(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월08일
(11) 등록번호 10-1316223
(24) 등록일자 2013년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 3/00 (2006.01) *B22F 3/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7019957
(22) 출원일자(국제) 2009년05월14일
심사청구일자 2011년08월26일
(85) 번역문제출일자 2011년08월26일
(65) 공개번호 10-2011-0120924
(43) 공개일자 2011년11월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/043992
(87) 국제공개번호 WO 2010/098780
국제공개일자 2010년09월02일
(30) 우선권주장
12/392,792 2009년02월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20070089984 A1
US3617358 A
전체 청구항 수 : 총 23 항

(73) 특허권자
클라이막스 엔지니어레드 메테리얼스, 엘엘씨
미국 아리조나 85004-2306 피닉스 원 노스 센트리얼 애비뉴
(72) 발명자
호네커, 데이브
미국 애리조나 85629 사후아리타 이스트 피마 마인 로드 800
미샤루크, 크리스토퍼
미국 애리조나 85629 사후아리타 이스트 피마 마인 로드 800
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
홍순우, 김해중

심사관 : 안영웅

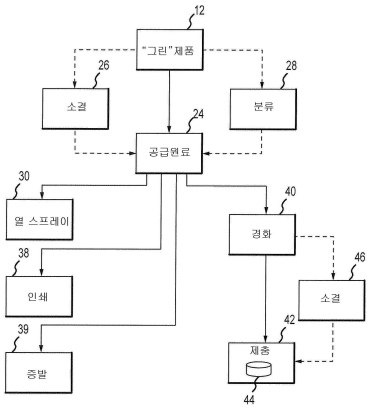
(54) 발명의 명칭 **나트륨/몰리브덴 분말 콤팩트와 이의 제작 방법**

(57) 요 약

일 실시예에 따라서 금속 제품을 생산하는 방법은,

나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급물을 제공하는 단계, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말을 형성하기에 충분한 압력하에서 압축하여 예비성형 제품을 형성하는 단계, 상기 예비성형 제품을 밀봉 컨테이너에 배치하는 단계, 상기 밀봉 컨테이너를 몰리브덴의 소결 온도보다 낮은 온도로 상승하는 단계, 그리고,상기 밀봉 컨테이너를 충분한 시간 동안 정압(isostatic pressure)을 받게 하여 제품의 밀도를 이론상의 밀도의 최소 약 90 %로 높이는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

콕스, 칼

미국 애리조나 85629 사후아리타 이스트 피마 마인 로드 800

콜, 제임스

미국 아이오아 52627 포트 매디슨 피.오.박스 2202598 하이웨이 61 사우스

특허청구의 범위

청구항 1

금속 제품을 생산하는 방법으로서,

나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급물을 제공하는 단계,

나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말을 형성하도록 압력하에서 압축하여 예비성형 제품을 형성하는 단계,

상기 예비성형 제품을 밀봉 컨테이너에 배치하는 단계,

상기 밀봉 컨테이너의 온도를 660℃ 내지 1250℃의 범위의 온도로 상승하는 단계, 그리고,

상기 밀봉 컨테이너를 정압(isostatic pressure)을 받게 하여 제품의 밀도를 이론상의 밀도의 최소 90 %로 높이는 단계를 포함하며,

상기 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말은 상기 복합 금속 분말의 개별 입자를 형성하도록 함께 융착된 나트륨과 몰리브덴 서브 입자의 실질적인 균질한 분산을 포함하며, 상기 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말은 적어도 85중량% 몰리브덴을 포함하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 밀봉 컨테이너의 온도를 상승하는 단계는 660℃ 내지 800℃의 범위의 온도로 상승하는 단계는 포함하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 밀봉 컨테이너의 온도를 상승하는 단계는 660℃ 까지의 온도로 상승하는 단계는 포함하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 밀봉 컨테이너를 정압을 받게 하는 단계는 102MPa 내지 205MPa의 범위의 정압을 받게 하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 밀봉 컨테이너를 정압을 받게 하는 단계는 205MPa의 범위까지의 정압을 받게 하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 밀봉 컨테이너를 정압을 받게 하는 단계는 4시간 내지 8시간의 범위의 시간 동안 이루어지는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 밀봉 컨테이너를 정압을 받게 하는 단계는 4시간 동안 이루어지는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 압축하는 단계는 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말을 67MPa 내지 1,103MPa 범위의 균일한 축선 압력을 받게 하여 예비성형 제품을 형성 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 압축하는 단계는 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말을 138MPa 내지 414MPa 범위의 균일한 축선 압력을 받게 하여 예비성형 제품을 형성 단계를 포함하는 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 밀봉 컨테이너를 정압을 받게 하기전 상기 밀봉 컨테이너를 가열하면서 비워지게 함으로써 예비성형 제품을 탈가스하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 탈가스하는 단계는 750밀리토르의 압력까지 상기 밀봉 컨테이너를 비워지게 하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 12

제 10항에 있어서, 상기 탈가스하는 단계는 상기 밀봉 컨테이너를 몰리브덴의 산화 온도 아래의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제 10항에 있어서, 상기 탈가스하는 단계는 상기 밀봉 컨테이너를 100℃ 내지 400℃의 온도로 가열하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제 10항에 있어서, 상기 탈가스하는 단계는 상기 밀봉 컨테이너를 250℃ 까지 2시간 동안 가열하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 밀봉 컨테이너를 정압을 받게 하는 단계는 상기 밀봉 컨테이너를 정압(isostatic pressure)을 받게 하여 제품의 밀도를 이론상의 밀도의 최소 97 %로 증가하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 16

제 1항에 있어서, 상기 예비성형 제품을 밀봉 컨테이너에 배치하기 전에, 상기 예비성형 제품을 100℃ 내지 200℃의 범위의 온도로 가열함으로써 상기 예비성형 제품을 건조하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 예비성형 제품을 건조하는 단계는 상기 예비성형 제품을 110℃온도로, 16시간 동안 가열하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 18

제 1항에 있어서, 압축하기 전에, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급물을 100℃ 내지 200℃의 범위의 온도로 가열함으로써 상기 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급물을 건조하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급물을 건조하는 단계는 상기 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급물을 110℃의 온도로, 2시간 내지 24시간의 범위 동안 가열하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 20

제 1항에 있어서, 상기 밀봉 컨테이너의 온도를 660℃ 내지 1250℃의 범위의 온도로 상승하는 단계는 밀봉 컨테이너의 온도를 스폿 온도 아래의 온도까지 상승하는 단계를 포함하며, 상기 스폿 온도는 상기 금속 제품이 산소와 탄소의 상승 레벨을 가지는 국부적인 불균일성을 포함하게 되는 온도보다 높은, 방법.

청구항 21

금속 제품을 생산하는 방법으로서,

나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급물을 제공하는 단계,

나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말을 형성하도록 압력하에서 압축하여 예비성형 제품을 형성하는 단계,

상기 예비성형 제품을 밀봉 컨테이너에 배치하는 단계,

상기 밀봉 컨테이너의 온도를 스폿 온도보다 낮은 온도로 상승하는 단계, 그리고,

상기 밀봉 컨테이너를 정압(isostatic pressure)을 받게 하여 제품의 밀도를 이론상의 밀도의 최소 90 %로 높이는 단계를 포함하며,

상기 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말은 상기 복합 금속 분말의 개별 입자를 형성하도록 함께 융착되는 나트륨과 몰리브덴 서브 입자의 실질적인 균질한 분산을 포함하며, 상기 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말은 적어도 85 중량% 몰리브덴을 포함하며,

상기 스폿 온도는 상기 금속 제품이 산소와 탄소의 높은 레벨을 가지는 국부적인 이물질을 포함하게 되는 온도보다 높은 방법.

청구항 22

제 21항에 있어서, 상기 스폿 온도는 1250℃ 이하인 방법.

청구항 23

제 22항에 있어서, 상기 스폿 온도는 660℃ 이상인 방법.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 금속 분말 조성물 그리고 특히 나트륨/몰리브덴 분말 콤팩트와 나트륨/몰리브덴 분말 콤팩트를 만들기 위한 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 몰리브덴 코팅은 이 기술분야에 잘 알려져 있으며, 폭넓은 다양한 응용 분야내에 다양한 프로세스에 의해 적용될 수 있다. 몰리브덴 코팅에 대한 하나의 응용 분야는 태양광 전지의 생산에 있다. 좀 더 구체적으로, 고효율 다결정 박막 태양광 전지의 한 종류는 $CuInGaSe_2$를 포함하는 흡수층을 포함한다. 이러한 태양광 전지는 일반적으로 흡수층을 포함하는 요소 뒤에 "CIGS" 태양광 전지라고 한다. 일반 구성에서, $CuInGaSe_2$ 흡수체 레이어는 몰리브덴 필름이 증착된 소다-라임 유리 기판에 형성되거나 "성장"된다. 흥미롭게도, 몰리브덴 필름을 통해 소다-라임 유리 기판에서 나트륨의 소량의 확산이 전지의 효율성을 높이는 작용을 하는 것으로 발견되었다. 참고, 예를 들어, K. Ramanathan 외, Photovolt. Res. Appl. 11 (2003), 225; Johe H. Scofield 외, 24 IEEE의 태양광의 전문가 회의의 PROC., IEEE, 뉴욕, 1995, 164-167. 이러한 효율성 향상이 CIGS 전지가 소다-라임 유리 기판에 증착되는, 구조에서 자동으로 실현되지만, 기판의 다른 유형이 사용되는 경우에는 효율 향상을 실현하기가 상당히 어려운 것으로 입증되었다.

[0003] 예를 들어, 전지를 보다 가볍게 만들고 다양한 형상에 쉽게 맞추어지도록 가요성 기판에 CIGS 전지를 형성하는 것에 상당한 관심이 있다. 이러한 전지가 있었고 그리고 사용되고 있지만, 관련 가요성 기판은 나트륨을 포함하지 않는다. 따라서, 이러한 기판상에 제조된 CIGS 전지의 성능은 나트륨으로 몰리브덴층을 도핑하여 향상시킬 수 있다. 참고, 예를 들어, Jae H Yun 외., 얇은 고체 필름, 515, 2007, 5876-5879.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0004] 일 실시예에 따라 금속 제품을 생산하는 방법은:

[0005] 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급물을 제공하는 단계, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말을 형성하기에 충분한 압력하에서 압축하여 예비성형 제품을 형성하는 단계, 상기 예비성형 제품을 밀봉 컨테이너에 배치하는 단계, 상기 밀봉 컨테이너를 몰리브덴의 소결 온도보다 낮은 온도로 상승하는 단계, 그리고 상기 밀봉 컨테이너를 충분한 시간 동안 정압(isostatic pressure)을 받게 하여 제품의 밀도를 이론상의 밀도의 최소 약 90 %로 높이는 단계를 포함한다. 본 발명에 따라서 제작된 금속 제품을 개시한다.

[0006] 금속 제품을 생산하는 다른 방법은:

[0007] 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급물을 제공하는 단계, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말을 형성하기에 충분한 압력하에서 압축하여 예비성형 제품을 형성하는 단계, 상기 예비성형 제품을 밀봉 컨테이너에 배치하는 단계, 상기 밀봉 컨테이너를 몰리브덴의 융점보다 낮은 온도로 상승하는 단계, 그리고 상기 밀봉 컨테이너를 충분한 시간 동안 정압(isostatic pressure)을 받게 하여 제품의 밀도를 이론상의 밀도의 최소 약 97 %로 높이는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0008] 본 발명의 설명적이고 현재 양호일 실시예는 첨부 도면에 도시되어 있다.

도 1은 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말을 생산하기 위해 활용할 수 있는 기본적인 프로세스 단계 중 일 실시예의 나타내는 블록도이다;

도 2는 복합 금속 분말의 혼합물을 처리하기 위한 방법을 도시한 프로세스 플로우 차트이다;

도 3은 나트륨/몰리브덴 금속 층을 가진 태양광 전지의 정면의 확대 횡단면도이다;

도 4는 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말 혼합물의 스캐닝 전자 현미경 이미지이다;

도 5A는 도 4의 이미지에서 나트륨의 분산을 보여주는 에너지 분산 X-선 분광법에 의해 만들어진 스펙트럼 지도이다;

도 5B는 도 4의 이미지에서 몰리브덴의 분산을 보여주는 에너지 분산 X-선 분광법에 의해 만들어진 스펙트럼 지도이다;

도 6은 펄스 연소 스프레이 건조 장치의 일 실시예의 사시도이다;

도 7은 여기에 설명한 교시에 따라 생산되는 예시적인 복합 금속 분말의 스크린 분획 분포(screen fraction distribution)를 보여주는 플롯이다;

도 8A은 컨테이너 및 예비성형 금속 제품의 확대 사시도이다;

도 8B는 예비성형 금속 제품을 포함하는 밀봉된 컨테이너의 사시도이다;

도 9는 여기에 포함된 다수의 이물질(imhomogeneiaties)를 보여주는 실행 1의 프로세스에 따라서 생산된 금속 제품의 도식적 도면이다; 그리고,

도 10은 실행 2의 프로세스에 따라 생산된 금속 제품의 도시적 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 도 1에 도시되어 있고 간단하게 설명한, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)을 생산하기 위한 프로세스 또는 방법(10)은 예를 들어, 몰리브덴산 나트륨(Na_2MoO_4) 분말과 같은 나트륨 화합물(16)의 공급물과 몰리브덴 금속 분말(14)의 공급물을 포함할 수 있다. 몰리브덴 금속 분말(14)과 몰리브덴산 나트륨 분말(16)은 물과 같은 액체(18)로 결합되어 슬러리(20)를 형성한다. 슬러리(20)는 그 다음에 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)을 생산하기 위해, 예를 들어 펄스 연소 스프레이 건조기(22)에 의해 스프레이 건조될 수 있다.

