

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5574978号
(P5574978)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 2 F 9/30 (2006.01)

B 2 2 F 9/30 Z

B 2 2 F 1/00 (2006.01)

B 2 2 F 1/00 C

C 2 2 C 27/04 (2006.01)

C 2 2 C 27/04 1 O 2

B 2 2 F 3/04 (2006.01)

B 2 2 F 3/04 Z

B 2 2 F 3/15 (2006.01)

B 2 2 F 1/00 P

請求項の数 21 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-542366 (P2010-542366)
 (86) (22) 出願日 平成21年1月9日(2009.1.9)
 (65) 公表番号 特表2011-511886 (P2011-511886A)
 (43) 公表日 平成23年4月14日(2011.4.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/030561
 (87) 国際公開番号 W02009/089421
 (87) 国際公開日 平成21年7月16日(2009.7.16)
 審査請求日 平成23年10月4日(2011.10.4)
 (31) 優先権主張番号 12/013, 263
 (32) 優先日 平成20年1月11日(2008.1.11)
 (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85004-2306, 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 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナトリウム／モリブデン複合金属粉末、その製造物、および光電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複合金属粉末の製造方法であって、
 モリブデン金属粉末の供給物を提供し；
 ナトリウム化合物の供給物を提供し；
 前記モリブデン金属粉末と前記ナトリウム化合物を液体と組み合わせてスラリーを形成し；
 スラリーを噴霧し；
 噴霧されたスラリーを高温ガス流と接触させてナトリウム及びモリブデンを含む複合金属粉末を形成し；そして
 複合金属粉末を回収する、
 ことを含む、方法。

【請求項 2】

ナトリウム化合物の供給物を提供することが、モリブデン酸ナトリウム粉末の供給物を提供することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記モリブデン金属粉末と前記ナトリウム化合物を液体と組み合わせることが、前記モリブデン金属粉末と前記ナトリウム化合物を水と組み合わせてスラリーを形成することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記スラリーが 15 重量% ~ 25 重量%の液体を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法であって、さらに、
バインダー材料の供給物を提供し；そして

前記バインダー材料を前記モリブデン金属粉末、前記ナトリウム化合物、および前記水と組み合わせて、スラリーを形成する、
ことを含む方法。

【請求項 6】

前記バインダーが、ポリビニルアルコールおよびカーボワックスからなる群より選択されるものからの 1 以上を含む、請求項 5 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記ナトリウム化合物がモリブデン酸ナトリウムを含み、前記スラリーが、15 重量% ~ 25 重量%の液体、0 重量% ~ 2 重量%のバインダー、1 重量% ~ 15 重量%のモリブデン酸ナトリウム、および 58 重量% ~ 84 重量%のモリブデン金属粉末を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

さらに、回収した複合金属粉末を、前記バインダーを排除するのに十分な温度で加熱することを、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 9】

前記加熱がさらに、水素雰囲気中での加熱を含む、請求項 8 に記載の方法。

20

【請求項 10】

水素雰囲気中での前記加熱を 500 ~ 825 の範囲の温度で実施する、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

ナトリウムおよびモリブデンのサブ粒子の実質的に均質な分散物を含むナトリウム / モリブデン複合金属粉末であって、該サブ粒子が一緒に溶解して前記複合金属粉末の個々の粒子を形成している、前記ナトリウム / モリブデン複合金属粉末。

