

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5452623号
(P5452623)

(45) 発行日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(24) 登録日 平成26年1月10日 (2014. 1. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 C 1/04 (2006. 01)

C 2 2 C 1/04 D

C 2 2 C 1/05 (2006. 01)

C 2 2 C 1/05 A

B 2 2 F 3/15 (2006. 01)

B 2 2 F 3/15 G

C 2 2 C 27/04 (2006. 01)

C 2 2 C 27/04 1 O 2

C 2 2 C 32/00 (2006. 01)

C 2 2 C 32/00 X

請求項の数 23 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2011-552013 (P2011-552013)
 (86) (22) 出願日 平成21年5月14日 (2009. 5. 14)
 (65) 公表番号 特表2012-518724 (P2012-518724A)
 (43) 公表日 平成24年8月16日 (2012. 8. 16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/043992
 (87) 国際公開番号 W02010/098780
 (87) 国際公開日 平成22年9月2日 (2010. 9. 2)
 審査請求日 平成23年10月13日 (2011. 10. 13)
 (31) 優先権主張番号 12/392, 792
 (32) 優先日 平成21年2月25日 (2009. 2. 25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 506032048
 クライマックス・エンジニアード・マテリ
 アルズ・エルエルシー
 アメリカ合衆国アリゾナ州85004-2
 306, フェニックス, ノース・セントラ
 ル・アベニュー 333
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナトリウム／モリブデン粉末圧縮体およびその同じものを製造するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナトリウム／モリブデン複合金属粉末の供給物を提供し、ここで、該ナトリウム／モリブデン複合金属粉末は、融合して一緒になって複合金属粉末の個々の粒子を形成しているナトリウムおよびモリブデンのサブ粒子の均質な分散物を含み、該ナトリウム／モリブデン複合金属粉末は、少なくとも85重量%のモリブデンを含み；

前記ナトリウム／モリブデン複合金属粉末を十分な圧力の下で圧縮して予備成形された物品を形成し；

前記予備成形された物品を密閉された容器に入れ；

前記密閉された容器の温度を660 ~ 1250 の範囲の温度まで上げ；そして

前記密閉された容器に、物品の密度を理論密度の少なくとも90%まで増大させるのに十分な時間、等方圧をかける；

ことを含む、金属物品を製造するための方法。

【請求項 2】

前記密閉された容器の温度を上げることが、前記密閉された容器の温度を660 ~ 800 の範囲の温度まで上げることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記密閉された容器の温度を上げることが、前記密閉された容器の温度を660 の温度に上げることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

10

20

前記密閉された容器に等方圧をかけることが、前記密閉された容器に1 0 2 M P a ~ 2 0 5 M P aの範囲の等方圧をかけることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記密閉された容器に等方圧をかけることが、前記密閉された容器に2 0 5 M P aの等方圧をかけることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記密閉された容器に等方圧をかけることが、4時間~8時間の範囲の時間実施される、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記密閉された容器に等方圧をかけることが、4時間の時間実施される、請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記圧縮が、前記ナトリウム/モリブデン複合金属粉末に6 7 M P a ~ 1 , 1 0 3 M P aの範囲の一軸圧力をかけて予備成形された物品を形成することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記圧縮が前記ナトリウム/モリブデン複合金属粉末に1 3 8 M P a ~ 4 1 4 M P aの範囲の冷間等方圧をかけて予備成形された物品を形成することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項10】

さらに、前記密封された容器に等方圧をかけることの前に、前記密封された容器を排気し、一方で前記密封された容器を加熱することにより前記予備成形された物品を脱気することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記脱気が前記密封された容器を7 5 0ミリt o r rの圧力まで排気することを含む、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記脱気が前記密封された容器をモリブデンの酸化温度より下の温度まで加熱することを含む、請求項10に記載の方法。

【請求項13】

前記脱気が前記密封された容器を1 0 0 ~ 4 0 0の範囲の温度まで加熱することを含む、請求項10に記載の方法。

【請求項14】

前記脱気が前記密封された容器を2 5 0の温度に2時間の時間加熱することを含む、請求項10に記載の方法。

【請求項15】

前記密封された容器に等方圧をかけることが、前記密封された容器に前記物品の密度を理論密度の少なくとも9 7 %まで増大させるのに十分な時間等方圧をかけることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項16】

さらに、前記予備成形された物品を密封された容器に入れる前に、前記予備成形された物品を1 0 0 ~ 2 0 0の範囲の温度まで加熱することにより前記予備成形された物品を乾燥させることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項17】

前記予備成形された物品を乾燥させることが、前記予備成形された物品を1 1 0の温度に1 6時間の時間加熱することを含む、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

さらに、前記圧縮の前に、前記ナトリウム/モリブデン複合金属粉末の供給物を1 0 0 ~ 2 0 0の範囲の温度まで加熱することにより前記ナトリウム/モリブデン複合金属粉末の供給物を乾燥させることを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 19】

前記ナトリウム / モリブデン複合金属粉末の供給物の前記乾燥が、前記ナトリウム / モリブデン複合金属粉末の供給物を 110 の温度に 2 時間 ~ 24 時間 の範囲の時間加熱することを含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記密閉された容器の温度を 660 ~ 1250 の範囲の温度まで上げることが、前記密閉された容器の温度を斑点温度より低い温度まで上げることを含む、ここで、斑点温度とは、この温度を超えると前記金属物品が暗い斑点または変色した領域の形の局在する不均質性を含むようになる温度であり、該暗い斑点または変色した領域は暗い斑点または変色した領域以外の領域の酸素および炭素のレベルよりも高いレベルの酸素および炭素を有する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 21】

ナトリウム / モリブデン複合金属粉末の供給物を提供し、ここで、該ナトリウム / モリブデン複合金属粉末は、融合して一緒になって複合金属粉末の個々の粒子を形成しているナトリウムおよびモリブデンのサブ粒子の均質な分散物を含み、該ナトリウム / モリブデン複合金属粉末は、少なくとも 85 重量% のモリブデンを含み；

前記ナトリウム / モリブデン複合金属粉末を十分な圧力の下で圧縮して予備成形された物品を形成し；

前記予備成形された物品を密閉された容器に入れ；

前記密閉された容器の温度を斑点温度より低い温度まで上げ、ここで、斑点温度とは、この温度を超えると前記金属物品が暗い斑点または変色した領域の形の局在する不均質性を含むようになる温度であり、該暗い斑点または変色した領域は暗い斑点または変色した領域以外の領域の酸素および炭素のレベルよりも高いレベルの酸素および炭素を有する；そして

20

前記密閉された容器に、前記物品の密度を理論密度の少なくとも 90 % まで増大させるのに十分な時間、等方圧をかける；

ことを含む、金属物品を製造するための方法。

【請求項 22】

前記斑点温度が 1250 未満である、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記斑点温度が 660 を超える、請求項 22 に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は概して金属粉末組成物に、より具体的にはナトリウム / モリブデン粉末圧縮体 (powder compacts) およびナトリウム / モリブデン粉末圧縮体を作るための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

モリブデンコーティングは当技術で周知であり、多種多様な適用において様々なプロセスにより適用される可能性がある。モリブデンコーティングに関する 1 つの適用は、光電池の製造にある。より具体的には、あるタイプの高効率多結晶性薄膜光電池は CuInGaSe_2 を含む吸収層を含む。そのような光電池は一般に、吸収層を構成する元素にちなんで “CIGS” 光電池と呼ばれる。一般的な構造において、 CuInGaSe_2 吸収層はその上に堆積したモリブデンフィルムを有するソーダ石灰ガラス支持体上で形成する、または “成長させる”。興味深いことに、モリブデンフィルムを通して拡散するソーダ石灰ガラス支持体からの少量のナトリウムは電池の効率を増大させるのに役立つことが分かっている。例えば、K. Ramanathan et al, Photovolt. Res. Appl. 11 (2003), 225; John H. Scofield et al., Proc. of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, New York, 1995, 164-167 を参照。そのような効率の増大は、CIGS 電池がソ

40

50

ーダ石灰ガラス支持体上に堆積している構造において自動的に実現されるが、他のタイプの支持体が用いられる場合に効率の増大を実現するのはかなり難しいことが証明されている。

【 0 0 0 3 】

例えば、電池をより軽く作ることができる、および様々な形状に容易に形作ることができるように柔軟な支持体上にC I G S電池を形成することに関心がある。そのような電池は作られて使用されているが、含まれている柔軟な支持体はナトリウムを含まない。従って、そのような支持体上に製造されたC I G S電池の性能はモリブデン層にナトリウムをドーピングすることにより向上する可能性がある。例えば、Jae Ho Yun et al., Thin Solid Films, 515, 2007, 5876-5879を参照。

10

【 先行技術文献 】

【 非特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 非特許文献 1 】 K. Ramanathan et al, Photovolt. Res. Appl. 11 (2003), 225

【 非特許文献 2 】 John H. Scofield et al., Proc. of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, New York, 1995, 164-167

【 特許文献 3 】 Jae Ho Yun et al., Thin Solid Films, 515, 2007, 5876-5879

【 発明の概要 】

【 0 0 0 5 】

1 態様に従う金属物品を製造するための方法は、以下のことを含んでいてよい：ナトリウム / モリブデン複合金属粉末の供給物を提供し；そのナトリウム / モリブデン複合金属粉末を十分な圧力の下で圧縮して予備成形された物品を形成し；その予備成形された物品を密閉された容器に入れ；その密閉された容器の温度をモリブデンの焼結温度より低い温度まで上げ；そして、その密閉された容器に、物品の密度を理論密度の少なくとも約 9 0 % まで増大させるのに十分な時間の間、等方圧 (i s o s t a t i c p r e s s u r e) をかける。このプロセスに従って製造された金属物品も開示する。

20

【 0 0 0 6 】

金属物品を製造するための別の方法は、以下のことを含んでいてよい：ナトリウム / モリブデン複合金属粉末の供給物を提供し；そのナトリウム / モリブデン複合金属粉末を十分な圧力の下で圧縮して予備成形された物品を形成し；その予備成形された物品を密閉された容器に入れ；その密閉された容器の温度をモリブデン酸ナトリウムの融点より低い温度まで上げ；そして、その密閉された容器に、物品の密度を理論密度の少なくとも約 9 7 % まで増大させるのに十分な時間の間、等方圧をかける。

30

【 0 0 0 7 】

本発明の説明的であり現在好まれている態様を付随する図面において示し、ここで：

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 8 】

【 図 1 】 図 1 は、ナトリウム / モリブデン複合金属粉末を製造するために利用してよい基本的なプロセスの工程の 1 態様の図式的表現である；

【 図 2 】 図 2 は、その複合金属粉末混合物を加工するための方法を描写するプロセス流れ図である；

40

【 図 3 】 図 3 は、ナトリウム / モリブデン金属層を有する光電池の立面図での拡大された断面図である。

【 図 4 】 図 4 は、ナトリウム / モリブデン複合金属粉末混合物の走査型電子顕微鏡画像である；

【 図 5 a 】 図 5 a は、図 4 の画像中のナトリウムの分散を示す、エネルギー分散 X 線分光分析により生成されたスペクトル図表である；

【 図 5 b 】 図 5 b は、図 4 の画像中のモリブデンの分散を示す、エネルギー分散 X 線分光分析により生成されたスペクトル図表である；

【 図 6 】 図 6 は、パルス燃焼噴霧乾燥装置の 1 態様の図式的表現である；および

50

【図 7】図 7 は、本明細書で提供される教示に従って製造された典型的な複合金属粉末のふるい分け画分の分布 (screen fraction distributions) を示すプロットである；