[0010] 주로 도 2를 지금 참조하면, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)은 다양한 프로세스와 적용분야를 위해서 공급 원료(24,feedstock)로서, 회수된 상태로 또는 "그린" 형태로 사용될 수 있으며, 이들 중 많은 것이 여기에 도시되고 설명되어 있으며, 다른 것들은 여기에 제공된 교시와 유사하다는 것을 당업자는 충분히 이해할 것이다. 변경적으로, "그린" 복합 금속 분말(12)은 공급 원료(24)로서 사용되기 전에, 소결(26), 분류(28), 또는 이들의 조합에 의해 추가로 처리될 수 있다. 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급 원료(24)(예, "그린" 형태이거나 가공된 형태이든지)는 도 3에 잘 도시한 바와 같이, 기판(34)상에 나트륨/몰리브덴 필름(32)을 증착하기 위해 열 스프레이 증착 프로세스(30)에 사용될 수 있다. 이러한 나트륨/몰리브덴 필름(32)은 다양한 분야에서 활용하는데 사용할 수 있다. 예를 들어, 아래에서 더 자세히 설명될 바와 같이, 나트륨/몰리브덴 필름(32)은 태양광 전지(36)의 일부를 포함할 수 있으며, 태양광 전지(36)의 효율성을 향상시키기 위해 사용할 수 있다. 다른 증착 프로세스에서, 복합 금속 분말(12)은 또한 기판(34)상의 나트륨/몰리브덴 필름 또는 코팅(32 ')을 형성하는데 또한 인쇄 프로세스(38)에 공급 원료(24)로 사용될 수 있다.

[0011] 또 다른 실시예에서, "그린" 형태이거나 가공된 형태이든지, 다시 복합 금속 분말의 공급 원료(24)는 스퍼터 타겟(44)와 같은, 금속 제품(42)을 생산하기 위해, 단계(40)에서 아직도 "그린" 형태 중 하나 또는 가공 형태로 다시 복합 금속 분말의 공급 원료(24)는 경화될 수 있다. 금속 제품(42)은 경화 단계(40)에서 바로 나온 "그 대로" 사용될 수 있다. 경화된 제품은 금속 제품(42)가 소결된 금속 제품을 포함하게 되는 경우에, 소결(46)에 의해, 예를 들어, 추가로 처리될 수 있다. 금속 제품(42)이 스퍼터 타겟(44)(예, 소결된 형태이든지 소결되지 않은 형태이든지)을 포함하는 경우에, 스퍼터 타겟(44)은 기판(34)에 나트륨/몰리브덴 필름(32)을 증착하기 위해 스퍼터 증착 장치(도시되지 않음)내에 사용될 수 있다(도 3을 참조).

[0012] 도 4, 5A 및 5B를 주로 참조하면, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)은 자체가 작은 입자의 덩어리인 복수의 전체적으로 구형상 입자를 포함한다. 따라서, 복합 금속 분말(12)은 변경예로서 "BB"로 형성된 "축구공"으로서 특징될 수 있다. 또한, 그리고 도 5A 및 5B에 의해 입증된 바와 같이, 나트륨은 몰리브덴 내에 많이 흩어져 있다. 즉 본 발명의 나트륨/몰리브덴 복합 분말은 나트륨 금속 분말과 몰리브덴 금속 분말의 단순한 조합이 아니라, 오히려 나트륨과, 함께 융합 또는 덩어리된 몰리브덴 서브 입자의 실질적으로 균질 분산 또는 복합 혼합물을 포함한다. 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말은 또한 고 밀도이고 양호한 유동 특성을 가진다. 여기서 보다 상세히 논의될 바와 같이, 여기에 제시된 교시에 따라서 생산된 예시적인 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)은 약 2g/cc 내지 약 3 g/cc의 범위의 스콧 밀도(Scott densities)를 가질 수 있다. 홀 유동성(Hall)은 여기에서 설명하는 다양한 예 조성물에 대해서 약 35s/50g 이하로부터 약 30s/50g 만큼 낮은 범위이다.

[0013] 본 발명의 중요한 장점은 기존의 방법으로 달성하기 어렵거나 불가능한 몰리브덴과 나트륨의 조합을 제공한다는 것입니다. 따라서, 본 발명은 나트륨/몰리브덴 분말내에 그리고 잉곳 야금 프로세스를 사용하여 달성하기 어렵거나 불가능한 분말에서 생산된 금속 제품내에 나트륨의 상당히 높은 농도를 얻기 위한 수단을 제공한다. 또한, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말이 분말 재료를 포함하더라도, 나트륨과 몰리브덴 입자의 단순한 혼합물은 아니다. 대신에, 나트륨과 몰리브덴 서브 입자는 실제로 함께 융합되므로, 분말된 금속 제품의 개별적인 입자는 나트륨과 몰리브덴을 모두를 포함한다. 따라서, 본 발명에 따라 나트륨/몰리브덴 복합 분말을 포함하는 분말 원료 공급(24)은 나트륨 입자와 몰리브덴 입자로 (예, 비중 차이로 인해)분리되지 않는다. 또한, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말로 생산된 코팅 또는 필름은 CIGS 태양광 전지의 효율성을 높이기 위해 나트륨의 상당히 높은 량을 가질 것이다. 박막의 화학 성분은 이러한 증착 프로세스가 별도의 몰리브덴과 나트륨의 동시증착(codeposition) 또는 스퍼터 타겟을 함유하는 별도의 몰리브덴과 나트륨의 동시증착에 의존하지 않기 때문에 나트륨/몰리브덴 금속 분말의 조성과 유사하다. 이들 각각은 다른 증착 속도를 가진다.

[0014] 복합 금속 분말을 제공할 수 있는 능력과 관련된 장점 외에, 나트륨이 몰리브덴에 걸쳐서 많이 균일하게 분산되는 경우에, 여기에 개시된 합성 금속 분말은 고 밀도와 유동성의 특징을 가지며, 따라서 복합 금속 분말이 이 기술분야에 지금 알려져 있거나 미래에 개발될 수 있는 분말 야금 프로세스에 널리 다양하게 활용하는데 사용될 수 있게 한다. 예를 들어, 몰리브덴산 나트륨 복합 금속 분말은 쉽게 열 스프레이 증착 장치 및 다양한 기판에 나트륨/몰리브덴 필름이나 코팅을 증착하는 관련 프로세스에 널리 다양하게 사용할 수 있다. 분말은 또한 열간 및 냉간 등압 성형 프로세스 뿐만 아니라 프레싱 및 소결 프로세스와 같은, 경화 프로세스에 널리 다양하게 쉽게 사용될 수 있다. 고 유동성은 여기에 개시된 분말이 쉽게 금형 캐비티를 채우도록 하는 반면, 고밀도는 연속 소결 동안 발생할 수 있는 수축을 최소한다. 소결은 압축물의 산소 함량을 추가로 줄이기 위해 불활성 분위기 또는 수소내에서 가열하여 수행될 수 있다.

[0015] 또 다른 실시예에서, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말은 스퍼터 타겟을 형성하는데 사용될 수 있으며, 그리고, 연속 스퍼터 증착 프로세스에 사용될 수 있어서 나트륨/몰리브덴 필름과 코팅을 형성할 수 있다. 일 실시예에서, 이러한 나트륨/몰리브덴 필름은 태양광 전지의 에너지 변환 효율을 향상하는데 사용될 수 있다.

[0016] 간략하게 설명된, 본 발명의 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12), 이를 생산하는 방법, 이들이 어떻게 기판상에 나트륨/몰리브덴 코팅이나 필름을 생산하는데 사용될 수 있는지, 합성 분말의 다양한 실시예 뿐만 아니라 복합 분말을 생산하고 사용하기 위한 방법을 이제 자세히 설명하겠다.

[0017] 지금 다시 도 1를 참조하면, 나트륨/몰리브덴 복합 분말(12)을 생산하기 위한 방법(10)은 몰리브덴 금속 분말(14)의 공급물과 나트륨 화합물(16)의 공급물을 포함할 수 있다. 몰리브덴 금속 분말(14)은 약 0.1㎛ 내지 약 15㎛의 범위의 입자 크기를 가지고 몰리브덴 금속 분말을 포함하며, 다른 사이즈를 가진 몰리브덴 금속 분말도 사용될 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합 몰리브덴 금속 분말은 Climax Molybdenum, a Freeport-McMoRan Company로부터 그리고 Climax Molybdenum Company, a Freeport-McMoRan Company, Ft. Madison Operations, Ft. Madison, Iowa (US)로부터 상업적으로 이용가능하다. 변경적으로, 다른 소스로부터의 몰리브덴 금속 분말도 마찬가지로 사용할 수 있다.

[0018] 나트륨 화합물(16)은 무수 형태(즉, Na_9MoO_4) 이든지 또는 이수화물 (즉, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_9O$)내의 몰리브덴산 나트륨을 포함할 수 있지만, 원소 나트륨에 제한되지 않고, Na_2O와 Na(OH)를 포함하는 나트륨 함유 물질을 포함할 수 있다. 몰리브덴산 나트륨은 분말 형태로 일반적으로 사용할 수 있으며 넓은 범위의 크기를 포함할 수 있다. 몰리브덴산 나트륨 분말(16)의 입자 크기는 물이 액체(18)로 사용되는 경우의 실시예에서 몰리브덴산 나트륨이 물에 용해되기 때문에 특히 중요하지 않다. 본 발명에 사용하기에 적합한 몰리브덴산 나트륨의 분말은 Climax Molybdenum Company, a Freeport-McMoRan Company, Ft. Madison Operations, of Ft. Madison, Iowa (US)로부터 상업적으로 이용할 수 있다. 변경적으로, 몰리브덴산 나트륨은 다른 소스로부터 얻을 수 있다.

[0019] 몰리브덴 금속 분말(14)과 몰리브덴산 나트륨(16)은 액체(18)로 혼합될 수 있어 슬러리(20)를 형성한다. 일반적으로 말하면, 액체(18)는 탈이온수를 포함할 수 있지만, 알콜, 휘발성 액체, 유기 액체, 그리고 그들의 다양한 혼합물과 같은 다른 액체도 사용할 수 있다. 이는 여기에 제공된 교시에 익숙해진 당업자에게는 명백한 사실이 될 것이다. 따라서, 본 발명은 여기 설명되어 있는 특정 액체(18)로 제한된 것으로 간주되어서는 안된다. 액체(18)외에, 바인더(48)가 마찬가지로 사용될 수 있지만, 바인더(48)의 추가는 필요한 것이 아니다. 본 발명에 사용하기에 적합한 바인더(48)는 Carbowax의 폴리비닐 알코올(PVA)과 이의 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 바인더(48)는 몰리브덴 금속 분말(14)과 몰리브덴산 나트륨 (16)를 추가하기 전에 액체(18)와 혼합될 수 있다. 변경적으로, 바인더(48)는 몰리브덴 금속(14)과 몰리브덴산 나트륨(16)이 액체(18)와 결합한 후에 바

로 슬러리(20)에 추가할 수 있다.

[0020] 슬러리(20)는 약 15 중량% 내지 약 25 중량% 액체(예를 들어, 액체(18) 홀로 이든 또는 바인더(48)과 결합된 액체(18))를 포함하며, 그 나머지는 몰리브덴 금속 분말(14)과 나트륨 화합물(16)을 포함한다. 나트륨 화합물(16)(예 : 몰리브덴산 나트륨)은 "유지(retained)"나트륨의 원하는 량을 가진 복합 금속 분말(12) 및/또는 최종 제품을 제공하기에 적절한 량으로 추가될 수 있다. 유지 나트륨의 양이 넓은 범위의 요소에 따라 달라질 수 있기 때문에, 본 발명은 어느 특정 량의 나트륨 화합물(16)을 제공하는 것으로 제한되지 않는다. 슬러리(20)에 제공되어지는 나트륨 화합물(16)의 량에 영향을 미칠 수 있는 요소들은 이에 제한되지는 않지만, 생산되어야하는 특정 제품, 사용할 수 있는 특정 "하류" 프로세스를 포함하며, 이들은 예를 들어 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)의 소결 여부 및 유지 나트륨의 원하는 량이 공급 원료 (예, 24)내에 또는 증착 필름이나 코팅(예, 32, 32', 32 ")내에 있는지 여부를 포함한다. 그러나, 예에 의해서, 몰리브덴 금속(14)과 몰리브덴산 나트륨(16)의 혼합물은 약 1 중량% 내지 약 15 중량%의 몰리브덴산 나트륨(16)을 포함할 수 있다. 전반적으로, 그 다음, 슬러리(20)는 약 0 중량%(예, 바인더 없슴) 내지 약 2 중량%의 바인더(48)를 포함할 수 있다. 슬러리(20)의 나머지는 몰리브덴 금속 분말(14)(예, 약 58 중량% 내지 약 84 중량% 범위의 량) 및 몰리브덴산 나트륨(16)(예 : 약 1 중량% 내지 약 15중량% 범위의 량)을 포함할 수 있다.