【請求項 12】

50 g あたり 30 ~ 35 秒の範囲の Hall 流動性を含む、請求項 11 に記載のナトリウム / モリブデン複合金属粉末。

30

【請求項 13】

2 g / cc ~ 3 g / cc の範囲の Scott 密度を有する、請求項 11 に記載のナトリウム / モリブデン複合金属粉末製造物。

【請求項 14】

0.2 重量% ~ 3.5 重量%の保持ナトリウムを含む、請求項 11 に記載のナトリウム / モリブデン複合金属粉末製造物。

【請求項 15】

6 重量%未満の保持酸素を含む、請求項 11 に記載のナトリウム / モリブデン複合金属粉末製造物。

【請求項 16】

40

金属物品の製造方法であって、
複合金属粉末の供給物を、

モリブデン金属粉末の供給物を提供し；

ナトリウム化合物の供給物を提供し；

前記モリブデン金属粉末と前記ナトリウム化合物を液体と組み合わせてスラリーを形成し；

スラリーを噴霧し；

噴霧されたスラリーを高温ガス流と接触させてナトリウム及びモリブデンを含む複合金属粉末を形成し；

複合金属粉末を回収する、

50

ことにより製造し；そして

前記複合金属粉末を圧密化して金属物品を形成し、ここにおいて、前記金属物品はナトリウム／モリブデン金属マトリックスを含む、
ことを含む、前記方法。

【請求項 17】

前記複合金属粉末の前記圧密化が冷間等方圧プレスを含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

圧密化が、前記複合金属粉末をプレスして付形物にし、該付形物を焼結することを含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

前記焼結を水素雰囲気中で実施する、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記焼結を 825 未満の温度で実施する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

圧密化が熱間等方圧プレスを含む、請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にモリブデンを含有する材料およびコーティング、より具体的には、光電池の製造に用いるのに適したモリブデンコーティングに関する。

【背景技術】

【0002】

モリブデンコーティングは当分野で周知であり、多様な用途にさまざまなプロセスにより施用することができる。モリブデンコーティングの用途の一つは、光電池の製造においてである。より具体的には、高効率の多結晶質薄フィルム光電池の1つのタイプは、CuInGaSe₂を含む吸収体層を包含する。通例、そのような光電池は、吸収体層を構成する元素にちなんで“CIGS”光電池とよばれる。一般的構造において、CuInGaSe₂吸収体層は、モリブデンフィルムが上部に付着しているソーダ石灰ガラス基材上に形成または“成長”している。興味深いことに、ソーダ石灰ガラス基材からモリブデンフィルムを通して拡散する少量のナトリウムは、電池の効率を向上させる働きをすることが発見されている。例えば、K. Ramanathan et al., Photovoltaic Res. Appl. 11 (2003), 225; John H. Scofield et al., Proc. of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, New York, 1995, 164-167 参照。そのような効率向上はCIGS電池がソーダ石灰ガラス基材上に付着している構造では自動的に実現するが、他のタイプの基材を用いると、効率向上の実現は大幅に難しくなることが判明している。

【0003】

例えば、電池をより軽くすることができ、そして、さまざまな形状に容易に合わせるように、軟質基材上でCIGS電池を形成することによりかなりの関心が持たれている。そのような電池は作成されており、用いられているが、関連する軟質材料はナトリウムを含有していない。したがって、そのような基材上に製造されるCIGS電池の性能は、ナトリウムを含むモリブデン層をドーピングすることにより改善することができる。例えば、Jae Ho Yun et al., Thin Solid Films, 515, 2007, 5876-5879 参照。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

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

10

20

30

40

50

【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

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

【発明の概要】

【0005】

本発明の一態様に従った複合金属粉末の製造方法は、以下を含むことができる：モリブデン金属粉末の供給物を提供し；ナトリウム化合物の供給物を提供し；該モリブデン金属粉末と該ナトリウム化合物を液体と組み合わせてスラリーを形成し；該スラリーを高温ガス流中に供給し；そして、複合金属粉末を回収する。このプロセスに従って製造される複合金属粉末も開示する。

10

【0006】

複合金属粉末を製造するための他の態様は、以下を含むことができる：モリブデン金属粉末の供給物を提供し；モリブデン酸ナトリウム粉末の供給物を提供し；該モリブデン金属粉末と該モリブデン酸ナトリウム粉末を水と組み合わせてスラリーを形成し；該スラリーを高温ガス流中に供給し；そして、複合金属粉末を回収する。このプロセスに従って製造される複合金属粉末も開示する。