【図 8 a】図 8 a は、容器および予備成形された金属物品の分解透視図である；

【図 8 b】図 8 b は、予備成形された金属物品を含む密閉された容器の透視図である；

【図 9】図 9 は、実行 1 のプロセスに従って製造された金属物品の絵で表した表現であり、その中に含まれる複数の不均質性 (inhomogeneities) を示す；および

【図 10】図 10 は、実行 2 のプロセスに従って製造された金属物品の絵で表した表現である。

10

【発明を実施するための形態】

【0009】

ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 を製造するためのプロセスまたは方法 10 を図 1 において図説し、簡潔に記述すると、それはモリブデン金属粉末 14 の供給および例えばモリブデン酸ナトリウム (Na_2MoO_4) の粉末のようなナトリウム化合物 16 の供給を含んでいてよい。モリブデン金属粉末 14 およびモリブデン酸ナトリウム粉末 16 を液体 18、例えば水と組み合わせてスラリー 20 を形成する。次いでそのスラリー 20 を、ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 を製造するために、例えばパルス燃焼噴霧乾燥機 22 により噴霧乾燥することができる。

【0010】

20

ここで、主に図 2 を参照し、そのナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 はその回収されたままの、または“未処理の (green)”形で様々なプロセスおよび適用のための供給原料 24 として用いられてよく、その多くが本明細書において示され、記述されており、その他のものは、本明細書で提供される教示に馴染んだ後当業者に明らかになるであろう。あるいは、その“未処理の”複合金属粉末 12 は、例えば焼結 26 により、分類 28 により、またはそれらの組み合わせにより、供給原料 24 として用いられる前にさらに加工されてよい。ナトリウム / モリブデン複合金属粉末供給原料 24 は (例えば“未処理の”形または加工された形のどちらかで)、ナトリウム / モリブデンフィルム 32 を支持体 34 の上に堆積させるために熱溶射堆積プロセス 30 において用いられてよく、図 3 において最も良く分かる。そのようなナトリウム / モリブデンフィルム 32 は多種多様な適用において都合よく用いられてよい。例えば、下記でさらに詳細に記述されるように、そのナトリウム / モリブデンフィルム 32 は光電池 36 の一部を構成してよく、光電池 36 の効率を向上させるために用いられてよい。交互の堆積プロセスにおいて、複合金属粉末 12 は印刷プロセス 38 における供給原料 24 として用いられてもよく、それは支持体 34 上にナトリウム / モリブデンフィルムまたはコーティング 32' を形成するために用いられてもよい。

30

【0011】

さらにもっと別の態様において、複合金属粉末供給原料 24 は、ここでもその“未処理の”形または加工された形のどちらかで、金属製品 42、例えばスパッタ標的 44 を製造するために工程 40 において圧密化されて (consolidated) よい。金属製品 42 は圧密化 40 から直接“そのまま”用いられてよい。あるいは、その圧密化された製品はさらに例えば焼結 46 により加工されてよく、その場合、その金属製品 42 は焼結された金属製品を構成するであろう。金属製品 42 がスパッタ標的 44 を (すなわち、焼結された形または焼結されていない形のどちらかで) 構成する場合、そのスパッタ標的 44 は、支持体 34 上にナトリウム / モリブデンフィルム 32' を堆積させるためにスパッタ堆積装置 (示していない) において用いることができる。図 3 参照。

40

【0012】

ここで、主に図 4、5 a、5 b を参照し、そのナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 は複数の一般に球状の形をした粒子を含み、それはそれ自体がより小さい粒子の凝集体である。従って、本明細書においてその複合金属粉末 12 はあるいは“BB”で形成され

50

た“サッカーボール”として特徴付けることができる。さらに、図5aおよび5bにより明示されるように、ナトリウムはモリブデンの内部で高度に分散している。すなわち、本発明のナトリウム／モリブデン複合粉末は単なるナトリウム金属粉末とモリブデン金属粉末の組み合わせではなく、むしろ融合または凝集体化して一緒になったナトリウムおよびモリブデンサブ粒子(sub-particles)の実質的に均質な分散物または複合混合物を含む。そのナトリウム／モリブデン金属粉末複合物は高密度でもあり、好都合な流動特性を有している。本明細書においてさらに詳細に論じられるように、本明細書で提供される教示に従って製造された典型的なナトリウム／モリブデン複合金属粉末12は、約2g/cc～約3g/ccの範囲のScott密度を有してよい。本明細書で示され、記述される様々な実施例の組成物に関して、Hall流動性は約35s/50g未満から30s/50gほどの低さまでに及ぶ。

10

【0013】

本発明の重要な利点は、それがそうでなければ一般に用いられる方法によっては達成するのが困難または不可能であるモリブデンおよびナトリウムの組み合わせを提供することである。従って、本発明は、インゴット冶金プロセスを用いて達成するのが困難または不可能である、ナトリウム／モリブデン粉末内部の、およびその粉末から製造された金属物品内部のナトリウムの有意により高い濃度を得るための手段を提供する。さらに、たとえそのナトリウム／モリブデン複合金属粉末が粉末状の材料を含んでいるとしても、それはナトリウムおよびモリブデン粒子の単なる混合物ではない。代わりに、そのナトリウムおよびモリブデンサブ粒子は実際にはその粉末状の金属製品の個々の粒子がナトリウムおよびモリブデンの両方を含むように融合して一緒になっている。従って、本発明に従うナトリウム／モリブデン複合粉末を含む粉末状供給原料24は、(例えば比重の差により)分離してナトリウム粒子およびモリブデン粒子にはならないであろう。さらに、そのナトリウム／モリブデン複合金属粉末から製造されたコーティングまたはフィルムは、CIGS光電池の効率を増大させるための有意により高い量のナトリウムを有するであろう。そのような堆積プロセスは、そのそれぞれが異なる堆積速度を有するであろう別々のモリブデンおよびナトリウム粒子の共堆積または別々のモリブデンおよびナトリウムを含むスパッタ標的の共堆積に頼らないため、そのフィルムの化学組成はそのナトリウム／モリブデン金属粉末の組成に類似している可能性がある。

20

【0014】

ナトリウムがモリブデン全体に渡って高度に、かつ均一に分散している複合金属粉末を提供する能力と関係する利点の他に、本明細書で開示される複合金属粉末は高い密度および流動性によっても特徴付けられ、それによりその複合金属粉末を当技術において現在既知である、または将来開発される可能性のある多種多様な粉末冶金プロセスにおいて都合よく用いることが可能になる。例えば、そのナトリウムモリブデン複合金属粉末は、ナトリウム／モリブデンフィルムまたはコーティングを様々な支持体上に堆積させるために多種多様な熱溶射堆積装置および関係するプロセスにおいて容易に用いることができる。その粉末は多種多様な圧密化プロセス、例えば冷および熱間等方圧プレスプロセスならびにプレスおよび焼結プロセス、熱間軸プレス(hot axial pressing)プロセス、ならびに押し出しにおいても容易に用いることができる。その高い流動性は本明細書で開示される粉末が容易に型穴を満たすことを可能にし、一方でその高い密度は後の焼結の間に起こる可能性がある縮みを最小限にする。焼結は、不活性雰囲気中で、または水素中で加熱してその圧縮体の酸素含有量をさらに低減させることにより成し遂げることができる。

30

40

【0015】

別の態様において、そのナトリウム／モリブデン複合金属粉末はスパッタ標的を形成するために用いることができ、次いでそれを後のナトリウム／モリブデンフィルムおよびコーティングを形成するためのスパッタ堆積プロセスにおいて用いることができる。1態様において、そのようなナトリウム／モリブデンフィルムは光電池のエネルギー変換効率を増大させるために用いることができる。

50

【 0 0 1 6 】

本発明のナトリウム／モリブデン複合金属粉末 1 2、それらを製造するための方法、およびどのようにそれらを用いて支持体上のナトリウム／モリブデンコーティングまたはフィルムを製造することができるかを簡潔に記述したが、その複合粉末の様々な態様、ならびにその複合粉末を製造する、および用いるための方法を、ここで詳細に記述する。

【 0 0 1 7 】

ここで、戻って主に図 1 を参照し、ナトリウム／モリブデン複合粉末 1 2 を製造するための方法 1 0 は、モリブデン金属粉末 1 4 の供給およびナトリウム化合物 1 6 の供給を含んでいてよい。モリブデン金属粉末 1 4 は約 $0.1 \mu\text{m}$ ~ 約 $15 \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有するモリブデン金属粉末を含んでいてよいが、他の大きさを有するモリブデン金属粉末 1 4 を同様に用いてもよい。本発明における使用に適したモリブデン金属粉末は、C l i m a x M o l y b d e n u m , a F r e e p o r t - M c M o R a n C o m p a n y から、および C l i m a x M o l y b d e n u m C o m p a n y , a F r e e p o r t - M c M o R a n C o m p a n y , F t . M a d i s o n O p e r a t i o n s、アイオワ州フォートマディソン（米国）から商業的に入手可能である。あるいは、他の源からのモリブデン金属粉末を用いてもよい。

【 0 0 1 8 】

ナトリウム化合物 1 6 はモリブデン酸ナトリウムをその無水形（すなわち Na_2MoO_4 ）で、またはその二水和物（すなわち $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）としてのどちらかで含んでいてよいが、ナトリウム元素、 Na_2O および $\text{Na}(\text{OH})$ （それらに限定されない）を含む他のナトリウムを含む物質を用いてもよい。モリブデン酸ナトリウムは通常粉末の形で入手可能であり、広い範囲の大きさのいずれを含んでいてもよい。モリブデン酸ナトリウムは水中で可溶性であるため、モリブデン酸ナトリウム粉末 1 6 の粒径は水が液体 1 8 として用いられる態様では特に重要ではない。本発明における使用に適したモリブデン酸ナトリウム粉末はアイオワ州フォートマディソン（米国）の C l i m a x M o l y b d e n u m C o m p a n y , a F r e e p o r t - M c M o R a n C o m p a n y , F t . M a d i s o n O p e r a t i o n s から商業的に入手可能である。あるいは、他の源からモリブデン酸ナトリウムを得てもよい。

【 0 0 1 9 】

モリブデン金属粉末 1 4 およびモリブデン酸ナトリウム 1 6 は液体 1 8 と混合されてスラリー 2 0 を形成してよい。一般的に言って、液体 1 8 は脱イオン水を含んでいてよいが、他の液体、例えばアルコール類、揮発性の液体、有機性の液体、およびそれらの様々な混合物も用いられてよく、それは本明細書で提供される教示に馴染んだ後当業者に明らかになるであろう。従って、本発明は本明細書で記述される特定の液体 1 8 に限定されるものと考えられるべきではない。液体 1 8 に加えてさらに結合剤 4 8 も用いられてよいが、結合剤 4 8 の添加は必須ではない。本発明における使用に適した結合剤 4 8 にはポリビニルアルコール（PVA）、C a r b o w a x、およびそれらの混合物が含まれるが、それらに限定されない。結合剤 4 8 は、モリブデン金属粉末 1 4 およびモリブデン酸ナトリウム 1 6 を添加する前に、液体 1 8 と混合することができる。あるいは、結合剤 4 8 はスラリー 2 0 に、すなわちモリブデン金属 1 4 およびモリブデン酸ナトリウム 1 6 を液体 1 8 と組み合わせた後に添加することができるであろう。