[0021] 슬러리(20)는 그리고 나서 기술분야에 지금 알려져 있거나 미래에 개발될 수 있는 넓은 범위의 임의의 프로세스에 의해, 복합 금속 분말 제품(12)을 생산하기 위해 스프레이 건조될 수 있으며, 이는 여기에 제공된 교시에 익숙해진 당업자에게는 명백한 사실이 될 것이다. 따라서 본 발명은 특정 건조 프로세스에 제한되는 것으로 간주되지 않는다. 그러나, 예에 의해서, 일 실시예에서, 슬러리(20)는 펄스 연소 스프레이 건조기(22)에 의해 스프레이 건조된다. 좀 더 구체적으로, 펄스 연소 스프레이 건조기(22)는 여기서 특별히 참조로 통합되어진, " 금속 분말과 이의 생산 방법"의 타이틀을 가진, Larink, 주니어의 미국 특허 번호 제7,470,307호에 알려지고 설명된 형태일 수 있다.

[0022] 도 1과 도 6을 참조하면, 슬러리(20)는 펄스 연소 스프레이 건조기(22)로 공급될 수 있으며, 이 때에 슬러리(20)는 음속 또는 음속 가까운 속도로 펄스되는 고온 가스 (또는 가스)(50)의 스트림과 충돌한다. 고온 가스(50)의 소닉 펄스는 슬러리(20)에 접촉하고 대부분 모든 물을 끌어내고 복합 금속 분말 제품(12)을 형성한다. 고온 가스(50)의 펄스하는 스트림의 온도는 약 300℃ 내지 약 800℃, 바람직하게 약 465℃ 내지 약 537℃, 그리고 보다 바람직하게는 약 500℃의 범위일 수 있다. 일반적으로 말하면, 고온 가스(50)의 펄스 스트림의 온도는 슬러리 성분의 융점 아래지만, 요소 나트륨의 융점 이하는 아니다. 그러나, 슬러리(20)는 대개 슬러리(20)에 열의 상당한 량을 전송하기에 충분히 오랫동안 고온 가스(50)와 접촉하지 않으며, 이는 나트륨 금속의 낮은 융점에 의해서 중요하다. 예를 들어, 전형적인 실시예에서, 슬러리(20)가 일반적으로 고온 가스(50)의 펄스 스트림과 접촉하는 동안, 약 93℃ 내지 약 121℃의 범위의 온도로 가열되는 것으로 추정된다.

[0023] 위에서 언급한 바와 같이, 고온 가스(50)의 펄스 스트림은 이 기술 분야에 잘 알려진 쉽게 상업적으로 이용할 수 있는 형태의 펄스 연소 시스템(22)에 의해 생산될 수 있다. 예를 들면, 일 실시예에서, 펄스 연소 시스템(22)은 미국 특허 번호 제7,470,307호에 설명되어있는 형식의 펄스 연소 시스템을 포함할 수 있다. 지금 도 6을 참조하면, 연소 공기(51)은 입구(52)를 통해서 저압의 펄스 연소 시스템(22)의 외부 셀(54)로 공급(펌프)될 수 있으며, 이때에 공기는 단방향 공기 밸브(56)를 통해서 흐른다. 그리고 나서 공기는 연료 밸브 또는 포트(60)를 통해 연료를 추가하는 튜닝된 연소실(58)로 들어간다. 그리고 나서 연료 공기 혼합물은 다양한 압력, 예를 들어, 연소 팬 압력 이상의 약 15,000 Pa(약 2.2 psi) 내지 약 20,000 Pa(약 3 psi)의 범위에서, 가압될 수 있는 고온 연소 가스(64)의 펄스 스트림을 생성하는, 파일럿(62)에 의해 점화된다. 고온 연소 가스(64)의 펄스 스트림은 스프레이(68)를 향해 테일파이프(66) 아래로 몰린다. 스프레이(68) 바로 위에서, 급냉 공기(70)는 입구(72)를 통해서 공급되어 소망의 온도를 가지는 고온 가스(50)의 펄스 스트림을 얻기 위해서 고온 연소 가스(64)와 혼합될 수 있다. 슬러리(20)는 스프레이(68)를 통해서 고온 가스(50)의 펄스 스트림으로 도입된다. 그리고 나서, 스프레이된 슬러리(20)는 원추형 출구(74)내에 분산되고 그런 후 종래에 톨-형태 건조 챔버(tall-form drying chamber)(도시 생략)으로 들어간다. 더 하류에는, 복합 금속 분말 제품(12)은 사이클론 및/또는 백하우스(baghouses)(도시되지 않음)와 같은 표준 컬렉션 장비를 사용하여 복구할 수 있다.

[0024] 펄스 동작에서, 공기 밸브(56)는 개방 및 폐쇄를 순환(사이클)되어 교대로 공기를 연소실(58)로 보내고 그리고 연소를 위해 폐쇄시킨다. 이런 이러한 사이클링에서 공기 밸브(56)는 이전 연소 에피소드 직후에 후속 펄스를 위해 재개방될 수 있다. 재개방은 그 다음에 후속 공기 충전(예, 연소 공기(51)이 이루어지도록 한다. 연료 밸브(60)는 다시 연료를 재승인하고 혼합물은 위에서 설명한 바와 같이, 연소실(58)내에서 자동-점화한다. 펄스 방식으로의 공기 밸브(56)의 개폐와 연소실(58)내의 연료의 연소는 다양한 주파수, 예를 들어 약 80Hz 내지 약

110Hz에서 조절할 수 있으며, 다른 주파수도 역시 사용될 수 있다.

[0025] 여기 설명된 펄스 연소 스프레이 건조 프로세스에 의해 만들어진 "그린" 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말 제품(12)은 도 4, 5A 및 5B에 도시되어 있으며, 작은 입자의 덩어리인 복수의 전체적으로 구형의 입자를 포함한다. 이미 설명한 바와 같이, 나트륨은 매우 크게 몰리브덴 내에 흩어져 있으며, 몰리브덴 서브 입자와 나트륨이 함께 융합되어 있는, 거의 균일한 분산 또는 복합 혼합물을 포함한다. 좀 더 구체적으로, 도 5A는 도 4에 도시된 복합 금속 재료(12)의 샘플 내에 나트륨의 존재를 보여주는 에너지 분산 X-선 분광법("EDS")에 의해 만들어진 스펙트럼 지도이다. 도 5B는 샘플 내에서 몰리브덴의 존재를 보여주는 에너지 분산 X-선 분광법에 의해 만들어진 스펙트럼 지도이다. 도 4, 5A 및 5B를 비교함으로써 알 수 있듯이, 나트륨은 복합 금속 분말 제품(12) 전반에 걸쳐 균일하고 널리 분산되어 있다.

[0026] 일반적으로, 여기에 제공된 교시에 따라 생산되는 복합 금속 분말 제품(12)은 폭 넓은 크기를 포함할 것이며, 입자는 약 1㎛ 내지 약 100㎛에 이르는 크기를 가지며, 예를 들어 크기는 약 5㎛ 내지 45㎛ 및 약 45㎛ 내지 약 90㎛ 범위를 가지며, 이런 입자는 여기에 제공된 아래의 교시에 따라 쉽게 생산할 수 있다. 복합 금속 분말 제품(12)은 보다 좁은 크기 범위의 제품(12) 제공하기 위해 예를 들어 단계(28)(도 2)에서, 소망에 따라서 분류될 수 있다. 다양한 예시적인 복합 금속 분말 제품(12)의 체 분석(sieve analyes)은 도 7에서 제공되어 있으며, 몰리브덴산 나트륨(18)의 3, 7, 9 및 15 중량 % 를 포함하는 슬러리 조성물에 의해 생산된 "그린" 복합 금속 분말 제품(12)의 입자 크기 분포(타일러 메쉬에 의해)의 도해이다.

[0027] 위에서 언급한 바와 같이, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)은 또한 고 밀도와 일반적으로 상당한 유동성이다. 예시적인 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)은 여기서 설명한 다양한 예에서 확인한 바와 같이 약 2g/cc 내지 약 3 g/cc의 범위의 스콧 밀도(Scott densities, 즉 겉보기 밀도)를 가진다. 홀 유동성(Hall)은 여기에서 설명하는 다양한 예에서 다시 확인한 바와 같이 약 35s/50g부터 30s/50g 만큼 낮은 않은 범위이다. 그러나, 한 예 조성물(즉, 예 12)은 유동하지 않는다.

[0028] 이미 설명한 바와 같이, 펄스 연소 시스템(22)은 슬러리(20)에 공급되는 고온 가스(50)의 펄스 스트림을 제공한다. 접촉 영역 및 접촉 시간은 매우 짧고, 종종 접촉 시간은 마이크로초 분의 일이다. 따라서, 고온 가스(50), 음성 파, 그리고 슬러리(20)의 물리적 상호 작용은 복합 금속 분말 제품(12)을 생산한다. 좀 더 구체적으로, 슬러리(20)의 액체 성분(18)은 고온 가스(50)의 음성(또는 음성에 가까운) 펄스 파에 의해 거의 제거되거나 흘려보내진다. 짧은 접촉 시간은 또한 슬러리 성분이 최소한으로 가열되고, 즉 접촉 시간의 마지막에서 약 93℃ 내지 약 121℃ 정도의 레벨까지 가열되며, 이 온도는 액체 성분(18)을 증발하기에 충분하다.

[0029] 일부 경우에서는, 액체(예, 사용하다면 액체(18) 및/또는 바인더(48))의 잔류량은 생성하는 "그린" 복합 금속 분말 제품(12)내에 남아 있을 수 있다. 남아 있는 액체(18)는 후속 소결 또는 가열 단계(26)에 의해서 배출(예, 부분적으로 또는 완전히)될 수 있다. 도 2를 참조하시오. 일반적으로, 가열 또는 소결 프로세스(26)는 액체 성분과 산소를 배출하기 위해서는 적당한 온도에서 실시하지만, 나트륨의 상당한 양은 배출되지 않는다. 일부 나트륨은 가열(26)중에 손실될 수 있으며, 이는 소결 또는 공급 원료(24)내의 유지 나트륨의 양을 줄일 것이다. 또한 일반적으로, 복합 금속 분말(12)의 산화를 최소화하기 위해 수소 분위기에서 가열(26)을 실시하는 것이 바람직하지만, 꼭 필요하지 않다. 유지 산소는, 아래에 제공된 예에서 나타난 바와 같이, 약 6%보다 낮으며, 통상적으로 약 2% 이하이다. 가열(26)은 약 500℃ 내지 약 825℃의 범위의 온도에서 실시될 수 있다. 변경적으로, 1050℃ 만큼 높은 온도는 어쩌면 짧은 기간에 사용될 수 있다. 그러나, 높은 온도는 일반적으로 최종 제품의 유지 나트륨의 양을 줄일 것이다.

[0030] 금속 분말 제품의 덩어리가 가열 단계(26) 이후에도 (많은 경우에, 필요하지만, 실질적으로 구형) 자신의 모양을 유지하는 것을 또한 알 수 있다. 가열 및/또는 그린 형태의 유동성 데이터(홀 데이터)는 여기에 제공된 예에 대해서 기술한 바와 같이, 일반적으로 매우 양호하다(예, 30-35 s/50g의 범위에서).

[0031] 위에서 알 수 있는 바와 같이, 일부 경우에 다양한 크기의 덩어리진 제품은 건조 프로세스 동안에 생산될 수 있으며, 복합 금속 분말 제품(12)을 소망의 제품 크기 범위를 가진 금속 분말 제품으로 추가로 분리 또는 분류하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 생산된 복합 금속 분말 재료의 대부분은 넓은 범위(예 : 약 1㎛ 내지 약 150㎛)의 입자 크기를 포함하며, 제품의 대부분의 량은 약 5㎛ 내지 약 45㎛(즉, -325 타일러 메쉬) 범위내에 있고, 다시 약 45㎛ 내지 약 90㎛(즉, -170 325 타일러 메쉬) 범위내에 있다. 도 7을 참조하시오. 여기의 프로세스는 제품의 크기 범위내에서 제품의 상당한 비율을 얻을 수 있지만, 액체(예, 물)가 다시 적절한 슬러리 조성물을 만드는데에 추가해야 할지라도, 시스템을 통해 재활용될 수 있는 소망 제품의 크기 범위를 벗어난, 나머지 제품, 특히 더 작은 제품일 수 있다. 이러한 재활용은 선택 변경(또는 추가) 단계 또는 단계들이다.