【0007】

金属物品の製造方法であって、以下を含む方法も開示する：複合金属粉末の供給物を、モリブデン金属粉末の供給物を提供し；ナトリウム化合物の供給物を提供し；該モリブデン金属粉末と該ナトリウム化合物を液体と組み合わせてスラリーを形成し；該スラリーを高温ガス流中に供給し；複合金属粉末を回収する；ことにより製造し；そして、該複合金属粉末を圧密化して金属物品を形成し、ここにおいて、該金属物品はナトリウム／モリブデン金属マトリックスを含む。この方法に従って製造される金属物品も開示する。

20

【0008】

本明細書中に提供する教示に従った光電池の製造方法は、以下を含むことができる：基材を提供し；該基材上にナトリウム／モリブデン金属層を付着させ；該ナトリウム／モリブデン金属層上に吸収体層を付着させ；そして、該吸収体層上に接合パートナー層を付着させる。

30

【0009】

ナトリウム／モリブデンフィルムを基材上に付着させるための方法は、以下を含むことができる：モリブデンとナトリウムを含む複合金属粉末の供給物を提供し；そして、該複合金属粉末を基材上に溶射により付着させる。フィルムを基材上に付着させるための他の方法は、ナトリウム／モリブデン金属マトリックスを含むターゲットをスパッタすることを含むことができ、該ターゲットからスパッタされた材料がナトリウム／モリブデンフィルムを形成する。基材をコーティングするための他の方法は、以下を含むことができる：モリブデンとナトリウムを含む複合金属粉末の供給物を提供し；そして、複合された金属粉末を蒸発させてナトリウム／モリブデンフィルムを形成する。基材のコーティング法は、以下を含むことができる：モリブデンとナトリウムを含む複合金属粉末の供給物を提供し；複合金属粉末の供給物をビヒクルと混合し、複合金属粉末とビヒクルの混合物を印刷により基材上に付着させる。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、ナトリウム／モリブデン複合金属粉末の製造に用いることができる基本的プロセス段階の一態様の略図である。

【図2】図2は、複合金属粉末混合物の処理方法を示すプロセスフローチャートである。

【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正面における拡大横断面図である。

【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像であ

50

る。

【図 5 a】図 5 a はエネルギー分散型 X 線分光法によりもたらされるスペクトル図表であり、図 4 の像におけるナトリウムの分散を示している。

【図 5 b】図 5 b はエネルギー分散型 X 線分光法によりもたらされるスペクトル図表であり、図 4 の像におけるモリブデンの分散を示している。

【図 6】図 6 は、パルス燃焼噴霧乾燥装置の一態様の略図である。

【図 7】図 7 は、本明細書中に提供する教示に従って製造された代表的複合金属粉末の篩い分け画分の分布を示すプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

10

本発明の例示的および今のところ好ましい態様を添付図面に示す。

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 に例示し簡単に説明する。これは、モリブデン金属粉末 14 の供給物およびナトリウム化合物 16、例えばモリブデン酸ナトリウム (Na_2MoO_4) 粉末などの供給物を含むことができる。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 を水などの液体 18 と組み合わせて、スラリー 20 を形成する。その後、スラリー 20 を例えばパルス燃焼噴霧乾燥機 22 により噴霧乾燥して、ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 を製造することができる。

【0012】

ここで主に図 2 を参照すると、ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 は、その回収したままの形または“未処理”の形で、さまざまなプロセスおよび用途のための供給原料 24 として用いることができる。これらのプロセスおよび用途の多くは本明細書中に記載されており、その他のものは、本明細書中に提供する教示をよく理解した後当業者には明らかになるであろう。あるいは、“未処理”の複合金属粉末 12 を、例えば焼結 26 によるか、分級 28 によるか、またはそれらの組合わせによりさらに処理してから、供給原料 24 として用いてもよい。ナトリウム / モリブデン複合金属粉末供給原料 24 (例えば、“未処理”の形または処理した形のいずれかにある) を溶射付着プロセス 30 に用いると、図 3 でよくわかるように、ナトリウム / モリブデンフィルム 32 を基材 34 上に付着させることができる。そのようなナトリウム / モリブデンフィルム 32 は、多様な用途に有利に用いることができる。例えば、そして以下にさらに詳細に記載するように、該ナトリウム / モリブデンフィルム 32 は、光電池 36 の一部を構成することができ、光電池 36 の効率を向上させるために用いることができる。他の付着プロセスでは、複合金属粉末 12 を印刷プロセス 38 における供給原料 24 として用いることもでき、該印刷プロセスも、基材 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' を形成するのに用いることができる。