【 0 0 2 0 】

スラリー 2 0 は約 1 5 重量% から約 2 5 重量% までの液体（例えば、液体 1 8 単独、または結合剤 4 8 と組み合わせた液体 1 8 のどちらか）を含んでいてよく、残りはモリブデン金属粉末 1 4 およびナトリウム化合物 1 6 を含む。ナトリウム化合物 1 6（例えばモリブデン酸ナトリウム）は、望ましい量の“保持された”ナトリウムを有する複合金属粉末 1 2 および／または最終的な製品をもたらすのに適した量で添加することができる。保持されたナトリウムの量は広い範囲の要因に応じて変動するので、本発明はいずれかの特定の量のナトリウム化合物 1 6 の提供に限定されるものと考えられるべきではない。スラリー 2 0 において提供されるであろうナトリウム化合物 1 6 の量に影響を及ぼす可能性のあ

10

20

30

40

50

る要因には、製造されるであろう個々の製品、例えばナトリウム／モリブデン複合金属粉末 12 が焼結しているかどうか、および望ましい量の保持されたナトリウムが粉末供給原料（例えば 24）中に、または堆積したフィルムもしくはコーティング（例えば 32、32'、32''）中に存在するかどうかに応じて採用される可能性のある個々の“下流の”プロセスが含まれるが、それらに限定されない。しかし、例として、モリブデン金属 14 およびモリブデン酸ナトリウム 16 の混合物は約 1 重量％から約 15 重量％までのモリブデン酸ナトリウム 18 を含んでいてよい。従って、全体として、スラリー 20 は約 0 重量％（すなわち結合剤無し）から約 2 重量％までの結合剤 48 を含んでいてよい。スラリー 20 の残りは、モリブデン金属粉末 14（例えば約 5.8 重量％から約 8.4 重量％までの範囲の量で）およびモリブデン酸ナトリウム 16（例えば約 1 重量％から約 15 重量％までの範囲の量で）を含んでいてよい。

10

【0021】

次いでスラリー 20 を、本明細書で提供される教示に馴染んだ後当業者に明らかになるであろうように、複合金属粉末製品 12 を製造するために、当技術で現在既知である、または将来開発される可能性のある広い範囲のプロセスのいずれかにより噴霧乾燥してよい。従って、本発明はいずれかの特定の乾燥プロセスに限定されるものと考えられるべきではない。しかし、例として、一態様において、スラリー 20 をパルス燃焼噴霧乾燥機 22 で噴霧乾燥する。より具体的には、パルス燃焼噴霧乾燥機 22 は“金属粉末および同じものを製造するための方法”と題された Larink, Jr. の米国特許第 7,470,307 号で示され記述されているタイプのものであってよく、それをそれが開示する全てに

20

【0022】

ここで図 1 および 6 を参照すると、スラリー 20 をパルス燃焼噴霧乾燥機 22 の中に供給してよく、そこでスラリー 20 は、音速または音速付近でパルス化されている（pulse）高温ガス（単数または複数）50 の流れに衝突する（impinges）。高温ガス 50 の音速パルスはスラリー 20 と接触し、実質的にすべての水を排除し（drive-off）、複合金属粉末製品 12 を形成する。高温ガス 50 の脈動流（pulsating stream）の温度は約 300 ～ 約 800 の範囲、例えば約 465 ～ 約 537、より好ましくは約 500 であってよい。一般的に言えば、高温ガス 50 の脈動流の温度はスラリー構成要素の融点未満であるが、ナトリウム元素の融点未満ではない。しかし、スラリー 20 は通常はかなりの量の熱がスラリー 20 に移るのに十分に長い間高温ガス 50 と接触せず、それはナトリウム金属の融点が高いため重要である。例えば、典型的な態様において、スラリー 20 は一般に高温ガス 50 の脈動流との接触の間に約 93 ～ 約 121 の範囲の温度まで加熱されると推定される。

30

【0023】

上記のように、高温ガス 50 の脈動流は、当分野において周知であり容易に商業的に入手可能であるタイプのパルス燃焼システム 22 によりもたらすことができる。例として、一態様において、パルス燃焼システム 22 は米国特許第 7,470,307 号において示され記述されているタイプのパルス燃焼システムを含んでいてよい。ここで図 6 を参照すると、燃焼用空気 51 を入口 52 を通してパルス燃焼システム 22 の外側シェル 54 の中に低圧で（例えばポンプで）供給することができ、そこでそれは一方向空気弁 56 を通って流れる。次いで空気は同調燃焼室（tuned combustion chamber）58 に入り、ここで燃料が燃料弁または燃料口 60 を通して添加される。次いで燃料-空気混合物を種火（pilot）62 により点火して高温燃焼ガス 64 の脈動流を作り出し、それをさまざまな圧力、例えば、燃焼ファン圧力を約 15,000 Pa（約 2.2 psi）～ 約 20,000 Pa（約 3 psi）上回る範囲に加圧することができる。高温燃焼ガス 64 の脈動流は噴霧器 68 に向かって排気管 66 を急降下する。望ましい温度を有する高温ガス 50 の脈動流を得るため、噴霧器 68 の真上で急冷用空気 70 を入口 72 を通して供給することができ、これを高温燃焼ガス 64 とブレンドすることができる。スラリー 20 を噴霧器 68 により高温ガス 50 の脈動流の中に導入する。次いで、噴霧され

40

50

たスラリーは円錐形の出口 7 4 で分散することができ、その後、一般に用いられる丈が高い形の乾燥室（示していない）に入ることができる。さらに下流において、その複合金属粉末製品 1 2 を、標準的な収集設備、例えばサイクロンおよび／またはバグハウス（bag houses）（これらも示していない）を用いて回収することができる。

【 0 0 2 4 】

パルス化された操作では、空気弁 5 6 の開閉を繰り返し、空気を燃焼室 5 8 の中に入れ、その燃焼のために閉めることを交互に行う。そのような繰り返しでは、空気弁 5 6 を前の燃焼エピソード（episode）の直後に次のパルスのために再開放することができる。次いで、再開放は次の空気装填物（例えば燃焼用空気 5 1）が入ることを可能にする。次いで、燃料弁 6 0 は燃料を再び入れ、上記のように混合物が燃焼室 5 8 で自己発火する。空気弁 5 6 の開閉および室 5 8 における燃料のパルス化した方式での燃焼のこの繰り返しは、さまざまな周波数、例えば、他の周波数を用いてもよいが、約 8 0 H z から約 1 1 0 H z までで制御可能である可能性がある。

【 0 0 2 5 】

本明細書において記述されたパルス燃焼噴霧乾燥プロセスにより製造された“未処理の”ナトリウム／モリブデン複合金属粉末製品 1 2 を図 4、5 a および 5 b において図説し、それはそれら自体がより小さい粒子の凝集体である複数の概して球状の形状の粒子を含む。すでに記述したように、ナトリウムはモリブデン内部で高度に分散しており、一緒に融合しているナトリウムおよびモリブデンサブ粒子の実質的に均質な分散物または複合混合物を構成している。より具体的には、図 5 a はエネルギー分散 X 線分光分析（“EDS”）によりもたらされたスペクトル図表であり、図 4 に示す複合金属材料 1 2 の試料の内部にナトリウムが存在していることを図説している。図 5 b はエネルギー分散 X 線分光分析によりもたらされたスペクトル図表であり、その試料の内部にモリブデンが存在していることを示している。図 4 ならびに 5 a および 5 b を比較すると分かるように、ナトリウムは複合金属粉末製品 1 2 の全体に渡って概して均一に広く分散している。

【 0 0 2 6 】

一般的に言って、本明細書で提供される教示に従って製造される複合金属粉末製品 1 2 は広い範囲の大きさを含むと考えられ、約 1 μm から約 1 0 0 μm までの範囲の大きさ、例えば約 5 μm から約 4 5 μm まで、および約 4 5 μm から約 9 0 μm までの範囲の大きさを有する粒子を、本明細書で提供される教示に従うことにより容易に製造することができる。望まれるなら、複合金属粉末製品 1 2 を例えば工程 2 8（図 2）で分類して、より狭い大きさの範囲を有する製品 1 2 を提供してもよい。様々な代表的な複合金属粉末製品 1 2 のふるい分け分析を図 7 において提供し、それは 3、7、9 および 1 5 重量%のモリブデン酸ナトリウム 1 8 を含むスラリー組成物により製造された“未処理”の複合金属粉末製品 1 2 の粒径分布（Tyler メッシュによる）のプロットである。

【 0 0 2 7 】

上記のように、ナトリウム／モリブデン複合金属粉末 1 2 は高密度でもあり、かつ一般に非常に流動性が高い。代表的な複合金属粉末製品 1 2 は、本明細書で述べる様々な実施例で確認されるように、約 2 g / c c ~ 約 3 g / c c の範囲の S c o t t 密度（すなわち見かけ密度）を有する。H a l l 流動性は、これも本明細書で述べる様々な実施例で確認されるように、約 3 5 s / 5 0 g から 3 0 s / 5 0 g ほどの低さまでに及ぶ。しかし、1 つの実施例の組成物（すなわち実施例 1 2）は流れを有していなかった。

【 0 0 2 8 】

すでに記述したように、パルス燃焼システム 2 2 はその中にスラリー 2 0 が供給される高温ガス 5 0 の脈動流を提供する。接触域および接触時間は非常に短く、接触の時間は多くの場合 1 マイクロ秒の何分の 1 程度である。このように、高温ガス 5 0、音波、およびスラリー 2 0 の物理的相互作用が複合金属粉末製造物 1 2 を生成する。より具体的には、スラリー 2 0 の液体構成要素 1 8 は、高温ガス 5 0 の音速の（または音速付近の）パルス波により実質的に除去される、または吹き飛ばされる（driven away）。また、短い接触時間はスラリー構成要素が最小限に、例えば接触時間の最後に約 9 3 ~ 約 1

21 程度のレベルに加熱されることを確実にし、それは液体構成要素 18 を蒸発させるのに十分な温度である。

【0029】

特定の場合において、残留量の液体（例えば液体 18 および / または用いられる場合は結合剤 48）が、結果として得られる“未処理の”複合金属粉末製品 12 の中に残存している。あらゆる残存する液体 18 は続く焼結または加熱工程 26 により（例えば、部分的または完全に）排除することができる。図 2 参照。一般的に言って、加熱または焼結プロセス 26 は、液体構成要素および酸素を排除するが実質的な量のナトリウムを排除しないように、適度な温度で実施される。多少のナトリウムが加熱 26 の間に失われる可能性があり、それは焼結製品または供給原料製品 24 中の保持されたナトリウムの量を低減するであろう。複合金属粉末 12 の酸化を最小限にするために、加熱 26 を水素雰囲気中で実施することも一般に好まれるが、必須ではない。以下で提供する実施例で示すように、保持された酸素は少なく、約 6 % 未満、一般に約 2 % 未満である。加熱 26 は約 500 ~ 約 825 の範囲内の温度で実施することができる。あるいは、1050 ほどの高さの温度を短時間用いてもよい。しかし、そのようなより高い温度は通常は最終製品中の保持されたナトリウムの量を低減するであろう。

10

【0030】

金属粉末製品の凝集体は好ましくは加熱工程 26 の後でさえもそれらの形状（必ずしもそうではないが、多くの場合は実質的に球状である）を保持していることにも言及することができる。加熱された形および / または未処理の形での流動性データ（Hall データ）も、本明細書において提供される実施例に関連して記述されるように、概して非常に良好（例えば約 30 ~ 35 s / 50 g の範囲）である。