[0032] 복합 금속 분말(12)은 다양한 프로세스 및 적용분야를 위해 공급 원료(24)로서 회수 그대로 또는 "그린" 형태로 사용될 수 있으며, 이들 중 몇몇은 여기에 도시되고 설명되었지만, 다른 것은 여기에 제공된 교시에 익숙해진 당업자에게는 명백한 사실이 될 것이다. 변경적으로, "그린" 복합 금속 분말 제품(12)은 공급 원료(24)로서 사용되기 전에, 예를 들어, 가열 또는 소결(26), 분류(28) 및/또는 이들의 조합에 의해 추가로 처리될 수 있다.

[0033] 위에서 언급한 바와 같이, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)은 기판에 나트륨/몰리브덴 필름을 증착함에 있어서 다양한 장치 및 프로세스에서 사용할 수 있다. 한 응용예에서 이러한 나트륨/몰리브덴 필름은 태양광 전지의 제조에 활용하는 데 사용할 수 있다. 예를 들면, 나트륨이 태양광 전지의 CIGS층으로 확산되어지는 경우, CIGS 태양광 전지의 에너지 변환 효율이 증가될 수 있다는 것은 알려져 있다. 이러한 효율성 게인(gains)은 도체 후면의 몰리브덴이 소다 유리 기판에 증착되는 경우에는 CIGS구조에서 자동으로 실현된다. 그러나, 그들은 소다-유리 기판이 기판으로서 사용되지 않는 구조에서는 실현되지 않는다. 또한, 추가적인 효율 게인은 소다 석회 유리에서 나트륨의 확산에 의해 일반적으로 달성할 수 있는 레벨 이상으로 CIGS 흡수층내의 나트륨의 양을 늘림으로써 실현될 수 있다. 나트륨/몰리브덴 복합 분말 및 분말에 의해 생산되고 또는 분말에 의해 만들어진 금속 제품을부터 증착된 필름은 CIGS층 내의 나트륨 함유량을 높이기 위한 수단을 제공하고 효율성 게인을 달성한다.

[0034] 도 3을 참조하면, 태양광 전지(36)는 나트륨/몰리브덴 필름(32, 32 ', 32 ")이 증착될 수 있는 기판(34)을 포함할 수 있다. 기판(34)은 예를 들어, 유리, 스테인레스 강, 가요성 폴리 필름 또는 기술분야에 지금 알려져 있거나 미래에 개발될 수 있는 기판 재료와 같은, 넓은 범위의 기판중 어느 하나 일 수 있다. 나트륨/몰리브덴 필름(32, 32 ', 32 ")은 그리고 나서 기술분야에 지금 알려져 있거나 미래에 개발될 수 있는 넓은 범위의 프로세스 중 임의의 것에 의해서 기판(34)상에 증착될 수 있지만, 일부 형태에서 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말 재료(12)를 이용할 수 있다. 예를 들어, 아래 더 자세히 설명되어진 바와 같이, 나트륨/몰리브덴 필름은 열 스프레이 증착에 의해, 인쇄에 의해, 증발에 의해 또는 스퍼터링에 의해 증착될 수 있다.

[0035] 나트륨/몰리브덴 필름 (예, 32, 32 '32 ")이 기판(34)상에 증착되면, 흡수층(76)은 나트륨/몰리브덴 필름상에 증착될 수 있다. 예에서, 흡수층(76)은 구리, 인듐, 갈륨 및 셀늄으로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 흡수층(76)은 이 기술분야에 지금 알려져 있거나 미래에 개발될 수 있는 넓은 범위의 방법중 임의의 것에 의해 또는 의도한 적용분야에 적합한 방법에 의해 증착될 수 있다. 따라서, 본 발명은 특정 증착 프로세스 제한으로 간주되지 않는다. 또한, 본 발명은 CIGS 태양광 전지의 제조에 제한되는 것으로 간주되지 않아야 하지만, 나트륨의 상당한 양의 추가가 이익이 될 수 있는 몰리브덴을 함유하는 어떠한 적용분야에도 적용할 수 있다.

[0036] 다음에, 접합 파트너층(78)은 흡수층(76)에 증착될 수 있다. 접합 파트너 층(78)은 카드뮴 황화물 및 아연 황화물로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 마지막으로, 투명 전도성 산화물 층(80)은 접합 파트너층(78)에 증착되어 태양광 전지(36)를 형성한다. 접합 파트너 층(78)과 투명 전도성 산화물 층(80)은 이 기술분야에 지금 알려져 있거나 미래에 개발될 수 있는 넓은 범위의 프로세스 및 방법중 임의의 것에 의해서 또는 이들 재료를 증착하는데 적합한 방법에 의해서 증착될 수 있다. 따라서, 본 발명은 특정 증착 프로세스에 제한되는 것으로 간주되지 않는다. 추가로, CIGS 태양광 전지를 제조하기 위한 프로세스는 이 기술분야(기판에 나트륨/몰리브덴 필름을 제공하는 것을 제외)에 알려져 있으며 여기에 제공된 교시에 익숙해진 당업자에 의해 쉽게 실행될 수 있으며, CIGS 태양광 전지를 구축하는데 활용할 수 있는 특정 제조 기술은 여기에서 추가로 설명하지 않을 것이다.

[0037] 위에서 언급한 바와 같이, 나트륨/몰리브덴 층 또는 필름(32, 32 ', 32 ")은 넓은 범위의 프로세스중 임의의 것에 의해 증착될 수 있다. 일반적으로, 약 1 중량% 이상의 나트륨 농도가 소망의 효율성 향상을 제공하기에 충분할 것으로 보여진다. 따라서, 공급 원료(24)내에 존재하는 유지 나트륨은 생성하는 나트륨/몰리브덴 필름(32)내의 소망의 레벨의 나트륨을 제공하기 위해서 필요에 따라서, 조정되거나 변경될 수 있다. 일반적으로, 공급 원료(24)내의 약 0.2 중량% 내지 약 3.5 중량% 범위의 유지 나트륨 레벨은 나트륨/몰리브덴 필름(32)내의 소망의 나트륨 강화(enrichment) 정도를 제공하기에 충분하다. 예에서 나타난 바와 같이, 이런 유지 나트륨 레벨(예 : 약 0.2wt.% 내지 약 3.5wt.%)은 "그린" 상태 내에서 달성될 수 있고, 약 0.2wt.% 내지 약 3.5wt.%의 몰리브덴산 나트륨을 함유하는 슬러리(20)에 의해서 생산된 공급 원료(24)을 소결(즉, 가열)시킬 수 있다.

[0038] 일 실시예에서, 나트륨/몰리브덴 필름(32)은 공급 원료(24)를 이용해서 열 스프레이 프로세스(30)에 의해 증착될 수 있다. 열 스프레이 프로세스(30)는 다양한 범위의 열 스프레이 건조중 임의의 것을 사용해서 달성되고 기판(34)에 소망의 두께와 특성을 가지는 나트륨/몰리브덴 필름(32)을 증착하기 위해서 넓은 범위의 매개 변수에

따라서 작동될 수 있다. 그러나, 열 스프레이 프로세스가 이 기술 분야에 잘 알려져 있기 때문에 그리고 여기에 제공된 교시에 익숙해진 당업자가 이런 프로세서를 이용할 수 있기 때문에, 활용될 수 있는 특정 열 스프레이 프로세스(30)는 여기에서 추가로 설명하지 않을 것이다.

[0039] 또 다른 실시예에서는, 나트륨/몰리브덴 필름(32')은 공급 원료(24)를 이용하여 인쇄 프로세스(38)에 의해 기판(34)상에 증착될 수 있다. 공급 원료(24)는 적합한 비히클(vehicle)(도시 생략)로 혼합되어 그리고 나서 넓은 범위의 인쇄 프로세스중 임의의 것에 의해서 기판(34)상에 증착될 수 있는 "잉크" 또는 "페인트"를 형성한다. 여기서 다시, 이러한 인쇄 프로세스가 이 기술 분야에 잘 알려져 있기 때문에 그리고 여기에 제공된 교시에 익숙해진 당업자가 이런 프로세서를 이용할 수 있기 때문에, 활용될 수 있는 특정 인쇄 프로세서(38)는 여기에서 추가로 설명하지 않을 것이다.

[0040] 또 다른 실시예에서, 나트륨/몰리브덴 필름(32 ")은 공급 원료(24)를 이용해서 증발 프로세스(39)에 의해 기판(34)상에 증착될 수 있다. 예로서, 일 실시예에서 증발 프로세스(39)는 적당한 증발 장치(도시 생략)의 도가니(crucible)내에 공급 원료(24)를 배치하는 단계를 포함한다. 공급 원료(24)는 도가니 내에 느슨한 분말, 가압 펠렛 또는 다른 경화된 형태 또는 이들의 임의의 조합으로 배치될 수 있다. 공급 원료(24)는 증발될 때까지 도가니 내에서 가열되고, 증발된 물질은 기판(34)상에 증착되어져서, 나트륨/몰리브덴 필름(32 ")을 형성한다. 증발 프로세스(39)는 공급 원료(24)를 증발하고 필름(32 ")을 기판(34)에 증착하는데 사용될 수 있는, 이 기술분야에 지금 알려져 있거나 미래에 개발될 수 있는 넓은 범위의 증발 장치중 임의의 것을 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 임의의 특정 매개 변수에 따라서 작동되는 임의의 특정 증발 장치를 사용하는 것에 한정하는 것으로 간주되지 않는다. 더구나, 이러한 증발 장치가 이 기술 분야에 잘 알려져 있기 때문에 그리고 여기에 제공된 교시에 익숙해진 당업자가 이런 프로세서를 이용할 수 있기 때문에, 활용될 수 있는 특정 증발 장치는 여기에서 추가로 설명하지 않을 것이다.

[0041] 또 다른 실시예에서, 나트륨/몰리브덴 필름(32 '")은 스퍼터 증착 프로세스에 의해 기판(34)상에 증착될 수 있다. 공급 원료(24)는 스퍼터 타겟(44)으로 처리되거나 형성될 수 있으며, 스퍼터 타겟은 그 다음에 필름(32 '")을 형성하기 위해 스퍼터되어진다. 이 기술분야에 지금 알려져 있거나 미래에 개발될 수 있는 넓은 범위의 스퍼터 증착 장치중 임의의 것을 증착 필름(32 '")을 기판(34)상에 스퍼터하는데 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 임의의 특정 매개 변수에 따라서 작동되는 임의의 특정 스퍼터 증착 장치를 사용하는 것에 한정하는 것으로 간주되지 않는다. 더구나, 이러한 스퍼터 증착 장치가 이 기술 분야에 잘 알려져 있기 때문에 그리고 여기에 제공된 교시에 익숙해진 당업자가 이런 프로세서를 이용할 수 있기 때문에, 활용될 수 있는 특정 스퍼터 증착 장치는 여기에서 추가로 설명하지 않을 것이다.

[0042] 언급한 바와 같이, 스퍼터 타겟(44)은 단계(40)에서 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말을 경화 또는 성형함으로써 제조될 수 있는 금속 제품(42)을 포함할 수 있다. 변경적으로, 스퍼터 타겟(44)은 열 스프레이(30)에 의해 형성될 수 있다. 만약 스퍼터 타겟(44)이 경화(40)에 의해 제조되어 진다면, "그린" 형태 또는 가공 형태 중 하나든지 공급 원료(24)는 단계(40)내에서 경화 또는 성형되어 금속 제품(예, 스퍼터 타겟(44))을 생산한다. 경화 프로세스(40)는 이 기술분야에 지금 알려져 있거나 특정 적용분야에 알맞은 미래에 개발될 수 있는 넓은 범위의 압착, 프레싱 및 포밍(성형) 프로세스중 임의의 것을 포함할 수 있다. 따라서, 본 발명은 특정 경화 프로세스에 한정하는 것으로 간주되지 않는다.

[0043] 예로서, 경화 프로세스(40)은 넓은 범위의 등압 성형 프로세스중 임의의 것 또는 열간 프레싱, 열간 등압 프레싱 및 압출을 포함하는 이 기술분야에 잘 알려진 넓은 범위의 분말 경화 프레싱 프로세스중 임의의 것을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 알려진 바와 같이, 냉간 및 열간 등압 프레싱 프로세스는 일반적으로 복합 금속 분말 공급 원료(24)를 소망의 형상으로 경화 또는 성형하기 위해서 상당한 압력과 열(등압 프레싱의 경우)을 가하는 것을 포함하고 있다. 열간 등압 프레싱 프로세스는 900℃ 이상의 온도에서, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말 콤팩트의 그린 밀도와 최종 제품내에서 용납이 될 수 있는 유지 나트륨 손실에 따라서 실행될 수 있다.

