01L | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | EP 1 244 168 A (FRANCOIS SUGNAUX [CH]) 25 September 2002 (2002-09-25) paragraphs [0021] - [0045], [0049] - [0051]; claims 1-18; figures 3a-4 | 1-8, 11-13, 18-36, 39-47, 53-62, 65-75 |
| A | EP 1 300 897 A (SUGNAUX FRANCOIS [CH]) 9 April 2003 (2003-04-09) the whole document | 1-78 |
| A | FR 2 862 429 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 20 May 2005 (2005-05-20) the whole document | 1-78 |
| | ----- -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> 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 | | *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 |
| *E* earlier document but published on or after the international filing date | | *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 |
| *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) | | *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. |
| *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | | *S* document member of the same patent family |
| *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 | Date of mailing of the international search report | |
| 26 October 2007 | 05/11/2007 | |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Boero, Mauro | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2007/071599

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>NORTON D P: "Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING R: REPORTS, ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE, CH, vol. 43, no. 5-6, 15 March 2004 (2004-03-15), pages 139-247, XP004490876 ISSN: 0927-796X the whole document</p> | 1-78 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/071599

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|-------------------------|------------------|
| EP 1244168 | A | 25-09-2002 | CA 2441125 A1 | 26-09-2002 |
| | | | CN 1520620 A | 11-08-2004 |
| | | | WO 02075826 A2 | 26-09-2002 |
| | | | EP 1374325 A2 | 02-01-2004 |
| | | | JP 2004533702 T | 04-11-2004 |
| | | | KR 20030093252 A | 06-12-2003 |
| | | | US 2004131934 A1 | 08-07-2004 |
| EP 1300897 | A | 09-04-2003 | NONE | |
| FR 2862429 | A | 20-05-2005 | AU 2004311249 A1 | 02-06-2005 |
| | | | CA 2546204 A1 | 02-06-2005 |
| | | | EP 1704607 A1 | 27-09-2006 |
| | | | WO 2005050752 A1 | 02-06-2005 |
| | | | JP 2007515783 T | 14-06-2007 |
| | | | US 2007066778 A1 | 22-03-2007 |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(74)代理人 100144417

弁理士 堂垣 泰雄

(72)発明者 コダス, トイボ ティー .

アメリカ合衆国, ニューメキシコ 87122, アルバカーキ, サン ラファエル アベニュー ノースイースト 11102

(72)発明者 オルジャカ, ミオドラッグ

アメリカ合衆国, ニューメキシコ 87111, アルバカーキ, インズブルック コート ノースイースト 6109

(72)発明者 ハンプデン - スミス, マーク ジェイ .

アメリカ合衆国, ニューメキシコ 87107, アルバカーキ, パドレ ロベルト ノースウエスト 5808

(72)発明者 フォトウ, ジョージ ピー .

アメリカ合衆国, ニューメキシコ 87120, アルバカーキ, カンバーランド ロード ノースウエスト 4809

(72)発明者 キム, ヒュンラク

アメリカ合衆国, ニューメキシコ 87111, アルバカーキ, パークツリー ノースイースト 6220

(72)発明者 コワルスキ, マーク エイチ .

アメリカ合衆国, ニューメキシコ 87122, アルバカーキ, ベントゥラ ストリート ノースイースト 9215

Fターム(参考) 5F051 AA02 CB27 DA03 FA10 FA13 FA14 FA15 FA24 GA04 HA03

5G307 GA06 GC02

5G323 AA03