20

【0031】

上記のように、一部の場合では様々な大きさの凝集した製品が乾燥プロセスの間に生じる可能性があり、複合金属粉末製品 12 を望ましい製品の大きさの範囲内の大きさの範囲を有する金属粉末製品へとさらに分離または分類することが望ましい可能性がある。例えば、生じる複合金属粉末材料のほとんどは広い範囲の粒径（例えば約 1 μm から約 150 μm まで）を含み、製品の実質的な量は約 5 μm ~ 約 45 μm の範囲（すなわち - 325 Tyler メッシュ）に、また、約 45 μm ~ 約 90 μm の範囲（すなわち - 170 + 325 Tyler メッシュ）にあるであろう。図 7 参照。本明細書のプロセスは、実質的な割合の製品をこの製品の大きさの範囲でもたらすことができる；しかし、残りの製品、特に望ましい製品の大きさの範囲外のものより小さな製品が存在する可能性があり、それは、適切なスラリー組成物を作り出すために液体（例えば水）を再び添加しなければならないであろうが、システムを通して再循環させることができる。そのような再循環は、任意の代替の（または追加の）工程（単数または複数）である。

30

【0032】

複合金属粉末 12 は、その回収したままの形または“未処理の”形で、様々なプロセスおよび適用のための供給原料 24 として用いることができ、そのいくつかは本明細書において示され記述されており、その他のものは本明細書で提供される教示に馴染んだ後当業者に明らかになるであろう。あるいは、“未処理の”複合金属粉末製品 12 を、例えば加熱もしくは焼結 26 により、分類 28 により、および / またはそれらの組み合わせによりさらに処理した後、供給原料 24 として用いてもよい。

40

【0033】

上記のように、ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 を様々な装置およびプロセスで用いて支持体上にナトリウム / モリブデンフィルムを堆積させることができる。1つの適用において、そのようなナトリウム / モリブデンフィルムを光電池の製作において都合よく用いることができる。例えば、CIGS 光電池のエネルギー変換効率は、ナトリウムが光電池の CIGS 層の中に拡散することを可能にすれば、増大させることができることが知られている。そのような効率の向上は、モリブデン背面導体（back conductor）がソーダガラス支持体上に堆積している CIGS 構造では自動的に実現される

50

。しかし、支持体としてソーダガラスを用いていない構造ではそれらは実現されない。さらに、C I G S 吸収体層中のナトリウムの量をソーダ石灰ガラスからのナトリウムの拡散により典型的に達成可能なレベルを超えて増大させることにより、さらなる効率の向上を実現することができる。そのナトリウム／モリブデン複合粉末およびその粉末により製造されるフィルム、またはその粉末により製造される金属物品から堆積したフィルムは、C I G S 層中のナトリウム含有量を増大させ、効率の向上を成し遂げるための手段を提供する。

【 0 0 3 4 】

ここで図 3 を参照すると、光電池 3 6 は、ナトリウム／モリブデンフィルム 3 2、3 2'、3 2'' をその上に堆積させることができる支持体 3 4 を含むことができる。支持体 3 4 は、広い範囲の支持体、例えばガラス、ステンレス鋼、柔軟なポリフィルム、または当技術において現在既知である、もしくは将来開発される可能性のある他の支持体材料であって、そのようなデバイスに適しているか適するであろう材料のいずれかを含むことができる。次いでナトリウム／モリブデンフィルム 3 2、3 2'、3 2'' を、支持体 3 4 上に、当技術において現在既知である、または将来開発される可能性があるが、何らかの形でナトリウム／モリブデン複合金属粉末材料 1 2 を利用する広い範囲のプロセスのいずれかにより堆積させることができる。例えば、そして以下でさらに詳細に記述するように、ナトリウム／モリブデンフィルムは熱溶射堆積により、印刷により、蒸発により、またはスパッタリングにより堆積させることができる。

【 0 0 3 5 】

一度ナトリウム／モリブデンフィルム（例えば 3 2、3 2'、3 2''）を支持体 3 4 の上に堆積させたら、吸収体層 7 6 をそのナトリウム／モリブデンフィルムの上に堆積させることができる。例として、その吸収体層 7 6 は銅、インジウム、ガリウムおよびセレンからなるグループから選択される 1 種類以上を含んでいてよい。その吸収体層 7 6 は、当技術において既知である、または将来開発される可能性のある広い範囲の方法であって、意図される適用に適しているか適するであろう方法のいずれかにより堆積させることができる。従って、本発明はいずれかの特定の堆積プロセスに限定されるものと考えられるべきではない。加えて、本発明は C I G S 光電池の製作に限定されるものと考えられるべきではなく、相当量のナトリウムの添加が有益であろうあらゆるモリブデンを含む適用に適用可能である可能性がある。

【 0 0 3 6 】

次に、接合パートナー層 7 8 を吸収体層 7 6 の上に堆積させることができる。接合パートナー層 7 8 は、硫化カドミウムおよび硫化亜鉛からなるグループから選択される 1 種類以上を含むことができる。最後に、透明な伝導性酸化物層 8 0 を接合パートナー層 7 8 の上に堆積させて光電池 3 6 を形成することができる。接合パートナー層 7 8 および透明な伝導性酸化物層 8 0 は、当技術において現在既知である、または将来開発される可能性のある広い範囲のプロセスおよび方法であって、これらの材料を堆積させるのに適しているか適するであろうプロセスおよび方法のいずれかにより堆積させることができる。従って、本発明はいずれかの特定の堆積プロセスに限定されるものと考えられるべきではない。加えて、C I G S 光電池を製作するためのプロセスは（ナトリウム／モリブデンフィルムを支持体上に提供することを除いて）当技術で既知であり、本発明の教示に馴染んだ後の当業者なら容易に実行することができるため、C I G S 光電池を構築するために利用することができる個々の製作技法については本明細書ではさらに詳細には記述しない。

【 0 0 3 7 】

上記のように、ナトリウム／モリブデン層またはフィルム 3 2、3 2'、3 2'' は広い範囲のプロセスのいずれかにより堆積させることができる。一般的に言って、約 1 重量 % 以上のナトリウム濃度は望ましい効率の増大を提供するのに十分であろうと信じられている。従って、結果として得られるナトリウム／モリブデンフィルム 3 2 においてナトリウムの望まれるレベルをもたすために、供給原料材料 2 4 中に存在する保持されたナトリウムを必要に応じて調整または変動させることができる。一般的に言って、供給原料材

料 2 4 中の約 0 . 2 重量 % から約 3 . 5 重量 % までの範囲の保持されたナトリウムのレベルは、ナトリウム / モリブデンフィルム 3 2 において望まれる程度のナトリウム濃縮 (e n r i c h m e n t) をもたらすのに十分であろう。実施例で示すように、そのような保持されたナトリウムのレベル (例えば約 0 . 2 重量 % から約 3 . 5 重量 % まで) は、約 3 重量 % から約 1 5 重量 % までのモリブデン酸ナトリウムを含むスラリー 2 0 により製造される “ 未処理の ”、および焼結した (すなわち加熱された) 供給原料材料 2 4 において達成することができる。

【 0 0 3 8 】

1 態様において、ナトリウム / モリブデンフィルム 3 2 を供給原料材料 2 4 を利用して熱溶射プロセス 3 0 により堆積させることができる。熱溶射プロセス 3 0 は、望まれる厚さおよび特性を有するナトリウム / モリブデンフィルム 3 2 を支持体 3 4 上に堆積させるため、多種多様な熱溶射ガンのいずれかを用いて広い範囲のパラメーターのいずれかに従って操作することにより成し遂げることができる。しかし、熱溶射プロセスは当技術で周知であるため、そして当業者は本明細書において提供される教示に馴染んだ後そのようなプロセスを利用することができると考えられるため、利用することができる個々の熱溶射プロセス 3 0 については本明細書ではさらに詳細には記述しない。

10

【 0 0 3 9 】

別の態様において、ナトリウム / モリブデンフィルム 3 2 ' を供給原料材料 2 4 を利用して印刷プロセス 3 8 により支持体 3 4 の上に堆積させることができる。供給原料材料 2 4 を適したビヒクル (示していない) と混合して “ インク ” または “ ペイント ” を形成することができ、次いでそれを広い範囲の印刷プロセスのいずれかにより支持体 3 4 の上に堆積させることができる。ここでもまた、そのような印刷プロセスは当技術で周知であり、当業者は本明細書において提供される教示に馴染んだ後に容易に実行することができると考えられるため、利用することができる個々の印刷プロセス 3 8 については本明細書ではさらに詳細には記述しない。

20

【 0 0 4 0 】

さらに別の態様において、ナトリウム / モリブデンフィルム 3 2 ' ' を供給原料材料 2 4 を利用して蒸発プロセス 3 9 により支持体 3 4 の上に堆積させることができる。例として、1 態様において、蒸発プロセス 3 9 は適した蒸発装置 (示していない) のるつぼ (これも示していない) 中に供給原料材料 2 4 を入れることを含むであろう。供給原料材料 2 4 は、ゆるい粉末、プレスされたペレット、または他の圧密化された形、またはそれらのいずれかの組合わせの内のいずれかの形でるつぼに入れることができるであろう。供給原料材料 2 4 をそれが蒸発するまでするつぼ中で加熱し、そこで蒸発した材料が支持体 3 4 上に堆積してナトリウム / モリブデンフィルム 3 2 ' ' を形成するであろう。蒸発プロセス 3 9 は、当技術において現在既知である、または将来開発される可能性のある広い範囲の蒸発装置であって、供給原料材料 2 4 を蒸発させてフィルム 3 2 ' ' を支持体 3 4 の上に堆積させるために用いることができるであろう装置のいずれかを利用することができる。従って、本発明は、いずれかの特定のパラメーターに従って操作されるいずれかの特定の蒸発装置での使用に限定されるものと考えられるべきではない。さらに、そのような蒸発装置は当技術で周知であり、当業者は本明細書において提供される教示に馴染んだ後に容易に実行することができると考えられるため、利用することができる個々の蒸発装置については本明細書ではさらに詳細には記述しない。

30

40

【 0 0 4 1 】

さらに別の態様において、ナトリウム / モリブデンフィルム 3 2 ' ' ' をスパッタ堆積プロセスにより支持体 3 4 の上に堆積させることができる。供給原料材料 2 4 は加工または成形されてスパッタ標的 4 4 になり、次いでそれがフィルム 3 2 ' ' ' を形成するためにスパッタされるであろう。当技術において現在既知である、または将来開発される可能性のある広い範囲のスパッタ堆積装置のいずれかを用いて、支持体 3 4 の上にフィルム 3 2 ' ' ' をスパッタ堆積させることができるであろう。従って、本発明は、いずれかの特定のパラメーターに従って操作されるいずれかの特定のスパッタ堆積装置での使用に限定

50

されるものと考えられるべきではない。さらに、そのようなスパッタ堆積装置は当技術で周知であり、当業者は本明細書において提供される教示に馴染んだ後に容易に実行することができると考えられるため、利用することができる個々のスパッタ堆積装置について本明細書ではさらに詳細には記述しない。

【0042】

上記のように、スパッタ標的44は工程40でナトリウム/モリブデン複合金属粉末12を圧密化または成形することにより製作することができる金属製品42を含むことができる。あるいは、そのスパッタ標的44は熱溶射30により形成することができるであろう。スパッタ標的44を圧密化40により製作する場合、その“未処理の”形または処理した形のどちらかにある供給原料材料24を工程40で圧密化または成形して金属製品（例えばスパッタ標的44）を製造することができる。圧密化プロセス40は、特定の適用に適しているであろう当技術において現在既知である、または将来開発される可能性のある広い範囲の圧縮、プレスおよび成形プロセスのいずれかを含むことができる。従って、本発明はいずれかの特定の圧密化プロセスに限定されるものと考えられるべきではない。