[0044] 생성 금속 제품(42)(예:스퍼터 타켓(44))는 "있는 그대로" 사용될 수 있고, 또는 추가 처리될 수 있다. 예를 들어, 금속 제품(42)은 금속 제품(42)의 화학 조성물을 변경하거나 /또는 추가로 금속 제품(42)의 밀도를 증가하기 위해서, 가열되거나 소결될 수 있다(46). 금속 제품(42)의 산화되어질 가능성을 최소화하기 위해 수소 분위기에서 이러한 가열 프로세스(46)를 실시하는 것이 바람직할 수 있다. 일반적으로, 보다 높은 온도(예를 들어, 1050℃ 또는 그 이상의 온도)가 사용될 수 있을지라도, 이러한 가열은 유지 나트륨의 양을 대폭 감소시킬 수 있어서, 보다 높은 온도로서 약 825℃ 이하의 온도에서 양호하게 실시될 것이다. 생성 금속 제품(42)은 서비스되

기 전에 필요 또는 소망시에 또한 가공될 수 있다. 이러한 가공은 최종 제품(42)이 소결되었는지 무관하게 행해질 수 있다.

[0045] 분말 예

[0046] 몇 가지 예는 Climax Molybdenum 및/또는 Climax Molybdenum, Ft. Madison Operations으로부터 상업적으로 이용할 수 있고 여기에 지정된 몰리브덴 금속 분말(14)과 몰리브덴산 나트륨 분말(16)을 사용해서 실행된다. 분말(14)과 (16)의 다양한 비율은 탈이온수와 조합되어서 슬러리(20)를 형성한다. 보다 구체적으로, 다양한 예에서 활용된 슬러리(20)는 약 20중량%의 물을 포함하고, 그 나머지는 몰리브덴 금속과 몰리브덴산 나트륨 분말이다. 몰리브덴산 나트륨 대 몰리브덴 금속 분말의 비율은 다양한 예에서 약 3 중량% 내지 약 15 중량%의 몰리브덴산 나트륨까지의 범위로 변경된다. 보다 구체적으로, 예들은 3, 7, 9, 15 중량 %의 몰리브덴산 나트륨을 포함한다.

[0047] 슬러리(20)는 여기서 기술한 방식으로 펄스 연소 스프레이 건조 시스템(22)으로 공급된다. 고온 가스(50)의 펄스 스트림의 온도는 약 465℃ 내지 약 537℃의 범위 내에서 제어된다. 펄스 연소 시스템(22)에 의해 생성된 고온 가스(50)의 펄스 스트림은 실질적으로 슬러리(20)로부터 물을 배출하여 복합 금속 분말 제품(12)을 형성한다. 접촉 영역 및 접촉 시간은 매우 짧고, 접촉 영역은 약 5.1 cm정도이고 접촉 시간은 0.2 마이크로초 정도이다.

[0048] 생성 금속 분말 제품(12)은 실질적으로 속이 차고(즉, 속이 비워 있지 않음)전체적으로 구형의 형상을 하는 보다 작은 입자의 덩어리를 포함한다. 몰리브덴산 나트륨의 9 중량%를 포함하는 슬러리(20)에 의해 생산된 "그린" 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)의 SEM 사진은 도 4에 표시되어 있다. 표 I 및 II의 데이터는 "그린" 형태 및 지정된 시간과 온도에서 수소 분위기내에 소결 또는 가열된 후의 다양한 예에 대해서 나타내고 있다. 데이터는 또한 표 I 및 II내에 표시된 바와 같이, 스크린된 그린 재료(+ 메쉬 몰리)를 나타낸다.

[0049] 표 I

예	배치	몰리브덴 금속 (wt%)	몰리브덴산 나트륨 (SoMo) (wt%)	겉보기 밀도 (g/cc)	흘 유동 (s/50g)
1	3% SoMo 그린	97%	3%		
2	7% SoMo 그린	93%	7%	2.89	33
3	9% SoMo 그린	91%	9%		
4	15% SoMo 그린	85%	15%		
5	3% SoMo +325 메쉬	97%	3%		
6	9% SoMo +325 메쉬	91%	9%		
7	15% SoMo +325 메쉬	85%	15%		
8	9% SoMo 소결 1h. 1050°C	91%	9%		
9	7% SoMo 소결 10 h. 640°C	93%	7%	2.79	32
10	9% SoMo 소결 10h. 640°C	91%	9%		
11	3% SoMo 소결 6h. 825°C	97%	3%		
12	9% SoMo 소결 6h. 825°C	91%	9%	2.62	유동 없음
13	15% SoMo 소결 6h. 825°C	85%	15%		

[0050]

[0051] 표 II

예	슬러리 점도 Sec. Zahn#1	나트륨 농도 (wt.%)	%O	%N	소결동안 중량손실 %	Na 분포 (EDS)
1	33.8	0.74%	1.23%	0.0020%		
2		1.39%	2.14%	0.2500%		
3	35	1.74%	2.64%	0.0075%		Na는 3% 내지 12% 입자내 변함
4		3.11%	5.58%	0.0295%		
5			1.22%	0.0016%		
6		1.84%	2.93%	0.0101%		DES에 의해 Na피크 발견안됨
7		3.09%	5.16%	0.196%		
8		0.73%				DES에 의해 Na피크 발견안됨
9		1.36%	1.36%	0.0000%	0.97%	
10		1.85%	1.85%	0.0018%	1.85%	4%
11		0.22%	0.22%	0.0011%	1.79%	
12		1.32%	1.32%	0.0010%	3.90%	1.86%
13		2.39%	2.39%	0.0015%	4.84%	2.89%

[0052]

[0053] 위에서 설명한 바와 같이, 스퍼터 타겟(44)과 같은 다양한 금속 제품(42)을 형성하거나 생산하는데 사용될 수 있다. 스퍼터 타겟(44)은 이미 설명된 방식으로 태양광 전지에 사용하기에 적합한 나트륨 함유 몰리브덴 필름(예, 필름(32 '"))을 증착하는데 사용될 수 있다. 물론, 스퍼터 타겟(44)은 다른 적용분야에서 나트륨 함유 몰리브덴 필름을 증착하는데 사용될 수 있다.

[0054] 일반적으로, 이런 스퍼터 타겟(44)은 타겟내의 상호연결된 다공성의 존재를 감소하거나 제거하고, 타켓 수명을 최대로 하고, 타겟 교환 작업의 주기를 감소하는 고 밀도(예를 들어, 이론 밀도의 최소 90 %)를 가지는 것이 바람직하다. 또한, 이러한 스퍼터 타겟(44)은 적어도 2.5 중량%의 나트륨 함량과 약 6 중량%의 산소 함량을 가져야 한다. 또한, 일반적으로 스퍼터 타겟(44)은 나트륨, 산소와 몰리브덴과 관련하여 실질적으로 화학적으로 균질한 것이 바람직하다. 즉, 나트륨, 산소와 몰리브덴의 량은 타겟(44)에 걸쳐서 약 20 % 이상으로 변하지 않아야 한다. 또한 일반적으로 이러한 스퍼터 타겟(44)은 경도와 관련해서 실질적으로 물리적으로 균일한 것이 바람직하다. 즉, 물질의 경도는 정해진 타겟(44)에서의 약 20 % 이상으로 변하지 않아야 한다.

[0055] 지금 주로 도 2, 8A, 그리고 8B를 참조하면, 예를 들어, 스퍼터 타겟(44)(도 2, 9 및 10)과 같은 금속 제품(42)(도 2)는 충분한 압력하에서 다량의 몰리브덴 복합 금속 분말(12)(즉, 공급 원료(24)로서)을 압축하여 생산되어 예비성형 금속 제품(82)을 형성할 수 있다. 도 8A를 참조하시오. 예비성형 금속 제품(82)은 그리고 나서 열간 등압 프레스(도시 생략)내에 사용하기에 적합한 컨테이너 또는 폼(84)내에 놓여질 수 있다. 폼(84)은 그 다음 예를 들면 폼(84)상에 리드 또는 뚜껑(86)을 용접함으로써 밀봉되어 밀봉된 컨테이너(88)를 만들 수 있다. 도 8B를 참조하시오. 뚜껑(86)에는 유체 도관이나 튜브(90)가 제공될 수 있어서, 아래에 보다 자세히 설명될 방식으로 예비성형 금속 제품(82)을 탈가스시키도록 밀봉 컨테이너(88)를 비게할 수 있다.

[0056] 예비성형 금속 제품(82)을 성형하는데 사용되는 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)(즉, 공급 원료(24))는 상술한 방식으로 펄스 연소 스프레이 건조기로부터 회수된 대로 또는 "그린" 형태로 사용될 수 있다. 변경적으로, 이미 상술한 바와 같이, 복합 금속 분말(12)은, 예비성형 금속 제품(82)에 대해 공급 원료(24)로 사용되기 전에, 예를 들어 가열(26), 분류(28) 및/또는 이들의 조합에 의해 추가로 처리될 수 있다.

[0057] 또한, 분말(12)이 가열(예, 단계 26에서) 또는 분류(예 : 단계 28에서)되는지 상관없이, 먼저 "그린" 나트륨/

몰리브덴 복합 금속 분말 제품(12)을 저온 가열 단계를 거치게 함으로써 건조하는 것이 일반적으로 바람직하다. 그린 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말 제품(12)의 이러한 저온 건조는 스프레이 건조 프로세스 후 분말(12)내에 남아 있을 수 있는 잔류 수분 및/또는 휘발성 물질을 제거할 것이다. 분말(12)의 저온 건조도 분말(12)의 유동성 증가의 추가 혜택을 제공할 수 있으며, 이는 분말(12)이 이후 스크린되거나 분류되는 경우에는 도움이 될 수 있다. 물론, 이런 저온 건조 프로세스는 분말(12)이 상술한 단계(26)에 따라서 가열되는 경우에, 가열 단계(26)에 포함된 고온 때문에 수행될 필요가 없다.

[0058] 예로서, 일 실시예에서, 저온 건조 프로세스는 건조한 공기와 같은 건조한 분위기에서 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)을 약 100℃ 내지 약 200℃의 범위의 온도로, 약 2 시간과 24 시간 사이의 시간 동안 가열하는 단계를 포함한다. 저온 건조 프로세스를 거친 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말은 50g 당 약 35초 내지 약 40초 범위의 홀 유동성을 나타낸다.

[0059] 여기서 기술한 몇몇 예의 실행에서, "그린" 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말 제품(12)을 사용하고 연속적으로 스크린 또는 분류되어 다양한 예에 맞은 여기서 지정한 분말 크기를 얻는다. 그러나, 실행 2내의 부품(4)을 제작하는 데 사용되는 분말을 먼저 위에서 지정된 저온 건조 프로세스를 거쳐서 건조시킨다(하지만 단계 (26)와 관련된 높은 온도 가열은 아님). 건조 분말(12)을 다음에 스크린 또는 분류해서 예에서 지정된 분말 크기를 얻는다.

[0060] 보다 구체적으로, 실행 1 프로세스내의 예비성형 금속 제품(82)을 성형하는데 사용된 "그린" 분말(12)을 스크린하여 약 105㎛의 (즉, -150 타일러 메쉬)보다 작은 입자를 함유하도록 한다. 실행 2 프로세스에 대해서, 다양한 예비성형 금속 제품(82)(즉, 부품 번호 1-3)을 또한 "그린" 분말(12)로 만들어서 약 105㎛(즉, -150 타일러 메쉬)보다 작은 입자를 함유하도록 스크린한다. 실행 2 프로세스에 대해 예비성형 금속 제품(82)(즉, 부품 번호 4)을 건조 분말(12)로 만들어서 약 53 내지 약 300㎛(즉, -50+270 타일러 메쉬) 크기의 입자를 함유하도록 스크린한다.

[0061] 적당한 및/또는 원하는 입자 크기의 범위의, 공급 원료(24)(예를 들어, "그린" 형태이든지 또는 건조 형태중 하나에서)를 제공한 후, 공급 원료(24)를 포함하는 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)을 그 다음에 압축하여 예비성형 제품(82)을 성형할 수 있다. 여기에 도시하고 설명한 특정 예시 실시예에서, 생산되어질 금속 제품(42)은 스퍼터 타겟(44)을 포함하는 것이며, 예비성형 제품(82)은 도 8A에 잘 도시한 바와 같이, 전체적으로 원통형상 바디를 포함할 수 있다. 여기서 상술한 방식으로 완벽하게 경화되어진 후, 최종 금속 제품(42)(즉, 지금 -경화된 예비성형 실린더)을 다수의 디스크 모양의 섹션이나 조각으로 절단할 수 있다. 디스크 모양의 섹션이나 조각을 가공해서 계속해서 하나 이상의 디스크 모양의 스퍼터 타겟(44)을 성형할 수 있다. 도 2, 9 및 10을 참조하시오. 변경적으로, 물론 다른 형태와 구성과, 다른 사용 목적을 가지는 금속 제품을 여기에 제공된 지침에 따라서 생산할 수 있다. 이는 여기에 제공된 교시에 익숙해진 당업자에게는 명백한 사실이 될 것이다. 따라서 본 발명은 여기에 기술된 특정 형태, 구성 및 사용 목적을 가지는 금속 제품에 제한되는 것으로 간주되지 않는다.