20

30

【0013】

さらに他の態様では、同様に“未処理”の形または処理した形のいずれかにある複合金属粉末供給原料 24 を段階 40 で圧密化して、スパッタターゲット 44 のような金属製造物 42 を製造することができる。金属製造物 42 は、圧密化 40 から直接“そのまま”用いることができる。あるいは、圧密化した製造物を、例えば焼結 46 によりさらに処理してもよく、その場合、金属製造物 42 は焼結金属製造物を含むことになる。金属製造物 42 がスパッタターゲット 44 (すなわち、焼結形または非焼結形のいずれかにある) を含む場合、スパッタターゲット 44 をスパッタ付着装置 (図示していない) に用いて、ナトリウム / モリブデンフィルム 32' を基材 34 上に付着させることができる。図 3 参照。

40

【0014】

ここで主に図 4、5 a および 5 b を参照すると、ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 は、それ自体がより小さな粒子の凝集体である複数の概して球状をしている粒子を含む。したがって、複合金属粉末 12 は、本明細書において選択的に、“BB's”で形成された“サッカーボール”と特徴付けることができる。さらに、そして図 5 a および 5 b

50

により証明されるように、ナトリウムはモリブデン内に高度で分散している。すなわち、本発明のナトリウム／モリブデン複合粉末は、ナトリウム金属粉末とモリブデン金属粉末の単なる組合わせではなく、むしろ、一緒に溶融または凝集しているナトリウムおよびモリブデンのサブ粒子の実質的に均質な分散物または複合混合物を含む。ナトリウム／モリブデン金属粉末複合体は高い密度も有し、好ましい流れ特性を持つ。本明細書でさらに詳細に記載するように、本明細書中に提供する教示に従って製造される代表的ナトリウム／モリブデン複合金属粉末 12 は、約 $2 \text{ g/cc} \sim$ 約 3 g/cc の範囲の *Scott* 密度を有することができる。本明細書中に示し記載するさまざまな実施例の組成物に関する *Hall* 流動性は、約 35 s/50 g 未満から、 30 s/50 g 程度の低さに及ぶ。

【0015】

本発明の重要な利点は、通常なら従来法により実現することが難しいか不可能であるモリブデンとナトリウムの金属の組合わせがもたらされる点である。さらに、ナトリウム／モリブデン複合金属粉末は粉末状材料を含むが、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。むしろ、ナトリウムおよびモリブデンのサブ粒子が実際は一緒に溶融しており、その結果、粉末状金属製造物の個々の粒子はナトリウムとモリブデンの両方を含む。したがって、本発明に従ったナトリウム／モリブデン複合粉末を含む粉末状供給原料 24 は、ナトリウム粒子とモリブデン粒子に（例えば比重の差に起因して）分離しない。さらに、前記付着プロセスは、それぞれ異なる付着速度を有するモリブデンとナトリウムの別個の粒子の共付着(*codeposition*)に依存しないので、該ナトリウム／モリブデン複合金属粉末から製造されるコーティングまたはフィルムは、ナトリウム／モリブデン金属粉末の組成と同様の組成を有する。

【0016】

モリブデンの全体にわたりナトリウムが高度に均一に分散している複合金属粉末を得ることができるという利点に加えて、本明細書中に開示す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、これにより、該複合金属粉末を、現在当業者に公知であるか将来開発されうる多様な粉末冶金プロセスに有利に用いることが可能になる。例えば、該ナトリウムモリブデン複合金属粉末を多様な溶射付着装置および関連するプロセスに容易に用いて、さまざまな基材上にナトリウム／モリブデンフィルムまたはコーティングを付着させることができる。該粉末は、多様な圧密化プロセス、例えば、冷間および熱間等方圧プレスプロセスならびにプレス焼結プロセスにも容易に用いることができる。本明細書中に開示する粉末は、高い流動性により金型キャビティをすぐに満たすことが可能であり、一方、その後の焼結中に起こりうる収縮は、高い密度により最小限に抑えられる。焼結は、不活性雰囲気または水素中で加熱して圧縮物の酸素含量をさらに低下させることにより、達成することができる。