10

【0043】

例として、圧密化プロセス40は当技術で周知である広い範囲の冷間等方圧プレスプロセスのいずれかまたは広い範囲の粉末圧密化プレスプロセスのいずれかを含むことができ、それは熱間プレス、熱間等方圧プレス、および押し出しを含むがそれらに限定されない。知られているように、冷間および熱間等方圧プレスプロセスは共に、複合金属粉末供給原料材料24を望まれる形状に圧密化または成形するために、一般にかなりの圧力および熱（熱間等方圧プレスの場合）の適用を含む。熱間等方圧プレスプロセスは、ナトリウム/モリブデン複合金属粉末圧縮体の未処理密度および最終製品において許容され得る保持されたナトリウムの減少に応じて900以上の温度で実施することができる。

20

【0044】

圧密化40の後、得られた金属製品42（例えばスパッタ標的44）は“そのまま”用いられてよく、またはさらに処理されてよい。例えば、金属製品42の化学組成を変化させる、および/または金属製品42の密度をさらに高めるために、金属製品42を工程46で加熱または焼結してよい。金属製品42が酸化される可能性を最小限にするために、そのような加熱プロセス46は水素雰囲気中で実施されることが望ましい可能性がある。一般的に言って、より高い温度は結果として保持されたナトリウムの量の実質的減少をもたらす可能性があるため、そのような加熱は約825未満の温度で実施することが好ましいであろうが、より高い温度（例えば1050以上の温度）を用いることもできるであろう。結果として得られる金属製品42は、必要である、または望まれる場合、使用される前に機械加工されてもよい。そのような機械加工は、最終製品42を焼結したかどうかにかかわらず行うことができるであろう。

30

【実施例】

【0045】

本明細書中に明記され、Climax Molybdenumおよび/またはClimax Molybdenum, Ft. Madison Operationsから入手可能なモリブデン金属およびモリブデン酸ナトリウム粉末14、16を用いて、いくつかの実施例を行った。様々な比率の粉末14および16を脱イオン水と組み合わせてスラリー20を形成した。より具体的には、様々な実施例に利用したスラリー20は約20重量%の水（すなわち液体18）を含み、残りはモリブデン金属およびモリブデン酸ナトリウム粉末であった。モリブデン金属粉末のモリブデン酸ナトリウムに対する比率は様々な実施例で異なっており、モリブデン酸ナトリウムは約3重量%から約15重量%までの範囲であった。より具体的には、実施例は3、7、9および15重量パーセントの量のモリブデン酸ナトリウムを含んでいた。

40

【0046】

次いで、スラリー20を、本明細書に記述した方式でパルス燃焼噴霧乾燥システム22

50

の中に供給した。高温ガス 50 の脈動流の温度が約 465 ～ 約 537 の範囲内にあるように制御した。パルス燃焼システム 22 によりもたらされた高温ガス 50 の脈動流は、スラリー 20 から水を実質的に排除して複合金属粉末製品 12 を形成した。接触域および接触時間は非常に短く、接触域は約 5 . 1 c m 程度、および接触の時間は 0 . 2 マイクロ秒程度であった。

【 0 0 4 7 】

得られた金属粉末製品 12 は、実質的に中身が詰まっており（すなわち、中空でない）概して球状の形状を有するより小さい粒子の凝集体を含んでいた。9 重量 % のモリブデン酸ナトリウムを含むスラリー 20 により製造された “ 未処理の ” ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 の S E M 写真を図 4 に示す。表 I および I I のデータは、“ 未処理 ” の形の、および明記した温度において明記した時間の間水素雰囲気中で焼結または加熱した後の両方での様々な実施例に関して示している。データは、これも表 I および I I に示しているように、ふるい分けした未処理の材料（ + 3 2 5 メッシュのモリブデン（ m o l y ））に関するものも示している。

10

【 0 0 4 8 】

表 I

【 0 0 4 9 】

【表 1】

実施例	バッチ	モリブデン 金属 (重量%)	モリブデン酸 ナトリウム (SoMo) (重量%)	見かけ密度 (g/cc)	ホールフロー (Hall flow) (s/50g)
1	3% SoMo 未処理	97%	3%		
2	7% SoMo 未処理	93%	7%	2.89	33
3	9% SoMo 未処理	91%	9%		
4	15% SoMo 未処理	85%	15%		
5	3% SoMo +325 メッシュ	97%	3%		
6	9% SoMo +325 メッシュ	91%	9%		
7	15% SoMo +325 メッシュ	85%	15%		
8	9% SoMo 1050℃で1時間焼結した	91%	9%		
9	7% SoMo 640℃で10時間焼結した	93%	7%	2.79	32
10	9% SoMo 640℃で10時間焼結した	91%	9%		
11	3% SoMo 825℃で6時間焼結した	97%	3%		
12	9% SoMo 825℃で6時間焼結した	91%	9%	2.62	フロー無し
13	15% SoMo 825℃で6時間焼結した	85%	15%		

【 0 0 5 0 】

表 I I

【 0 0 5 1 】

【表 2】

実施例	スラリーの粘度 Sec. Zahn#1	ナトリウム 濃度 (重量%)	%O	%N	焼結の間の 重量の 減少の%	Na の分布 (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%		Na は粒子にお いて3%から12% まで異なる
4		3.11%	5.58%	0.0295%		
5			1.22%	0.0016%		
6		1.84%	2.93%	0.0101%		EDSによりNaの ピークは見つか らない
7		3.09%	5.16%	0.196%		
8		0.73%				EDSによりNaの ピークは見つか らない
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】

上記のように、ナトリウム／モリブデン複合金属粉末12を用いて様々な金属物品42、例えばスパッタ標的44を形成または製造することができる。次いで、そのスパッタ標的44を用いて、既に記述した方式で、光電池における使用に適したナトリウムを含むモリブデンフィルム（例えばフィルム32'）を堆積させることができる。もちろん、他の適用において同様にそのスパッタ標的44を用いてナトリウムを含むモリブデンフィルムを堆積させることができるであろう。

【0053】

一般的に言って、あらゆるそのようなスパッタ標的44は、標的中の通気孔（interconnected porosity）の存在を低減する、または排除するために、標的の寿命を最大限にするために、および標的を交換して外す操作（target change-out operations）の頻度を低減するために高い密度（例えば理論密度の少なくとも約90%）を有するのが望ましい。加えて、そのようなスパッタ標的44は少なくとも約2.5重量%のナトリウム含有量および約6重量%未満の酸素含有量を有しているべきである。また、一般にそのスパッタ標的44はナトリウム、酸素、およびモリブデンに関して実質的に化学的に均質であるのが好ましい。すなわち、ナトリウム、酸素、およびモリブデンの量は標的44全体に渡って約20%よりも大きく異なっているべきではない。また、一般にあらゆるそのような標的44は硬度に関して実質的に物理的に均質であるのが好ましい。すなわち、材料の硬度は所与の標的44にわたって約20%よりも大きく異なるべきではない。

【 0 0 5 4 】

ここで、主に図 2、8 a、および 8 b を参照すると、金属物品 4 2 (図 2)、例えばスパッタ標的 4 4 (図 2、9、および 1 0) 等はある量のナトリウム / モリブデン複合金属粉末 1 2 を (すなわち供給原料材料 2 4 として) 十分な圧力の下で圧縮して予備成形された金属物品 8 2 を形成することにより製造することができる。図 8 a 参照。次いでその予備成形された金属物品 8 2 を、熱間等方圧プレスにおける使用に適した容器または型枠 8 4 (示していない) に入れることができる。次いでその型枠 8 4 を、例えば型枠 8 4 上の蓋またはキャップ 8 6 を溶接することにより密封し、密封された容器 8 8 を作成することができる。図 8 b 参照。そのキャップ 8 6 は、下記でより詳細に記述する方式でその密封された容器 8 8 を排気して (e v a c u a t e d) 予備成形された金属物品 8 2 を脱気することを可能にするための流体の導管または管 9 0 を備えていてよい。

10

【 0 0 5 5 】

予備成形された金属物品 8 2 を形成するために用いられる (すなわち、供給原料 2 4 としての) ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 1 2 は、上記の方式でパルス燃焼噴霧乾燥機からのその回収されたままの、または “ 未処理の ” 形で用いられてよい。あるいは、そして上記で既に記述したように、その複合金属粉末 1 2 は、予備成形された金属物品 8 2 のための供給原料 2 4 として用いられる前に、例えば加熱 2 6 により、分類 2 8 により、および / またはそれらの組み合わせによりさらに加工されてよい。

【 0 0 5 6 】

加えて、そして粉末 1 2 が (例えば工程 2 6 において) 加熱されるかどうか、または (例えば工程 2 8 において) 分類されるかどうかに関わらず、一般にはまずその “ 未処理の ” ナトリウム / モリブデン複合金属粉末製品 1 2 を、それに低温加熱工程を施すことにより乾燥させるのが好ましいであろう。そのような未処理のナトリウム / モリブデン複合金属粉末製品 1 2 の低温乾燥は、噴霧乾燥プロセスの後に粉末 1 2 の中に残存している可能性のあるあらゆる残存する水分および / または揮発性化合物を除去するであろう。粉末 1 2 の低温乾燥は粉末 1 2 の流動性の増大という追加の利益も提供する可能性があり、それは粉末 1 2 がその後にはふるい分けまたは分類されるならば有益である可能性がある。もちろん、粉末 1 2 が上記の工程 2 6 に従って加熱されるのであれば、加熱工程 2 6 と関係するより高い温度のため、そのような低温乾燥プロセスを実施する必要は無い。

20

【 0 0 5 7 】

例として、1 態様において、その低温乾燥プロセスは乾燥雰囲気、例えば乾燥した空気中でのナトリウム / モリブデン複合金属粉末 1 2 の、約 1 0 0 ~ 約 2 0 0 の範囲の温度までの、約 2 時間 ~ 2 4 時間の時間の加熱を含んでいてよい。この低温乾燥プロセスを受けたナトリウム / モリブデン複合金属粉末のロットは、5 0 グラムあたり約 3 5 秒 ~ 約 4 0 秒の範囲の H a l l 流動性を示した。

30

【 0 0 5 8 】

本明細書で記述される実施例の実行のいくつかにおいて、“ 未処理の ” ナトリウム / モリブデン複合金属粉末製品 1 2 を使用し、続いてふるい分けまたは分類し、結果として様々な実施例に関して本明細書で明記されている粉末の大きさをもたらした。しかし、実行 2 の部品 4 を製作するために用いた粉末は、まずそれに上記で明記した低温乾燥プロセスを施すことにより乾燥させた (工程 2 6 と関係するより高い温度での加熱ではないが)。次いで乾燥した粉末 1 2 をふるい分けまたは分類し、結果としてその実施例に関して明記された粉末の大きさをもたらした。

40

【 0 0 5 9 】

より具体的には、実行 1 のプロセスにおいて予備成形された金属物品 8 2 を形成するために用いられる “ 未処理の ” 粉末 1 2 を、それが約 1 0 5 μm (すなわち - 1 5 0 T y l e r メッシュ) より小さい粒子を含むようにふるい分けした。実行 2 のプロセスに関して、様々な予備成形された金属物品 8 2 (すなわち部品番号 1 ~ 3) はまた、約 1 0 5 μm (すなわち - 1 5 0 T y l e r メッシュ) より小さい粒子を含むようにふるい分けされた “ 未処理の ” 粉末 1 2 を用いて作られた。実行 2 のプロセスのための予備成形された金属

50

物品 8 2 (すなわち部品番号 4) を、約 $53\ \mu\text{m}$ ~ 約 $300\ \mu\text{m}$ (すなわち - $50 + 270\ \text{Tyler}$ メッシュ) の範囲の大きさを有する粒子を含むようにふるい分けされた乾燥した粉末 1 2 を用いて作った。