[0062] 일 실시예에서, 예비성형 제품(82)은 균일한 축선 압축 프로세스(uniaxial compression process)에 의해 성형될 수 있으며, 여기서 공급 원료(24)(도 2)를 원통형 다이(도시 생략)에 넣고 분말 공급 원료(24)를 압축하거나 압착하기 위해 축 압력을 가해서 거의 고체 덩어리로서 거동하도록 한다. 일반적으로, 약 69MPa(약 5 평방 인치당 톤(tsi)) 내지 약 1,103MPa(80tsi) 범위의 압착 압력은 분말 공급 원료(24)에 충분한 압축을 제공함으로, 생성 예비성형 제품(82)은 분해하지 않고 후속 처리 및 프로세싱을 견딜 수 있게 될 것이다. 변경적으로, 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)은 압착되어 표 III에서 지정한 밀도를 가지는 예비성형 금속 제품(82)의 형성을 가져온다:

[0063] 표 III

실린더 번호	그린 밀도 (g/cc)	겉보기 밀도 (w/r to Mo)	겉보기 밀도 (w/r to Rule of Mixtures)
1	5.63	55.1%	69.2%
2	5.59	54.7%	68.7%
3	5.61	54.9%	69.0%
4	5.53	54.2%	68.0%
5	5.55	54.3%	68.2%
6	5.60	54.8%	68.8%
7	5.60	54.8%	68.8%
8	5.56	54.4%	68.3%
9	5.59	54.7%	68.6%
10	5.63	55.1%	69.1%
11	5.58	54.6%	68.5%
12	5.56	54.4%	68.3%
13	5.57	54.5%	68.4%
14	5.59	54.7%	68.6%
15	5.61	54.9%	69.0%
16	5.60	54.8%	68.8%

[0064]

[0065] 변경 실시예에서, 예비성형 제품(82)은 냉간 등압 프레싱 프로세스에 의해 성형될 수 있으며, 여기서 공급 원료(24)(도 2)를 적당한 몰드 또는 폼(도시 생략)에 넣고 분말 공급 원료(24)를 압축하거나 압착하기 위해 "냉간" 정압 을 가해서 예비성형 제품(82)을 성형한다. 일반적으로, 약 138MPa(약 10tsi) 내지 약 414MPa(30tsi) 범위의 정압은 충분한 압축을 제공할 것이다.

[0066] 예비성형 제품(82)이 (예를 들어, 균일한 축선 압축 프로세스이든지 또는 냉간 등압 프레싱 프로세스에 의해) 만들어진 후에, 상술한 방식으로 컨테이너(84)내에서 밀봉되고, 가열되고 정압을 받는다. 그러나, 선택적으로 "그린" 예비성형 제품(82)은 컨테이너(84)내에서 밀봉되기 전에 예비성형 제품(82)을 가열하여 추가로 건조할 수 있다. 이러한 가열 프로세스는 예비성형 제품(82)에 남아 있을 수 있는 수분이나 휘발성 화합물을 빼내는 역할을 하게 될 것이다. 일반적으로 이러한 가열은 건조, 불활성 분위기(예: 아르곤), 또는 건조한 공기내에서 실시할 수 있다. 또는 이러한 가열은 진공 상태에서 실시할 수 있다. 예, 일 실시예에서, 예비성형 제품(82)을 건조한 공기내에서 약 100℃ 내지 약 200℃(약 110℃ 선호) 범위의 온도, 약 8 내지 약 24 시간(약 16시간 선호) 범위의 시간 동안 가열할 수 있다. 변경적으로, 예비성형 제품(82)을 추가의 중량 손실이 나타나지 않을 때까지 가열할 수 있다.

[0067] 금속 제품(42)(예를 들어, 스퍼터 타겟(44))을 생산하기 위한 프로세스 또는 방법에서의 다음 단계는 열간 등압 프레스(도시 생략)에 사용하기에 적합한 컨테이너 또는 폼(84)내에 예비성형 제품(82)을 위치시키는 단계를 포함한다. 도 8A를 참조하시오. 여기에 도시하고 설명한 실시예에서, 컨테이너(84)는 실질적으로 솔리드, 원통 모양 예비성형 제품(82)을 잘 맞게 수용하는 크기를 가진 전체적으로 빈, 원통 모양의 멤버를 포함한다. 이후 폼(84)를 예를 들어서 밀봉된 컨테이너(88)를 만들기 위해, 폼의 상단이나 뚜껑(86)을 용접함으로써, 밀봉할 수 있다. 도 8B를 참조하시오. 뚜껑(86)은 밀봉 컨테이너(88)가 비워질 수 있도록 유체 도관이나 튜브(90)와 함께 제공될 수 있다.

[0068] 밀봉 컨테이너(88)를 포함하는 다양한 부품(예, 84, 86, 90)은 의도한 적용분야에 적합한 재료의 다양한 범위중의 임의의 하나를 포함할 수 있다. 그러나, 최종 금속 제품 제품(42)(예 : 스퍼터 타겟(44))에 원치 않는 오염

물질이나 불순물이 들어갈 수 있는 물질을 피하기 위해 특정 재료를 선택하도록 주의를 해야한다. 공급 원료(24)로 여기에 기술된 나트륨/몰리브덴의 분말(12)을 활용하는 실시예에서, 컨테이너 재료는 마일드(mild)(즉, 저 탄소)강철 또는 스테인리스 강을 포함할 수 있다. 어느 경우든, 특히, 폼(84)과 뚜껑(86)이 저 저탄소강으로 제작되는 경우에, 폼(84)과 뚜껑(86)으로부터 불순물의 확산을 방지하도록, 배리어 재료와 폼(84)과 뚜껑(86)의 내부 부분을 정렬하는 것이 도움이 될 수 있다. 다른 물질을 사용할 수 있지만 적합한 배리어 재료는, 몰리브덴 호일(도시되지 않음)을 포함할 수 있다.

[0069] 예비성형 금속 제품(82)이 컨테이너(88)내에 밀봉되어진 후, 선택적으로 적합한 진공 펌프(도시되지 않음)로 튜브(90)를 연결함으로써 탈가스시켜서, 컨테이너(88)를 비워서 컨테이너(88) 또는 금속 제품(82)내에 포함되어 있을 수 있는 불필요한 수분이나 휘발성 화합물을 제거할 수 있다. 컨테이너(88)를 탈가스 프로세스에 지원하기 위해 비움 프로세스(evacuation process)에서 가열할 수 있다. 탈가스 프로세스에서 적용될 수 있는 진공 및 온도의 양이 특히 중요하지 않지만, 예로, 일 실시예에서, 밀봉 컨테이너(88)는 약 1 millitorr 내지 약 1,000 millitorr (약 750 millitorr 선호) 범위의 압력으로 비워질 수 있다. 일반적으로 온도가 몰리브덴의 산화 온도(예, 395-400℃)보다 낮은 것이 바람직하다. 예, 일 실시예에서, 온도는 약 100℃ 내지 약 400℃(약 250℃ 선호)의 범위일 수 있다. 상기 진공과 온도는 약 1시간 내지 약 4시간(약 2 시간 선호)의 범위의 기간 동안 적용될 수 있다. 탈가스 프로세스가 완료되면 튜브(90)는 오염 물질이 밀봉 컨테이너(88)로 다시 들어오지 못하게 하기 위해서 크림프(crimp)되거나 밀봉될 수 있다.

[0070] 밀봉 컨테이너(88)내에 제공된 예비성형 금속 제품(82)을 그 다음에 밀봉 컨테이너(88)를 정압으로 해서 더 가열할 수 있다. 일반적으로, 컨테이너(88)는 몰리브덴 분말 성분의 최적의 소결 온도보다 낮은 온도(예: 약 1250℃ 보다 낮은 온도)에서, 예비성형 금속 제품(82) 밀도를 이론 밀도의 최소 약 90%로 높이기 위해 충분한 시간 동안 정압으로 해서, 가열되어야 한다. 예를 들어, 약 102 megapascals (MPa)(약 7.5tsi) 내지 약 205MPa(약 15tsi)의 범위 내에서 정압이 약 4시간 내지 약 8시간의 범위의 기간 동안에 적용되면 이론 밀도의 최소 약 90%, 보다 양호하게 이론 밀도의 최소 약 97%의 밀도 레벨을 달성하기에 충분하게 될 것이다.

[0071] 가열 및 등압된 후, 최종 압축된 제품은 밀봉 컨테이너(88)에서 제거하고 최종 형태로 가공될 수 있다. 여기에서 도시하고 설명한 특정 실시예에서, 압착된 제품은 아마 몰리브덴 금속의 가공에 일반적으로 적용되는 기술과 프로세스에 따라 가공될 수 있다. 그러나, 물이 압착 제품내에 함유된 몰리브덴산 나트륨에 의해 흡수되기 때문에, 가공 동안 수용성 냉각제 및/또는 윤활제의 사용은 피해야 한다.

[0072] 일반적으로, 태양광 전지의 제조에 사용하기 위해 나트륨 함유 몰리브덴 필름을 증착할 목적으로 스퍼터 타겟(44)로서 금속 제품(42)이 특히 사용되어 지는 경우, 또한 보다 높은 정압을 사용하면서, 공급 원료(24)의 나트륨 함유 성분 (예, 몰리브덴산 나트륨)의 용점 온도 바로 아래 온도로 밀봉 컨테이너(88)를 처리하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 실행 1의 프로세스(즉, 약 1250℃의 온도와 약 102MPa의 압력에서)에 따라서 생산된 스퍼터 타겟(44)은 도 9에 잘 도시한 바와 같이, 어두운 반점 또는 탈색 영역(92)의 형태의 복수의 이물질(inhomogeneities)을 포함하는 것으로 알려져 있다. 이물질(92)은 일반적으로 큰 재료에 존재되어 있다. 이후 분석은 이물질(92)이 산소와 탄소의 높은 레벨을 포함하는 것으로 나타난다. 예를 들어, 실행 1 프로세스에 의해 생산된 샘플 재료에서, 어두운 반점이나 이물질은 약 4.1중량% 산소(O_2)와 약 507 중량(ppm)(parts per million)의 탄소를 함유한다. 이것은 무반점 영역(94)내의 약 2.1중량% 산소 레벨과 약 147(ppm)의 탄소 레벨과 비교된다.

[0073] 놀랍게도, 어두운 반점이나 이물질(92)은, 온도를 낮추고 정압을 가함으로써 크게 줄일 수 있거나 완전히 제거할 수 있다. 중요하게, 이것은 생성 금속 제품(42)의 밀도를 감소하지 않고 수행할 수 있다. 사실, 표 IV와 VI에 나타난 데스트 데이터에 의해 증명된 바와 같이, 실행 2의 프로세스에 의해 생산되는 금속 제품(42)은 실행 1 프로세스에 의해 생산된 제품의 밀도와 일반적으로 동등하고 때때로 약간 크다. 실행 2의 프로세스에 의해 생산되는 금속 제품(42)(예, 스퍼터 타겟(44))은 도 10에 잘 도시된 바와 같이, 어떠한 시각적으로 검출가능한 어두운 반점이나 이물질을 나타내지 않는다.

[0074] 특히, 후속 분석은 실행 2의 프로세스에 의해 생산되는 금속 제품 스퍼터 타겟(42)이 나트륨, 산소와 몰리브덴과 관련하여 크게 화학적으로 균질한 것을 나타낸다. 여기에서 기술한 특정 예의 실시예에서, 나트륨, 산소와 몰리브덴 레벨은 재료를 통해 약 13% 이하로 변한다. 금속 제품 스퍼터 타겟(44)은 또한 경도와 관련해서 대부분 물리적으로 균질하며, 경도 변화(로크웰 경도 "A" 스케일)은 일반적으로 약 10% 미만이다.

[0075] 금속 제품 스퍼터 타겟(44)의 나트륨 농도는 유도 결합 플라즈마 방출 분광법(ICP)에 의해 결정된 바와 같이 2.5 중량% 보다 크거나 같으며, 산소 레벨은 일반적으로 약 6 중량%(ICP에 의해 결정된 바와 같이)미만이다. 또

한 중요하게(즉, 태양광 전지 제조를 위한 나트륨 함유 몰리브덴 필름을 생산할 목적의 스퍼터 타겟에 대해), 철 레벨은 약 50 ppm 이하이고, 심지어 최소 약 2.5 중량%의 나트륨 레벨을 가진다. 스퍼터 타겟(44)의 순도는 글로우 방전 질량 분광법(GDMS)에 의해 결정된 바와 같이, 가스 (C, O, N과 H)와 나트륨을 제외하고는, 약 99.9%를 초과한다.

[0076] 금속 제품 예

[0077] 복수의 금속 제품(42)(예를 들어, 스퍼터 타겟(44) 등)을 여기서 기술한 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)로 제작한다. 좀 더 구체적으로, 금속 제품(42) 을 "실행 1" 및 "실행 2"로 지정된 두 개의 다른 프로세스 사용해서 생산한다. 실행 1 프로세스는 밀봉 컨테이너(88)내에 놓인 예비성형 금속 제품(82)을 약 102 megapascals (MPa)(약 7.5tsi) 내지 약 205MPa(약 15tsi)의 범위 내에서 정압으로 약 1250℃ 온도에서 약 8시간의 범위의 기간 동안 처리하는 단계를 포함한다. 1250℃ 온도는 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)의 몰리브덴 분말 성분의 최적의 소결 온도 아래이다.