【0017】

他の態様では、該ナトリウム／モリブデン複合金属粉末を用いてスパッタターゲットを形成することができ、その後、該ターゲットを続くスパッタ付着プロセスに用いて、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ことができる。一態様において、そのようなナトリウム／モリブデンフィルムを用いて、光電池のエネルギー変換効率を向上させることができる。

【0018】

本発明のナトリウム／モリブデン複合金属粉末 12、それらの製造方法、および基材上にナトリウム／モリブデンコーティングを製造するためにそれらをどのように用いることができるかを簡単に記載してきたが、該複合粉末のさまざまな態様ならびに該複合粉末の製造および使用方法をこれから詳細に記載する。

【0019】

ここで主に図 1 を振り返ってみると、ナトリウム／モリブデン複合粉末 12 の製造方法 10 は、モリブデン金属粉末 14 の供給物およびナトリウム化合物 16 の供給物を含むことができる。モリブデン金属粉末 14 は、約 $0.1 \mu\text{m} \sim$ 約 $1.5 \mu\text{m}$ の範囲の粒子サイズを有するモリブデン金属粉末を含むことができるが、他のサイズを有するモリブデン金属

10

20

30

40

50

粉末 14 を用いることもできる。本発明での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 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 , F t . M a d i s o n , アイオワ州 (米国) から市販されている。あるいは、他の供給源からのモリブデン金属粉末を用いることもできる。

【 0 0 2 0 】

ナトリウム化合物 16 は、無水形 (すなわち Na_2MoO_4) にあるか二水和物 (すなわち $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) としてかのいずれかのモリブデン酸ナトリウムを含むことができるが、他のナトリウム含有材料、例えば、限定されるものではないが、ナトリウム元素、 Na_2O 、および $\text{Na}(\text{OH})$ 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、広範なサイズのいずれかを含むことができる。モリブデン酸ナトリウム粉末 16 の粒子サイズは、液体 18 として水を用いる態様ではとりわけ重要ではない。これは、モリブデン酸ナトリウムが水に溶解するためである。本発明での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 (米国)、F t . M a d i s o n の 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 , F t . M a d i s o n O p e r a t i o n s から市販されている。あるいは、他の供給源からモリブデン酸ナトリウムを得てもよい。

【 0 0 2 1 】

モリブデン金属粉末 14 およびモリブデン酸ナトリウム 16 を液体 18 と混合して、スラリー 20 を形成することができる。一般的に言えば、液体 18 は脱イオン水を含むことができるが、本明細書中に提供する教示をよく理解した後当業者には明らかになるように、他の液体、例えば、アルコール、揮発性液体、有機液体、およびそれらのさまざまな混合物を用いることもできる。したがって、本発明を、本明細書中に記載する特定の液体 18 に限定されるものと考えるべきではない。液体 18 に加えて、バインダー 48 も用いることができるが、バインダー 48 の添加は必須ではない。本発明での使用に適したバインダー 48 としては、限定されるものではないが、ポリビニルアルコール (P V A)、C a r b o w a x、およびそれらの混合物が挙げられる。バインダー 48 は、モリブデン金属粉末 14 およびモリブデン酸ナトリウム 16 を加える前に、液体 18 と混合することができる。あるいは、バインダー 48 は、スラリー 20 に、すなわち、モリブデン金属 14 とモリブデン酸ナトリウム 16 を液体 18 と組み合わせた後に、加えてもよい。