【0060】

適切な、および/または望まれる大きさの範囲の供給原料材料 2 4 を (例えばその“未処理の”形または乾燥した形のどちらかで) 提供した後、次いで供給原料 2 4 を含むそのナトリウム/モリブデン複合金属粉末 1 2 を圧縮して予備成形された物品 8 2 を形成することができる。製造される金属物品 4 2 がスパッタ標的 4 4 を構成するためのものである、本明細書で示され、記述された特定の代表的な態様において、予備成形された物品 8 2 は、図 8 a において最も良く分かるような、概して円柱状の形状の本体を含んでいてよい。本明細書で記述された方式で完全に圧密化された後、次いで最終的な金属物品製品 4 2 (すなわち、圧密化されたばかりの予備成形された円柱) を切って複数の円盤の形状の断片または切片にすることができる。その円盤の形状の断片または切片を続いて機械加工して 1 個以上の円盤の形状のスパッタ標的 4 4 を形成することができる。図 2、9、および 10 参照。あるいは、もちろん、他の形状および外形を有する、ならびに他の用途に関して意図された金属物品を本明細書で提供される教示に従って製造することができ、それは本明細書で提供される教示に馴染んだ後当業者に明らかになるであろう。従って、本発明は本明細書で記述される特定の形状、外形、および意図される用途を有する金属物品に限定されるものと考えられるべきではない。

【0061】

1 態様において、その予備成形された物品 8 2 は一軸加圧プロセスにより形成することができ、ここでその供給原料材料 2 4 (図 2) を円筒状の形状のダイス型 (示していない) に入れ、粉末状の供給原料材料 2 4 をそれがほぼ固体の塊としてふるまうように加圧または圧縮するために軸圧力をかける。一般的に言って、約 $69\ \text{MPa}$ (平方インチあたり約 5 (ショート) トン (tsi)) ~ 約 $1,103\ \text{MPa}$ (約 $80\ \text{tsi}$) の範囲の圧縮圧力は、結果として得られる予備成形された物品 8 2 が分解すること無くその後の取り扱いおよび加工に持ちこたえることができるような粉末状の供給原料材料 2 4 の十分な圧縮をもたらすであろう。あるいは、そのナトリウム/モリブデン複合金属粉末 1 2 は、結果として表 I I I において明記した密度を有する予備成形された金属物品 8 2 の形成をもたらすように圧縮することができる：

表 I I I

【0062】

【表 3】

円柱の 番号	未処理での密度 (g/cc)	見かけ密度 (Mo に対する w/r)	見かけ密度 (混合則 に対する w/r)
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%

【 0 0 6 3 】

。 代わりの態様において、予備成形された物品 8 2 を冷間等方圧プレスプロセスにより形成することができ、ここで供給原料材料 2 4 (図 2) を適切な型または型枠 (示していない) に入れ、粉末状の供給原料材料 2 4 を加圧または圧縮して予備成形された物品 8 2 を形成するために “ 冷 ” 間等方圧をかける。一般的に言って、約 1 3 8 M P a (約 1 0 t s i) ~ 約 4 1 4 M P a (約 3 0 t s i) の範囲の等方圧は十分な圧縮をもたらすであろう。

【 0 0 6 4 】

予備成形された物品 8 2 を (例えば一軸プレスにより、または冷間等方圧プレスにより) 作った後、それを本明細書で記述された方式で容器 8 4 の内部に密封し、加熱し、等方圧をかけることができる。しかし、場合により、“ 未処理の ” 予備成形された物品 8 2 を、それを容器 8 4 の内部に密封する前に、その予備成形された物品 8 2 を加熱することによりさらに乾燥させてよい。そのような加熱プロセスは、予備成形された物品 8 2 の中に存在する可能性のあるあらゆる水分または揮発性化合物を排除するのに役立つであろう。一般的に言って、そのような加熱は乾燥した不活性な雰囲気 (例えばアルゴン) 中で、または単に乾燥した空気中で実施することができるであろう。あるいは、そのような加熱は真空中で実施することができるであろう。例として、1 態様において、その予備成形された物品 8 2 を乾燥した空気中で約 1 0 0 ~ 約 2 0 0 の範囲の温度において (約 1 1 0 が好ましい) 約 8 時間 ~ 約 2 4 時間の範囲の時間の間 (約 1 6 時間が好ましい) 加熱す

ることができる。あるいは、そのその予備成形された物品 8 2 を、それがそれ以上の重量の減少を示さなくなるまで加熱することができる。

【 0 0 6 5 】

金属物品 4 2 (例えばスパッタ標的 4 4) を製造するためのプロセスまたは方法における次の工程には、その予備成形された物品 8 2 を熱間等方圧プレスにおける使用に適した容器または型枠 8 4 (示していない) に入れることが含まれる。図 8 a 参照。本明細書で示され、記述された態様において、その容器 8 4 は一般に中空の円筒状の形状の部材を含み、それは実質的に中身の詰まった円柱状の形状の予備成形された物品 8 2 をぴったりと受け止めるような大きさである。その後、密封された容器 8 8 を作るために、型枠 8 4 を、例えばふたまたはキャップ 8 6 をそれに溶接することにより密封することができる。図 8 b 参照。キャップ 8 6 は密封された容器 8 8 を排気することを可能にするための流体の導管または管 9 0 を備えていてよい。

10

【 0 0 6 6 】

密封された容器 8 8 を構成する様々な構成要素 (例えば 8 4、8 6、および 9 0) は、意図される適用に適した広い範囲の材料のいずれを含んでいてもよい。しかし、個々の材料の選択においては、最終的な金属物品製品 4 2 (例えばスパッタ標的 4 4) の中に不必要な混入物または不純物を導入する可能性のある材料を避けるように注意を払うべきである。本明細書で記述したナトリウム / モリブデン粉末 1 2 を供給原料 2 4 として利用する態様では、その容器の材料は軟 (すなわち低炭素) 鋼またはステンレス鋼を含んでいてよい。どちらの場合でも、型枠 8 4 およびキャップ 8 6 からの不純物の拡散を妨げるために、特にそれらが低炭素鋼から製作されている場合に、型枠 8 4 およびキャップ 8 6 の内側部分をバリア材料で裏打ちするのが有益である可能性がある。適切なバリア材料はモリブデン箔 (示していない) を含んでいてよいが、他の材料を用いることもできるであろう。

20

【 0 0 6 7 】

予備成形された金属物品 8 2 を容器 8 8 内部に密封した後、場合によりそれを、容器 8 8 を排気して容器 8 8 または金属物品 8 2 の内部に含まれている可能性のあるあらゆる不必要な水分または揮発性化合物を除去するため、管 9 0 を適切な真空ポンプ (示していない) に接続することにより脱気することができる。排気のプロセスの間に容器 8 8 を加熱して脱気の手順を促進することができる。脱気プロセスの間に適用することができる真空および温度の程度は特に重要ではなく、例として、1 態様において、密封された容器 8 8 を約 1 ミリ t o r r ~ 約 1 , 0 0 0 ミリ t o r r の範囲の圧力 (約 7 5 0 ミリ t o r r が好ましい) まで排気することができる。一般に、その温度はモリブデンの酸化温度より下 (例えば約 3 9 5 ~ 4 0 0) であるのが好ましい。例として、1 態様において、その温度は約 1 0 0 ~ 約 4 0 0 の範囲 (約 2 5 0 が好ましい) であってよい。その真空および温度は、約 1 時間 ~ 約 4 時間の範囲の期間 (約 2 時間が好ましい) の間適用されてよい。一度脱気プロセスが完了したら、混入物が密封された容器 8 8 に再度入るのを防ぐため、管 9 0 を縮れさせ (c r i m p e d)、または別の状況では密封してよい。

30

【 0 0 6 8 】

次いで、密封された容器 8 8 の内部に提供された予備成形された金属物品 8 2 をさらに加熱し、一方でその密封された容器 8 8 に等方圧をかけることもできる。一般的に言って、その予備成形された金属物品 8 2 の密度を理論密度の少なくとも約 9 0 % まで増大させるのに十分な時間の間、その容器 8 8 をモリブデン粉末構成要素の最適焼結温度未満である温度 (例えば、約 1 2 5 0 未満の温度等) まで加熱し、一方でそれに等方圧をかけるべきである。例えば、約 1 0 2 メガパスカル (M P a) (約 7 . 5 t s i) ~ 約 2 0 5 M P a (約 1 5 t s i) の範囲内であり、約 4 時間 ~ 約 8 時間の範囲内の期間の間適用される等方圧は、理論密度の少なくとも約 9 0 %、およびより好ましくは理論密度の少なくとも約 9 7 % の密度レベルを達成するのに十分であろう。

40

【 0 0 6 9 】

加熱し、等方圧をかけた後、最終的な圧縮された物品を密封された容器 8 8 から取り外して最終的な形へと機械加工することができる。本明細書で示され、記述された特定の態

50

様において、モリブデン金属の機械加工に一般的に適用可能な技法および手順に従ってその圧縮された物品を機械加工することができる。しかし、圧縮された物品中に含まれるモリブデン酸ナトリウムは水を吸収すると考えられるため、機械加工の間の水に基づく着色剤および/または潤滑剤の使用は避けるべきである。

【0070】

一般的に言って、そして特に金属物品42を光電池の製作における使用のためにナトリウムを含むモリブデンフィルムを堆積させる目的でスパッタ標的44として用いる予定である場合、その密封された容器88を供給原料材料24のナトリウムを含む構成要素（例えばモリブデン酸ナトリウム）の融解温度のすぐ下の温度にさらし、一方でより高い等方圧も用いるのが好ましいであろう。例えば、実行1のプロセスに従って（すなわち、約1250の温度および約102MPaの圧力で）製造されるスパッタ標的44は、図9において最も良く分かるように、暗い斑点または変色した領域92の形の複数の不均質性を含むことが分かった。その不均質性92は、概してその材料の大部分の全体に渡って存在していた。その後の分析は、その不均質性92が高いレベルの酸素および炭素を含んでいたことを明らかにした。例えば、実行1のプロセスにより製造される試料物質において、その暗い斑点または不均質性は約4.1重量%の酸素（ O_2 として）および約507重量百万分率（ppm）の炭素を含んでいた。これは、斑点の無い領域94における約2.1重量%の酸素レベルおよび約147ppmの炭素レベルと比較される。

【0071】

驚いたことに、その暗い斑点または不均質性92は、温度を下げる、および等方圧を増大させることによりかなり低減する、または完全に排除することができる。意味深いことに、これは結果として得られる金属物品42の密度を低減すること無く行うことができる。実際、表IVおよびVIにおいて示す試験データにより明示されるように、実行2のプロセスにより製造される金属物品42の密度は、一般に実行1のプロセスにより製造される物品の密度と同等である、そして時にはわずかにそれよりも大きい。図10において最も良く分かるように、実行2のプロセスにより製造される金属物品42（例えばスパッタ標的44）は視覚的に検出可能な暗い斑点または不均質性を全く示さなかった。

【0072】

さらに、その後の分析は、実行2のプロセスにより製造される金属物品スパッタ標的44はナトリウム、酸素、およびモリブデンに関して実質的に化学的に均質であることを示している。本明細書で記述される個々の実施例の態様において、ナトリウム、酸素、およびモリブデンのレベルは材料全体に渡って約13%未満異なっている。金属物品スパッタ標的44は硬度に関しても実質的に物理的に均質であり、（Rockwell硬度“A”尺度での）硬度変動性は一般に約10%未満である。