[0078] 실행 2 프로세스는 밀봉 컨테이너(88)내에 놓인 몇몇 예비성형 금속 제품(82)(예를 들면, 부품번호 1 내지 4)을 약 205MPa(약 15tsi)의 범위 내에서 정압으로 약 660℃ 온도에서 약 4시간의 범위의 기간 동안 처리하는 단계를 포함한다. 660℃ 온도는 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말(12)의 나트륨 함유 성분(예:몰리브덴산 나트륨)의 융점 온도 아래이다.

[0079] 위에서 언급한 바와 같이, 도 9에 잘 도시한 바와 같이, 실행 1 프로세스에 의해서 생산된 금속 제품(42) (예를 들어, 스퍼터 타겟(44))은 재료에 거쳐서 큰 이물질(예, 어두운 반점의 형태)을 보여주고 있다. 이와 대조적으로, 도 10에 잘 도시한 바와 같이, 실행 2 프로세스에 의해서 생산된 금속 제품(42) (예를 들어, 스퍼터 타겟(44))은 어느 시각적으로 뚜렷한 이물질을 보여주지 않고 있다.

[0080] 실행 1 프로세스

[0081] 실행 1 프로세스에 사용되는 예비성형 금속 제품(82)은 여기에 제공된 지침에 따라 생산된 "그린" 나트륨/몰리브덴 금속 분말(12)로부터 성형된다. 그린 나트륨/몰리브덴 금속 분말(12)을 스크린하여 입자 크기가 약 105㎛(-150 타일러 메쉬)보다 작게 한다. 그리고 나서 스크린된 분말을 약 225MPa(약 16.5 tsi) 내지 약 275MPa(약 20 tsi)의 범위에서 균일한 축선 압력 하에서 냉간 프레스하여, 예비성형 실린더 또는 제품(82)을 생산한다. 예비성형 실린더(82)를 그런 다음에 저 탄소강의 컨테이너(84)내에 배치하고 여기에 기술한 방식으로 밀봉한다.

[0082] 밀봉 컨테이너(88)(도 8B)내에 배치된 후, 예비성형 실린더(82)를 이미 설명한 방식으로 동적인 진공 (예 :약 750 millitorr)하에서 약 400℃의 온도로 가열함으로써 탈가스한다. 탈가스된 밀봉 컨테이너(88)를 그 다음에 약 8 시간의 동안 약 1250℃의 온도에서 약 102MPa(즉, 7.375 tsi)의 정압에서 처리한다. 그 결과 압축된 금속 제품(예: 제품(42))을 그 다음에 각 여섯 디스크 모양의 제품으로 자르며, 각 제품을 이후에 최종 스퍼터 타겟 제품(44)을 형성하도록 가공한다. 디스크 번호 1을 압착 실린더의 상부 근처부터 매기고 계속해서 디스크 숫자 2-6를 압착 실린더를 내려가면서 매긴다. 대표 가공 디스크(즉, 스퍼터 타겟(44))은 도 9에 도시되어 있다.

[0083] 도 9를 참조하면 알 수 있듯이, 실행 1 프로세스에 따라 생산된 실린더로 만든 스퍼터 타겟(44)는 어두운 지역이나 반점으로 나타나는 복수의 이물질(92)을 포함한다. 이물질(92)은 큰 덩어리의 재료에 걸쳐 일반적으로 존재하고 있다. 이후 분석은 이물질(92)이 산소와 탄소의 높은 레벨을 포함하는 것으로 나타난다. 또한, 어두운 반점이나 이물질(92)의 레이저 절제(ablation) ICP(유도 결합 플라즈마 방출 분광법)은 밝은 영역(94)내에 포함된 것들과 비교해 텅스텐과 칼륨의 낮은 레벨을 나타낸다. 디스크 1-6로부터의 데이터는 표 IV 및 V에 제공되어 있다.

[0084] 좀 더 구체적으로, 표 IV는 큐빅 센티멘터 당 그램 (g/cc)의 단위로 디스크의 밀도를 나타낸다. 표 IV에 표시되는 밀도는 디스크 볼륨을 계산하는 가공 디스크의 치수를 측정함으로서 결정된다. 각각의 가공 디스크의 측정 질량을 측정 부피로 나누어서 밀도에 도달한다. 이론 밀도의 비율로 표현되는 겉보기 밀도(apparent density)는 또한 제공된다. 표 IV는 또한 디스크의 외경에서 약 15 밀리미터(mm)의 거리에서, 로크웰 경도 "A"스케일(HRA)로 표현된 바와 같이, 어두운 반점(92)과 밝은 영역(94) 모두의 경도를 제공한다.

[0085] 표 IV

디스크 번호	밀도 (g/cc)	겉보기 밀도 (%)	밝은 영역의 HRA	어두운 반점의 HRA
1	-	-	-	-
2	-	-	41	39
3	7.82	96.1%	-	-
4	7.90	97.0%	43.5	31
5	8.01	98.4%	-	-
6	8.03	98.7%	41.5	34

[0086]

[0087] 표 V는 실행 1의 프로세스에 의해 만들어진 가공 디스크(즉, 스퍼터 타겟(44))의 다양한 화학적 속성을 제공한다. 좀 더 구체적으로, 디스크 1, 3, 5의 화학적 특성은 특히 디스크의 외경으로부터 약 5mm, 약 15mm 및 약 25mm의 위치에서, 디스크의 다양한, 외면, 중간, 그리고 내면의 위치에서 결정된다. 각 위치에 서의 나트륨 함유량은 두 원자 흡수AA)와 ICP 분석 기법에 의해 결정된다. 철, 망간, 텅스텐 및 구리 량은 글로우 방전 질량 분광법(GDMS)에 의해 결정된 바와 같이, ppm 단위로 표시된다.

[0088] 표 V

디스크 번호	위치	Na (AA) (wt.%)	Na (ICP) (wt.%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	W (ppm)	Cu (ppm)
1	내면	4.00	3.24	17000	90	140	22
	중간	4.19	3.37	22000	89	150	22
	외면	4.20	3.43	29000	110	140	25
3	내면	3.78	3.00	2600	-	-	-
	중간	3.78	2.91	950	13	110	7.5
	외면	3.77	2.96	880	12	130	7.9
5	내면	3.59	2.97	-	-	-	-
	중간	3.77	2.94	-	-	-	-
	외면	3.60	2.91	-	-	-	-

[0089]

[0090] 실행 2 프로세스

[0091] 4개 (즉, 부품 번호 1-4) 예비성형 금속 제품(82)은 실행 1 프로세스에 사용된다. 좀 더 구체적으로, 예비성형 금속 제품 부품 번호 1-3은 "그린" 나트륨/몰리브덴 금속 분말(12)로부터 성형되며, 그린 나트륨/몰리브덴 금속 분말(12)을 스크린하여 입자 크기가 약 105㎛(-150 타일러 메쉬)보다 작게 한다. 예비성형 금속 제품 부품 번호 4는 건조 나트륨/몰리브덴 금속 분말(12)로부터 만들어서 스크린하여, 약 225MPa(약 16.5 tsi) 내지 약 275MPa(약 20 tsi)의 범위의 크기의 입자를 가지는 입자 혼합물을 만든다.

[0092] 예비성형 금속 제품 부품 1를 함유하는 밀봉 컨테이너(88)를 스테인리스 강으로 만든다. 예비성형 금속 제품 부품 2를 함유하는 밀봉 컨테이너를 저 탄소강로 만들고 몰리브덴 호일로 라이닝한다. 예비성형 금속 제품 부품 3 및 4를 함유하는 밀봉 컨테이너를 저 탄소강로 만들고 라이닝하지 않는다.

[0093] 예비성형 금속 제품(82)(즉, 부품 번호 1-4에 해당)을 제작하는데 사용되는 다양한 분말을 약 225MPa(약 16.5 tsi) 내지 약 275MPa(약 20 tsi)의 범위에서 균일한 축선 압력 하에서 냉간 프레스하여, 위에 나타난 표 III에 제공된 밀도를 가진 예비성형 실린더(예, 예비성형 금속 제품(82))를 생산한다. 특히, 표 III에 확인된 실린더 2, 5, 9 및 13이 실행 2 프로세스에 사용된다.

[0094] 다양한 컨테이너(84)(예, 상술한 바와 같이, 스테인리스 강 또는 저 탄소강으로 제작되고 몰리브덴 호일로 라이닝되거나 되지 않은)내에 배치되기전, 예비성형 실린더(82)를, 실린더(82)내에 포함되어 있을 수 있는 불필요한 수분이나 휘발성 화합물을 제거하기 위해서, 건조 공기 분위내에서 약 110℃의 온도에서 약 16시간 동안 가열한다. 건조된 실린더(82)를 그런 다음에 이들 각각의 컨테이너내에 배치하고 여기에 기술한 방식으로 밀봉한다. 밀봉 컨테이너(88)을 이미 설명한 방식으로 동적인 진공 (약 750 millitorr)하에서 약 400℃의 온도로 가열함으로써 탈가스한다. 탈가스된 밀봉 컨테이너(88)를 그 다음에 약 4시간의 동안 약 660℃의 온도에서 약 205MPa(즉, 14.875 tsi)의 정압에서 처리한다.

[0095] 그 결과 압축된 금속 실린더(즉, 부품 1 내지 4)을 그 다음에 밀봉 컨테이너로부터 제거한다. 그러나, 밀봉 컨테이너로부터 부품 3을 분리하는 것은 불가능하다. 각자의 컨테이너(88)(예, 부품 1, 2 및 4)로부터 성공적으로 분리되어진 압축된 금속 실린더를 잘라서 다수의 디스크 모양의 제품으로 형성한다. 디스크 번호 1을 압착 실린더의 상부 근처부터 매기고 계속해서 아래로 가면서 디스크 번호를 증가한다. 그 다음에 디스크를 가공해서 최종 스퍼터 타겟(44)을 형성한다. 부품번호 2(저 탄소강으로 생산되고 몰리브덴 호일로 라이닝됨)로부터의 대표 디스크(즉, 스퍼터 타겟(44))는 도 9에 도시되어 있다. 중요하게도, 실행 2의 프로세스에 따라서 생산된 제품(42)(예, 스퍼터 타겟 디스크(44))중 아무것도, 실행 1의 프로세스에 의해 생산되고 도 9에 도시한 제품과 관련된 불균일성을 보여주지 않고 있다.

[0096] 표 VI는 다양한 부품 번호 1, 2 및 4로 만든 디스크의 밀도((g/cc)의 단위로)를 나타낸다. 표 VI에 표시되는 밀도는 디스크 볼륨을 계산하는 가공 디스크의 치수를 측정함으로서 결정된다. 각각의 가공 디스크의 측정 질량을 측정 부피로 나누어서 밀도에 도달한다. 이론 밀도의 비율로 표현되는 겉보기 밀도(apparent density)는 또한 제공된다. 표 VI는 또한 디스크의 외경에서 약 13 밀리미터(mm)의 거리에서, 로크웰 경도 "A"스케일(HRA)로 표현된 디스크의 경도를 제공한다.

[0097] 표 VI

부품 번호	디스크 번호	밀도 (g/cc)	겉보기 밀도 (%)	HRA
1	1	7.96	97.8%	40
	2	-	-	-
	3	8.07	99.2%	-
	4	8.07	99.1%	39.5
2	1	8.10	99.5%	43.5
	2	8.07	99.1%	-
	3	8.06	99.1%	-
	4	8.09	99.4%	41
4	1	7.95	97.6%	42
	2	7.94	97.5%	36

[0098]

[0099] 표 VII는 실행 2의 프로세스에 의해 만들어진 부품 1, 2 및 4로부터 취한 특정 디스크의 다양한 화학적 속성을 제공한다. 좀 더 구체적으로, 표 VII는 압축된 실린더의 상단 및 중간 부분에서 취한 디스크의 화학적 특성을 나열하고 표 VII에서, 디스크 "T"(상단)와 디스크 "M"(중간)으로서 확인할 수 있다. 상단 "T"와 중간 "M" 디스크에 대한 화학적 특성을 외부 위치 "O"와 중앙 위치 "C"에서, 각 디스크에서 두 개의 위치에서 측정한다. 중심 위치 "C"는 디스크의 외경으로부터 약 5mm 내지 약 10mm 범위의 위치에 놓여 있고, 반면에, 외부 위치 "O"는,

디스크의 외경 약 25㎜ 내지 약 35㎜의 범위에 위치에 놓여 있다. 각 위치에서 나트륨과 산소 함량은 ICP 분석 기술에 의해 결정되고 중량%로 제공된다. 철, 텅스텐, 실리콘, 크롬, 코발트, 니켈 량은 글로우 방전 질량 분광법(GDMS)에 의해 결정된 바와 같이, ppm 단위로 표시된다.