【 0 0 2 2 】

スラリー 20 は、約 15 重量% ~ 約 25 重量%の液体 (例えば、液体 18 単独か、バインダー 48 と組み合わせた液体 18 のいずれか) を含むことができ、残りは、モリブデン金属粉末 14 およびナトリウム化合物 16 を含む。ナトリウム化合物 16 (例えばモリブデン酸ナトリウム) は、望ましい量の “ 保持 ” ナトリウムを有する複合金属粉末 12 および / または最終製造物をもたらすのに適した量で加えることができる。保持ナトリウムの量は広範な要因に応じて変動するので、本発明は、任意の特定量のナトリウム化合物 16 の提供に限定されるものとして考えるべきではない。スラリー 20 にもたらされるナトリウム化合物 16 の量に影響を及ぼしうる要因としては、限定されるものではないが、製造される特定の製造物、ならびに、例えば、ナトリウム / モリブデン複合金属粉末 12 が焼結しているか否か、および望ましい分量の保持ナトリウムが粉末供給原料 (例えば 24) または付着しているフィルムもしくはコーティング (例えば 32、32'、32'') 中に存在するか否かに応じて採用することができる、特定の “ 下流 ” プロセスが挙げられる。しかしながら、一例として、モリブデン金属 14 とモリブデン酸ナトリウム 16 の混合物は、約 1 重量% ~ 約 15 重量%のモリブデン酸ナトリウム 18 を含むことができる。したがって、全体として、スラリー 20 は約 0 重量% (すなわちバインダー無し) ~ 約 2 重量%のバインダー 48 を含むことができる。スラリー 20 の残りは、モリブデン金属粉末 14 (例えば、約 58 重量% ~ 約 84 重量%の範囲の量) およびモリブデン酸ナトリウム 16 (例えば、約 1 重量% ~ 約 15 重量%の範囲の量) を含むことができる。

【 0 0 2 3 】

その後、スラリー 22 を、本明細書中に提供する教示をよく理解した後当業者には明らかになるように、当分野で現在公知であるか将来開発されうる幅広いプロセスのいずれかにより噴霧乾燥して、複合金属粉末製造物 12 を製造することができる。したがって、本発明は、任意の特定の乾燥プロセスに限定されるものとして考えるべきではない。しかしながら、一例として、一態様では、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、“Metal Powders and Methods for Producing the Same” という名称で Larink, Jr. への米国特許出願公開第 2006/0219056 号に示され記載されているタイプのものであることができ、該出願公開をそれが開示するすべてに関し本明細書中で具体的に参考として援用する。

10

【 0 0 2 4 】

ここで図 1 および 6 を参照すると、スラリー 20 はパルス燃焼噴霧乾燥機 22 に供給することができ、そこでスラリー 20 は、音速またはその付近でパルス化されている高温ガス (1 または複数) 50 の流れに衝突する。高温ガス 50 の音波パルスはスラリー 20 と接触し、実質的にすべての水を排除し、複合金属粉末製造物 12 を形成する。高温ガス 50 の脈動流の温度は約 300 ~ 約 800 の範囲、例えば約 465 ~ 約 537、より好ましくは約 500 であることができる。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成分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。しかしながら、通常スラリー 20 は、スラリー 20 に大量の熱が移るのに十分な時間にわたり高温ガス 50 と接触しない。このことは、ナトリウム金属の融点が低いので重要である。例えば、典型的な態様において、スラリー 20 は、高温ガス 50 の脈動流との接触中に約 93 ~ 約 121 の範囲の温度に加熱されると推定される。

20

【 0 0 2 5 】

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商業的に容易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。一例として、一態様において、パルス燃焼システム 22 は、米国特許出願公開第 2006/0219056 号に示され記載されているタイプのパルス燃焼システムを含むことができる。ここで図 6 を参照すると、燃焼用空気 51 を入口 52 に通してパルス燃焼システム 22 の外側シェル 54 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。その後、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 を通して加えられる。その後、燃料 - 空気混合物を点火用補助バーナー (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、これを、さまざまな圧力、例えば、燃焼ファン圧力を約 15000 Pa (約 2.2 psi) ~ 約 20000 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。噴霧器 68 の真上で急冷用空気 70 を入口 72 に通して供給することができ、これを高温燃焼ガス 64 とブレンドして、望ましい温度を有する高温ガス 50 の脈動流を実現することができる。スラリー 20 を噴霧器 68 により高温ガス 50 の脈動流中に導入する。その後、噴霧されたスラリーは円錐形出口 74 で分散した後、従来の丈が高い形の乾燥室 (図示していない) に入る。さらに下流において、複合金属粉末製造物 12 を、標準的収集設備、例えばサイクロンおよび/またはバグハウス (baghouse) (同様に図示していない) を用いて回収することができる。