【0073】

金属物品スパッタ標的44のナトリウム濃度は一般に2.5重量%以上であり、これは誘導結合プラズマ発光分光法（ICP）により決定され、酸素レベルは一般に約6重量%未満である（ICPにより決定される）。また、意味深いことに、（すなわち、光電池の製造のためのナトリウムを含むモリブデンフィルムを製造することを意図したスパッタ標的に関して）たとえナトリウムのレベルが少なくとも約2.5重量%であっても、鉄のレベルは約50ppm未満である。スパッタ標的44の純度は、グロー放電質量分析法（GDMS）により決定されるように、ガス（C、O、N、およびH）およびナトリウムを除いて約99.9%を超える。

【0074】

金属物品の実施例

複数の金属物品42を（例えばスパッタ標的44として）本明細書で記述されるナトリウム/モリブデン複合金属粉末12を用いて製造した。より具体的には、金属物品42を、“実行1”および“実行2”と呼ばれる2種類の異なるプロセスを用いて製造した。実行1のプロセスは、密封された容器88中に配置された予備成形された金属物品82を、約102MPa（約7.5tsi）の等方圧および約1250の温度に約8時間の期間

の間さらすことを含んでいた。1250 の温度は、ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 のモリブデン粉末構成要素の最適焼結温度より下である。

【0075】

実行 2 のプロセスは、密封された容器 88 中に配置されたいくつかの予備成形された金属物品 82 (すなわち部品 1 ~ 4) を、約 205 MPa (約 15 tsi) の等方圧および約 660 の温度に約 4 時間の期間の間さらすことを含んでいた。660 の温度は、ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 のナトリウムを含む構成要素 (例えばモリブデン酸ナトリウム) の融点より下である。

【0076】

上記のように、実行 1 のプロセスにより製造された金属物品 42 (例えばスパッタ標的 44) は、図 9 において最も良く分かるように、材料全体に渡って (例えば暗い斑点の形で) かなりの不均質性 92 を示した。対照的に、実行 2 のプロセスにより製造された金属物品 42 (例えばスパッタ標的 44) は、図 10 において最も良く分かるように、視覚的に識別可能な不均質性を全く示さなかった。

【0077】

実行 1 のプロセス :

実行 1 のプロセスに関して用いられた予備成形された金属物品 82 は、本明細書で提供された教示に従って製造された “未処理の” ナトリウム / モリブデン金属粉末 12 から形成された。その未処理のナトリウム / モリブデン金属粉末 12 は、粒径が約 105 μm (- 150 Tyler メッシュ) 未満であるようにふるい分けされた。次いでそのふるい分けされた粉末を約 225 MPa (約 16.5 tsi) ~ 約 275 MPa (約 20 tsi) の範囲の一軸圧力の下でコールドプレスして予備成形された円柱または物品 82 をもたらした。次いでその予備成形された円柱 82 を低炭素鋼の容器 84 に入れ、本明細書で記述した方式で密封した。

【0078】

密封された容器 88 内に置いた後 (図 8b)、その予備成形された円柱 82 を、それを既に記述した方式で動的真空 (dynamic vacuum) (例えば約 750 ミリトル) 下で約 400 の温度まで加熱することにより脱気した。次いで、その脱気された密封された容器 88 に、約 1250 の温度において約 8 時間の時間の間約 102 MPa (すなわち、7.375 tsi) の等方圧をかけた。次いで得られた圧縮された金属製品 (例えば製品 42) を薄く切って 6 枚の円盤の形状の物品にし、続いてそのそれぞれを機械加工して最終的なスパッタ標的製品 44 を形成した。圧縮された円柱の最上部付近から円盤番号 1 を得て、圧縮された円柱を下に向かって続く円盤番号 2 ~ 6 を得た。代表的な機械加工された円盤 (すなわちスパッタ標的 44) を図 9 で描写する。

【0079】

図 9 に関して分かるように、実行 1 のプロセスに従って製造された円柱から作られたスパッタ標的 44 は複数の不均質性 92 を含んでおり、それは暗い領域または斑点のように見える。その不均質性 92 は一般にその材料の大部分の全体に渡って存在する。その後の分析は、その不均質性 92 が高いレベルの酸素および炭素を含んでいたことを明らかにした。加えて、その暗い斑点または不均質性 92 のレーザーアブレーション ICP (誘導結合プラズマ発光分光法) は、タングステンおよびカリウムの、より明るい領域 94 中に含まれるタングステンおよびカリウムのレベルと比較してより低いレベルを示した。円盤 1 ~ 6 からのデータを表 I V および V に示す。

【0080】

より具体的には、表 I V はその円盤の密度を立方センチメートルあたりのグラム (g/cc) の単位で示す。表 I V において示した密度は、機械加工された円盤の寸法を測定して円盤の体積を算出することにより決定された。次いで測定されたそれぞれの機械加工された円盤の質量をその測定された体積で割って密度に行き着いた。理論密度の百分率として表される見かけ密度も示す。表 I V は、円盤の外径から約 15 ミリメートル (mm) の距離における、Rockwell 硬度 “A” 尺度 (HRA) で表された暗い斑点 92 お

10

20

30

40

50

よび明るい領域 9 4 両方の硬度も示す。

【 0 0 8 1 】

表 I V

【 0 0 8 2 】

【 表 4 】

円盤番号	密度 (g/cc)	見かけ密度 (%)	明るい領域の H R A	暗い斑点の H R A
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

10

【 0 0 8 3 】

表 V は、実行 1 のプロセスにより製造された機械加工された円盤（すなわちスパッタ標的 4 4 ）の様々な化学的特性を示す。より具体的には、円盤 1、3、および 5 の化学的特性を、円盤の異なる外側、中間および内側の位置で、具体的には円盤の外径からそれぞれ約 5 ミリメートル（mm）、約 1 5 mm、および約 2 5 mm の位置で決定した。それぞれの位置におけるナトリウム含有量を、原子吸光（A A）および I C P 分析技法の両方により決定した。グロー放電質量分析法（G D M S）により決定された鉄、マンガン、タンゲステン、および銅の量を、重量百万分率（p p m）の単位で表す。

20

【 0 0 8 4 】

表 V

【 0 0 8 5 】

【 表 5 】

円盤の 番号	位置	Na (AA) (重量%)	Na (ICP) (重量%)	Fe (ppm)	Mn (ppm)	W (ppm)	Cu (ppm)
1	内側	4.00	3.24	17000	90	140	22
	中間	4.19	3.37	22000	89	150	22
	外側	4.20	3.43	29000	110	140	25
3	内側	3.78	3.00	2600	-	-	-
	中間	3.78	2.91	950	13	110	7.5
	外側	3.77	2.96	880	12	130	7.9
5	内側	3.59	2.97	-	-	-	-
	中間	3.77	2.94	-	-	-	-
	外側	3.60	2.91	-	-	-	-

30

40

【 0 0 8 6 】

50

実行 2 のプロセス：

4 個（すなわち部品番号 1 ~ 4）の予備成形された金属物品 8 2 を、実行 2 のプロセスのために用いた。より具体的には、予備成形された金属物品の部品番号 1 ~ 3 は、粒径が約 $105\text{ }\mu\text{m}$ （- 150 Tyler メッシュ）未満であるようにふるい分けされた“未処理の”ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 1 2 を用いて作られた。予備成形された金属物品の部品番号 4 は、乾燥したナトリウム / モリブデン複合金属粉末 1 2 を次いでふるい分けして結果として約 $53\text{ }\mu\text{m}$ ~ 約 $300\text{ }\mu\text{m}$ （- $50 + 270\text{ Tyler}$ メッシュ）の大きさの範囲の粒子を有する粒子の混合物をもたらしたものをを用いて作られた。

【 0 0 8 7 】

予備成形された金属物品部品 1 を含む密封された容器 8 8 はステンレス鋼から製作された。部品 2 を含む密封された容器は低炭素鋼から製作され、モリブデン箔で裏打ちされた。部品 3 および 4 を含む密封された容器は低炭素鋼から製作され、裏打ちされなかった。

【 0 0 8 8 】

予備成形された金属物品 8 2（すなわち、部品番号 1 ~ 4 に対応する）を製作するために用いられた様々な粉末は、約 225 MPa （約 16.5 tsi ）~ 約 275 MPa （約 20 tsi ）の範囲の一軸圧力の下でコールドプレスされ、上記で示した表 I I I において提供した密度を有する予備成形された円柱（例えば、予備成形された金属物品 8 2）をもたらした。具体的には、表 I I I において確認される円柱 2、5、9、および 1 3 を実行 2 のプロセスにおいて用いた。

【 0 0 8 9 】

（例えば、明記されたように、ステンレス鋼または低炭素鋼から製作され、モリブデン箔で裏打ちされた、または裏打ちされていない）様々な容器 8 4 の中に入れる前に、予備成形された円柱 8 2 の中に含まれた可能性のある残存量の水分および / または揮発性構成要素を除去するために、その予備成形された円柱 8 2 を乾燥空気雰囲気中で約 1 6 時間の期間の間約 110°C の温度に加熱した。次いで、その乾燥した円柱 8 2 をそれらのそれぞれの容器に入れ、本明細書で記述した方式で密封した。次いで、その密封された容器 8 8 を、本明細書で記述した方式で、その密封された容器を約 400°C の温度に加熱して一方でそれらを動的真空（約 750 mtorr ）にさらすことにより脱気した。次いで、その脱気された、密封された容器 8 8 に約 205 MPa （すなわち 14.875 tsi ）の等方圧を約 4 時間の時間の間、約 660°C の温度でかけた。

【 0 0 9 0 】

次いで、得られた圧縮された金属の円柱（すなわち部品 1 ~ 4）を密封された容器 8 8 から取り外した。しかし、部品 3 をその密封された容器から分離するのは不可能であった。それらのそれぞれの容器 8 8 からうまく分離された圧縮された金属の円柱（例えば、部品 1、2、および 4）を、次いで薄く切って複数の円盤の形状の物品を形成した。圧縮された円柱の最上部付近から円盤番号 1 を得て、それに続く円盤は、円柱を下に向かって下りて増加する円盤の番号を付けた。次いでその円盤を機械加工して最終的なスパッタ標的 4 4 を形成した。部品番号 2（モリブデン箔で裏打ちされた低炭素鋼の缶の中で製造されたもの）からの代表的な円盤（すなわちスパッタ標的 4 4）を、図 1 0 で描写する。意味深いことに、実行 2 のプロセスに従って製造された物品 4 2（例えばスパッタ標的円盤 4 4）はいずれも、実行 1 のプロセスにより製造された物品と関係し、図 9 において図説されている不均質性を示さなかった。

【 0 0 9 1 】

表 V I は、異なる部品番号 1、2、および 4 から作られた円盤の（ g/cc の単位での）密度を示す。表 V I で示した密度は、機械加工された円盤の寸法を測定してその円盤の体積を算出することにより決定された。次いでそれぞれの機械加工された円盤の測定された質量をその測定された体積で割って密度に行き着いた。理論密度の百分率として表される見かけ密度も示す。表 V I は、円盤の外径から約 13 mm の距離における、Rockwell 硬度 “A” 尺度（HRA）で表された円盤の硬度も示す。

【 0 0 9 2 】

表 V I
【 0 0 9 3 】
【 表 6 】

部品番号	円盤番号	密度 (g/cc)	見かけ密度 (%)	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

10

20

【 0 0 9 4 】

表 V I I は、実行 2 のプロセスにより製造された部品 1、2、および 4 から得られた特定の円盤の様々な化学的特性を示す。より具体的には、表 V I I は圧縮された円柱の最上部および中間部分から得られた円盤の化学的特性をリストしており、それらは表 V I I においてそれぞれ（最上部に関して）円盤“ T ”および（中間に関して）円盤“ M ”として確認される。最上部“ T ”および中間“ M ”の円盤に関する化学的特性を、それぞれの円盤上の 2 種類の位置、外側の位置“ O ”および中央の位置“ C ”において測定した。外側の位置“ O ”は円盤の外径から約 5 mm ~ 約 1 0 mm の範囲の位置にあり、一方中央の位置“ C ”は円盤の外径から約 2 5 mm ~ 約 3 5 mm の範囲の位置にあった。それぞれの位置におけるナトリウムおよび酸素含有量を I C P 分析技法により決定し、それを重量パーセントに換算して示す。グロー放電質量分析法（ G D M S ）により決定された鉄、タンゲステン、ケイ素、クロム、コバルト、およびニッケルの量を、重量百万分率の単位で示す。