[0100] 표 VII

부품 번호	디스크 / 위치	Na (wt.%)	O_2 (wt.%)	Fe (ppm)	W (ppm)	Si (ppm)	Cr (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)
1	T/O	3.4	4.79	25	190	5.3	22	5.8	8.8
	T/C	3.37	4.95	38	200	5.9	38	3.8	8.3
	M/C	3.0	5.01	21	200	6.8	38	1.6	6.0
2	T/O	3.1	5.13	33	210	6.5	27	6.3	7.8
	T/C	3.16	4.83	26	240	8.2	39	8.9	7.7
	M/C	3.13	4.86	29	190	3.7	35	1.7	6.3
4	T/O	3.46	5.76	24	170	12	34	2.3	8.2
	T/C	3.6	5.24	28	240	9.5	21	5.5	6.3
	M/C	3.51	5.5	27	160	9.4	22	1.9	8.8

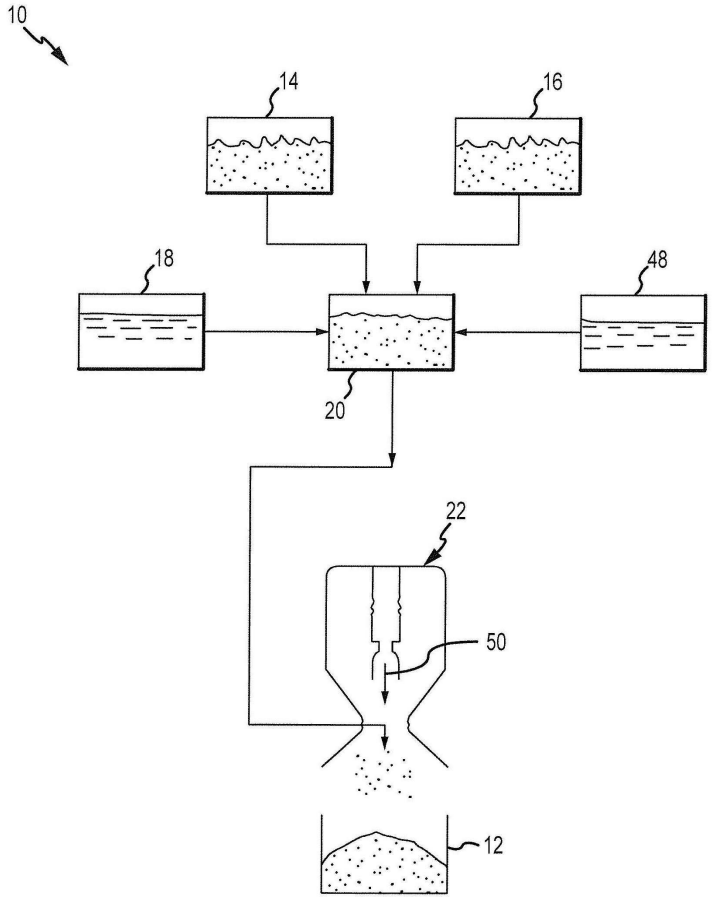
[0101]

[0102] 여전히 다른 변경예는 여기에 설명된 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말로 금속 제품을 생산할 수 있다. 예를 들어, 다른 실시예에서, 폐쇄 다이는 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급물로 채워질 수 있다. 그리고 나서 분말을, 생성 금속 제품의 밀도를 이론 밀도의 최소 90 %로 높이기 위해 충분한 압력과 온도로 압축 할수 있다. 여전히 다른 변경예는 나트륨/몰리브덴 복합 금속 분말의 공급물을 제공하고 분말을 압축하여 예비성형 금속 제품을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 그리고 나서 제품을 밀봉 컨테이너 내에 위치시켜서 몰리브덴산 나트륨의 융점보다 낮은 온도로 가열할 수 있다. 그 다음으로, 밀봉 컨테이너를 이론 밀도의 최소 90 %로 제품의 밀도를 높이기에 충분한 감소 비율에 압출할 수 있다.

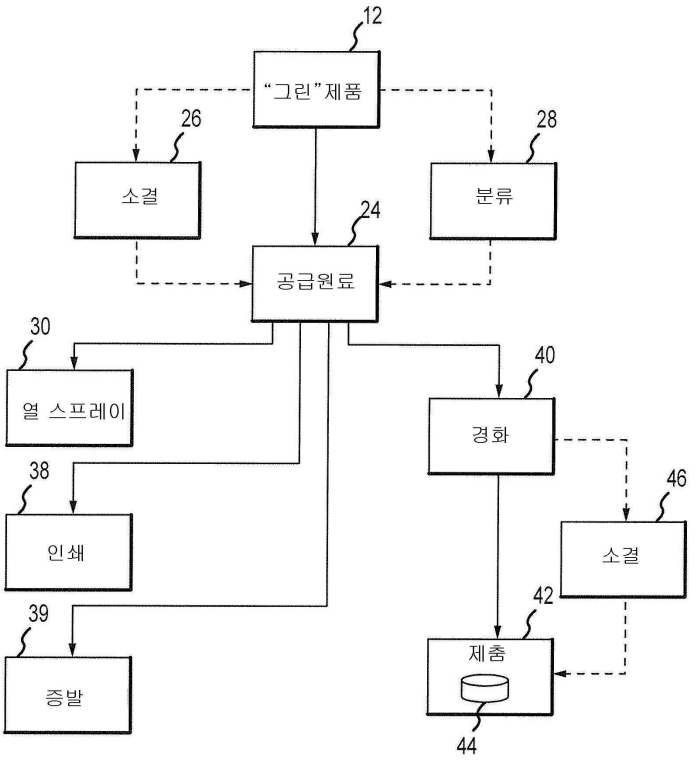
[0103] 여기에 본 발명의 양호일 실시예를 설명하였지만, 본 발명의 범위 내에서 개량이 이루어질 수 있다. 따라서. 본 발명은 첨부의 청구범위에 따라서 해석되어야한다.

도면

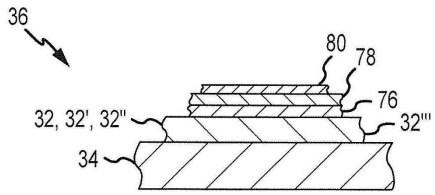
도면1



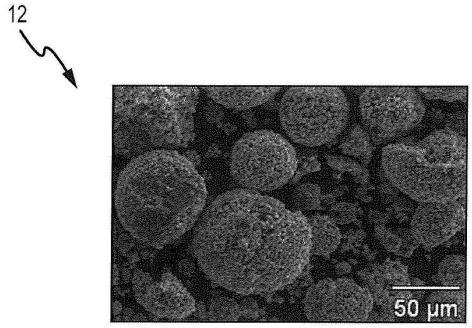
도면2


12
"그린" 제품
26
소결
28
분류
24
공급원료
30
열 스프레이
40
경화
38
인쇄
46
소결
39
증발
42
제춤
44

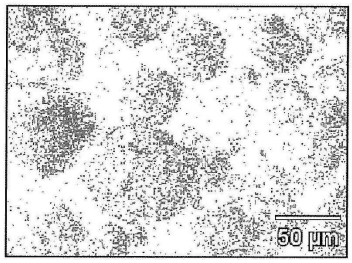
도면3


36
80
78
76
32, 32', 32"
32'''
34

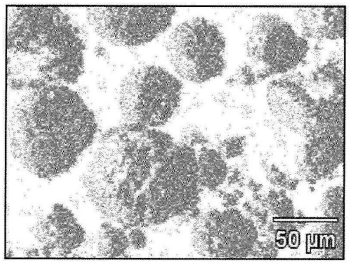
도면4


12
50 μm

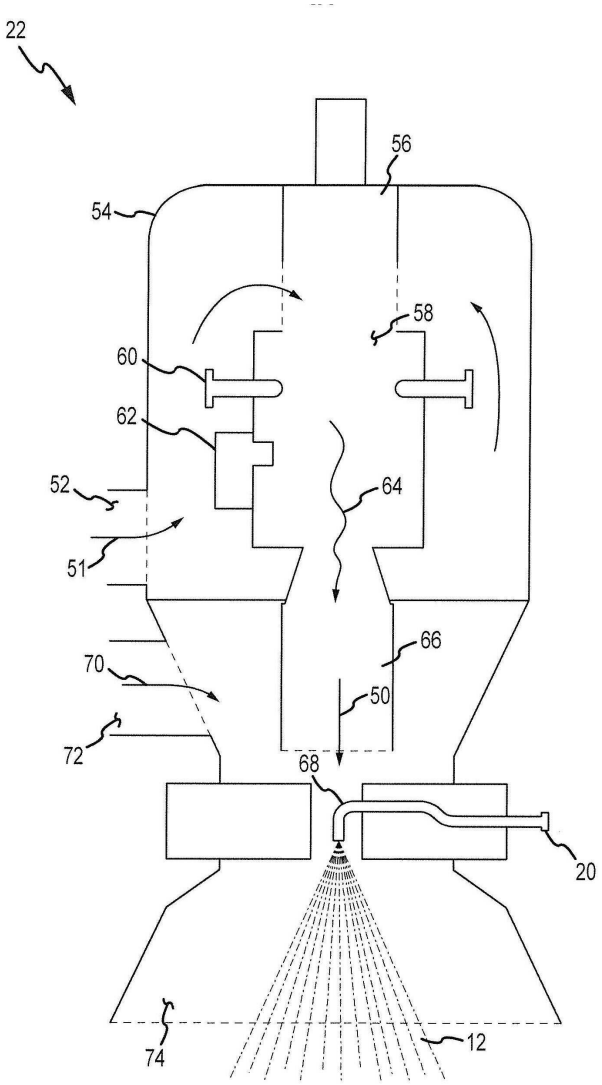
도면5a



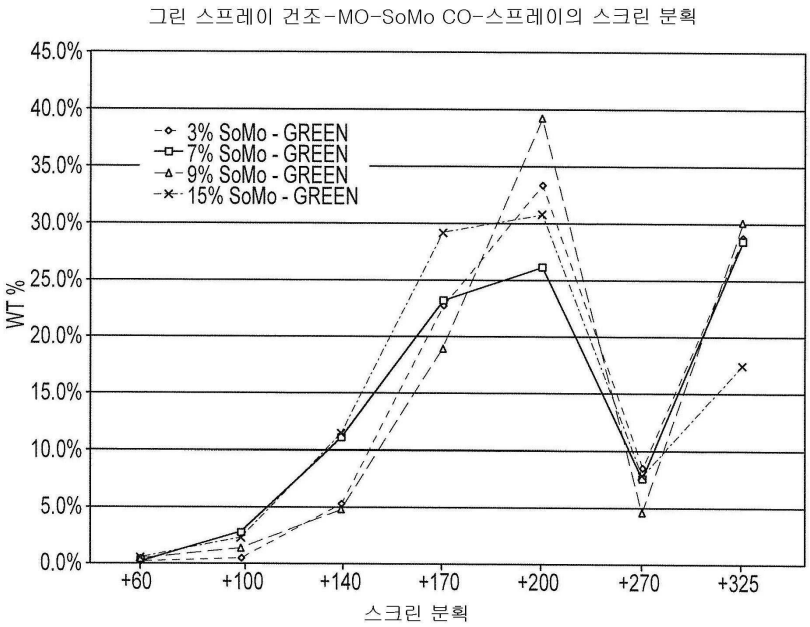
도면5b



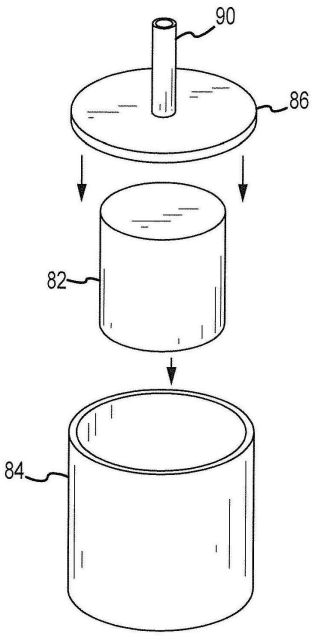
도면6



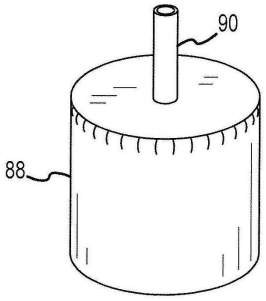
도면7


그린 스프레이 건조-MO-SoMo CO-스프레이의 스크린 분획
45.0%
40.0%
35.0%
30.0%
25.0%
20.0%
15.0%
10.0%
5.0%
0.0%
WT %
3% SoMo - GREEN
7% SoMo - GREEN
9% SoMo - GREEN
15% SoMo - GREEN
+60
+100
+140
+170
+200
+270
+325
스크린 분획

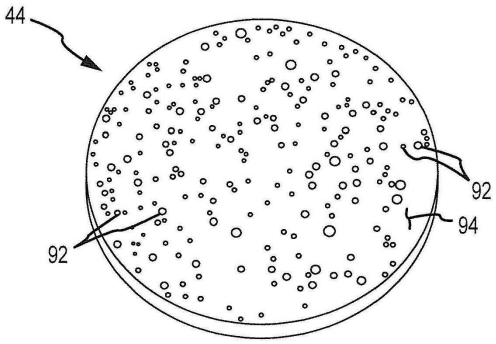
도면8a


90
86
82
84

도면8b



도면9



도면10