30

40

【 0 0 2 6 】

パルス化した操作では、空気弁 56 の開閉を繰り返して、空気を燃焼室 58 に入れ、その燃焼のために閉めるということを交互に行う。そのような繰り返しでは、空気弁 56 を、先立つ燃焼エピソード (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。その後、再開放により、次の空気挿入物 (例えば燃焼用空気 51) を入れることが可能になる。その後、燃料弁 60 から燃料が再び入り、上記のように混合物は燃焼室 58 で自己発火する。空気弁 56 の開閉と、室 58 における燃料のパルス化した様式での燃焼のこ

50

の繰り返しは、さまざまな周波数、例えば、他の周波数を用いることもできるが、約 80 Hz ~ 約 110 Hz で制御可能であることができる。

【0027】

本明細書中に記載する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造物 12 を、図 4、5 a および 5 b に例示する。これらは、それ自体がより小さな粒子の凝集体である複数の概して球状をしている粒子を含む。すでに記載したように、ナトリウムはモリブデン内に高度に分散しており、一緒に溶解しているナトリウムとモリブデンの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、エネルギー分散型 X 線分光法 (“EDS”) によりもたらされるスペクトル図表であり、図 4 に示す複合金属材料 12 の試料内にナトリウムが存在していることを示している。図 5 b は、エネルギー分散型 X 線分光法によりもたらされるスペクトル図表であり、上記試料内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 を比較するとわかるように、ナトリウムは、複合金属粉末製造物 12 の全体にわたり概して均一に幅広く分散している。

10

【0028】

一般的に言えば、本明細書中に提供する教示に従って製造される複合金属粉末製造物 12 は広範なサイズを含み、約 1 μm ~ 約 100 μm の範囲のサイズ、例えば、約 5 μm ~ 約 45 μm および約 45 μm ~ 約 90 μm の範囲のサイズなどを有する粒子を、本明細書中に提供する教示に従うことにより容易に製造することができる。所望の場合、複合金属粉末製造物 12 を例えば段階 28 (図 2) で分級すると、より狭いサイズ範囲を有する製造物 12 をもたらすことができる。さまざまな代表的複合金属粉末製造物 12 の篩い分け試験を図 7 に提供する。図 7 は、3、7、9 および 15 重量%のモリブデン酸ナトリウム 18 を含むスラリー組成物により製造された“未処理”の複合金属粉末製造物 12 の粒度分布 (U. S. Tyler メッシュによる) のプロットである。

20

【0029】

上記のように、ナトリウム/モリブデン複合金属粉末 12 は高密度のものであり、概して非常に流動性が高い。代表的な複合金属粉末製造物 12 は、本明細書中に示すさまざまな実施例で確認されるように、約 2 g/cc ~ 約 3 g/cc の範囲の Scott 密度 (すなわち嵩密度) を有する。Hall 流動性は、同様に本明細書中に示すさまざまな実施例で確認されるように、約 35 s/50 g から、30 s/50 g 程度の低さに及ぶ。しかしながら、組成物の一例 (すなわち実施例 12) は流れを示さなかった。

30

【0030】

すでに記載したように、パルス燃焼システム 22 は、スラリー 20 が供給される高温ガス 50 の脈動流をもたらす。接触域および接触時間は非常に短く、接触時間はほんの 1 マイクロ秒程度であることが多い。したがって、高温ガス 50、音波、およびスラリー 20 の物理的相互作用により複合金属粉末製造物 12 が生じる。より具体的には、スラリー 20 の液体成分 18 は、高温ガス 50 の音波 (または音波付近の) パルス波により実質的に除去または排除される。また、短い接触時間により、スラリー成分が最小限に、例えば、接触時間の最後で約 93 ~ 約 121 程度のレベルに加熱されることが確実になる。これは、液体成分 18 を蒸発させるのに十分な温度である。