30

【 0 0 9 5 】

表 V I I

【 0 0 9 6 】

【表 7】

部品 番号	円盤/位置	Na (重量%)	O ₂ (重量%)	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

10

【0097】

20

本明細書で記述されたナトリウム／モリブデン複合金属粉末を用いた金属物品の製造に関して、さらに他の変形が可能である。例えば、別の態様において、閉じたダイス型をナトリウム／モリブデン複合金属粉末の供給物で満たすことができる。次いでその粉末を、結果として得られる金属物品の密度を理論密度の少なくとも約90%まで増大させるのに十分な温度および圧力において軸方向に加圧することができる。さらにまた別の変形は、ナトリウム／モリブデン複合金属粉末の供給物を提供し、その粉末を圧縮して予備成形された金属物品を形成することを含むことができる。次いでその物品を密封された容器に入れ、モリブデン酸ナトリウムの融点より低い温度まで加熱することができる。次いでその密封された容器を、その物品の密度を理論密度の少なくとも約90%まで増大させるのに十分な縮小率(reduction ratio)で押し出すことができる。

30

【0098】

本明細書において本発明の好ましい態様を述べたが、適切な修正をそれに加えることができる。それらはなお本発明の範囲内に留まるであろう。従って、本発明は以下の特許請求の範囲に従ってのみ解釈されるものとする：

【符号の説明】

【0099】

- 10 プロセスまたは方法
- 12 ナトリウム／モリブデン複合金属粉末
- 14 モリブデン金属粉末
- 16 ナトリウム化合物
- 18 液体
- 20 スラリー
- 22 パルス燃焼噴霧乾燥機
- 24 供給原料
- 26 焼結
- 28 分類
- 30 熱溶射堆積プロセス
- 32 ナトリウム／モリブデンフィルム
- 32' コーティング
- 32'' ナトリウム／モリブデンフィルム

40

50

3 2 ' ' ' ナトリウム / モリブデンフィルム

3 4 支持体

3 6 光電池

3 8 印刷プロセス

3 9 蒸発プロセス

4 0 圧密化

4 2 金属製品

4 4 スパッタ標的

4 6 焼結

4 8 結合剤

10

5 0 高温ガス

5 1 燃焼用空気

5 2 入口

5 4 外側シェル

5 6 一方向空気弁

5 8 同調燃焼室

6 0 燃料弁または燃料口

6 2 種火

6 4 高温燃焼ガス

6 6 排気管

20

6 8 噴霧器

7 0 急冷用空気

7 2 入口

7 4 円錐形の出口

7 6 吸収体層

7 8 接合パートナー層

8 0 透明な伝導性酸化物層

8 2 金属物品

8 4 容器または型枠

8 6 蓋またはキャップ

30

8 8 密封された容器

9 0 流体の導管または管

9 2 暗い斑点または変色した領域

9 4 斑点の無い領域

【図 1】

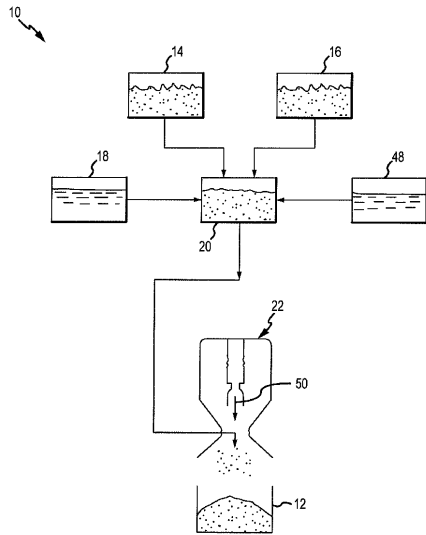
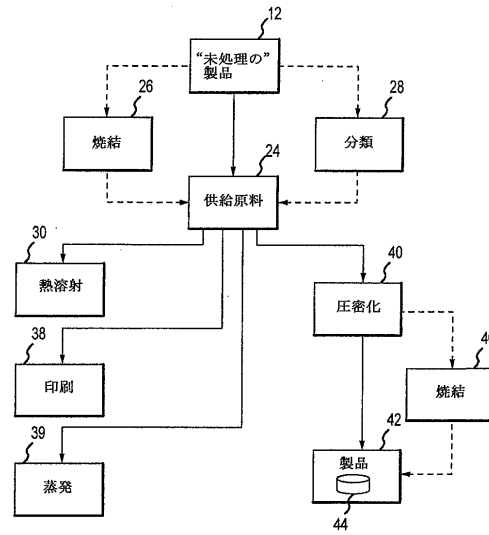
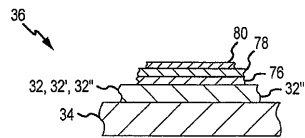


FIG.1

【図 2】



【図 3】



【図 4】



FIG.4

【図 5 a】

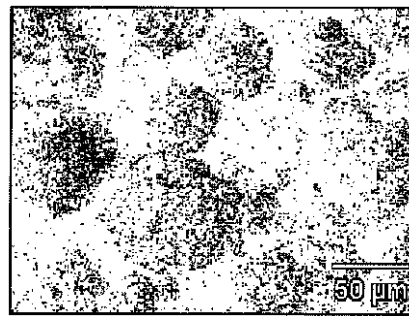


FIG.5a

【図 5 b】

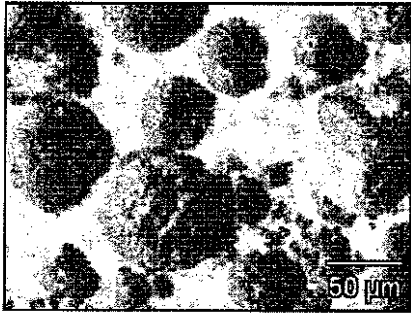


FIG.5b

【図 6】

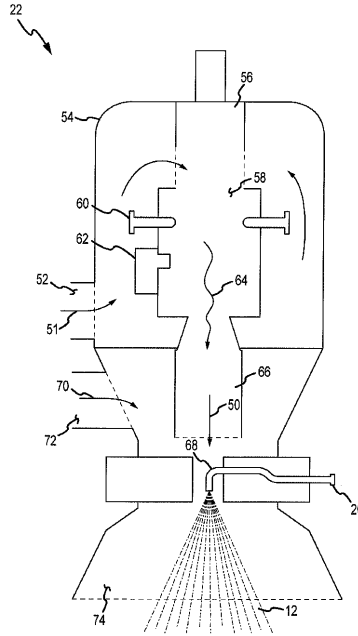
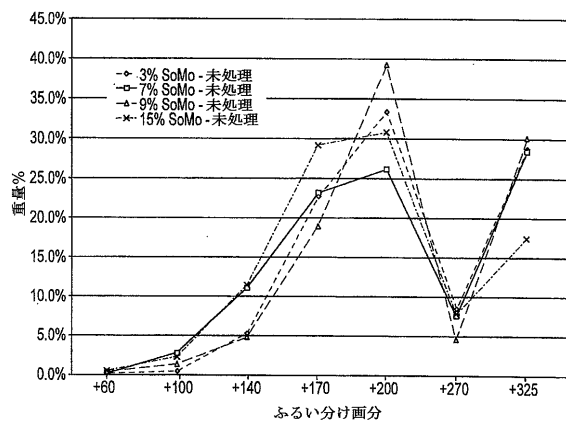


FIG.6

【図 7】

未処理の噴霧乾燥物のふるい分け画分-MO-SoMo共噴霧 (CO-SPRAYED)



【図 8 a】

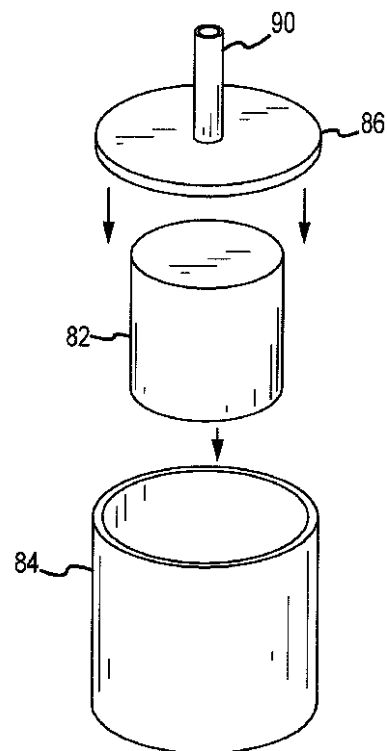


FIG.8a

【図 8 b】

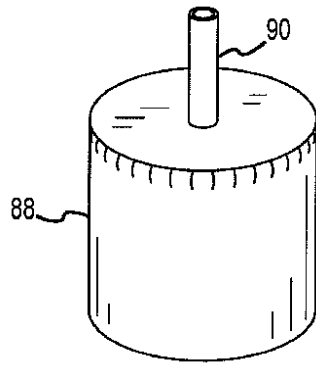


FIG.8b

【図 10】

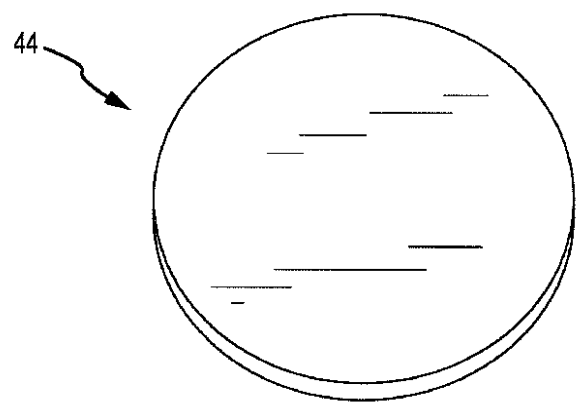


FIG.10

【図 9】

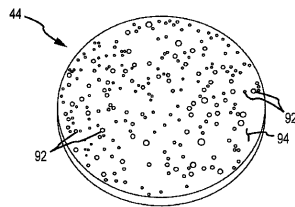


FIG.9

フロントページの続き

(74)代理人 100120754

弁理士 松田 豊治

(72)発明者 ホネッカー, デーヴ

アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 6 2 9 , サファリータ, イースト・ピーマ・マイン・ロード 8 0
0

(72)発明者 ミカルク, クリストファー

アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 6 2 9 , サファリータ, イースト・ピーマ・マイン・ロード 8 0
0

(72)発明者 コックス, カール

アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 6 2 9 , サファリータ, イースト・ピーマ・マイン・ロード 8 0
0

(72)発明者 コール, ジェームズ

アメリカ合衆国アイオワ州 5 2 6 2 7 , フォート・マディソン, ハイウェイ 6 1 サウス 2 5 9 8
, ピー・オー・ボックス 2 2 0

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 3 1 4 7 1 4 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 1 6 4 3 0 3 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 3 4 4 1 3 6 (J P , A)

特開平 1 0 - 1 8 3 3 4 1 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 9 / 0 8 9 4 2 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C 2 2 C 1 / 0 4

C 2 2 C 1 / 0 5

B 2 2 F 3 / 1 5

C 2 2 C 2 7 / 0 4

C 2 2 C 3 2 / 0 0