40

【0031】

場合によっては、残留量の液体 (例えば、液体 18 および/または用いる場合はバインダー 48) が、得られる“未処理の”複合金属粉末製造物 12 中に残存していてもよい。任意の残存液体 18 は、続く焼結または加熱段階 26 により排除する (例えば、部分的または完全に) ことができる。図 2 参照。一般的に言えば、加熱または焼結プロセス 26 は、液体成分および酸素は排除されるが、実質的分量のナトリウムは排除されないように、中温で実施する。多少のナトリウムが加熱 26 中に失われる可能性があり、これにより、焼結製造物または供給原料製造物 24 中の保持ナトリウムの量は減少するであろう。また、必須ではないが、複合金属粉末 12 の酸化を最小限に抑えるために、加熱 26 を水素雰囲気中で実施することが一般に好ましい。以下に提供する実施例に示すように、保持酸素

50

は少なく、約 6 % 未満、一般に約 2 % 未満である。加熱 2 6 は、約 5 0 0 ~ 約 8 2 5 の範囲内の温度で実施することができる。あるいは、1 0 5 0 と同程度の高温を短時間用いてもよい。しかしながら、通常、そのようなより高い温度は、最終製造物中の保持ナトリウムの量を低下させる。

【 0 0 3 2 】

金属粉末製造物の凝集体は、加熱段階 2 6 の後であっても、それらの形状（多くの場合、必ずしもそうではないが、実質的に球状）を保持していることが好ましいことにも、言及することができる。加熱した形および／または未処理の形における流動性データ（Hall データ）も、本明細書中に提供する実施例に関連して記載するように、概して非常に良好（例えば約 3 0 ~ 3 5 s / 5 0 g の範囲）である。

10

【 0 0 3 3 】

上記したように、場合によってはさまざまなサイズの凝集した製造物が乾燥プロセス中に生じる可能性があり、複合金属粉末製造物 1 2 を、望ましい製造物サイズ範囲内のサイズ範囲を有する金属粉末製造物に、さらに分離または分級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範な粒子サイズ（例えば約 1 μm ~ 約 1 5 0 μm ）を含み、実質的量の製造物は約 5 μm ~ 約 4 5 μm の範囲（すなわち、- 3 2 5 U . S . Tyler メッシュ）および同様に約 4 5 μm ~ 約 9 0 μm の範囲（すなわち、- 1 7 0 + 3 2 5 U . S . Tyler メッシュ）にある。図 7 参照。本プロセスは、製造物の実質的割合がこの製造物サイズ範囲にあるものをもたらすことができる；しかしながら、残りの製造物、とりわけ、望ましい製造物サイズ範囲外のより小さな製造物が存在する可能性があり、これらは、適切なスラリー組成物を作り出すために液体（例えば水）を再び加えなければならないが、システムに通して再循環させることができる。そのような再循環は、所望による代替の（または追加的）段階（1 または複数）である。

20

【 0 0 3 4 】

複合金属粉末 1 2 は、その回収したままの形または“未処理”の形で、さまざまなプロセスおよび用途のための供給原料 2 4 として用いることができる。これらのプロセスおよび用途のいくつかは本明細書中に示され記載されており、その他のものは、本明細書中に提供する教示をよく理解した後当業者には明らかになるであろう。あるいは、“未処理”の複合金属粉末製造物 1 2 を、例えば、加熱もしくは焼結 2 6 により、分級 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処理してから、供給原料 2 4 として用いてもよい。

30

【 0 0 3 5 】

上記のように、ナトリウム／モリブデン複合金属粉末 1 2 をさまざまな装置およびプロセスで用いて、基材上にナトリウム／モリブデンフィルムを付着させることができる。一用途において、そのようなナトリウム／モリブデンフィルムは、光電池の製作に有利に用いることができる。例えば、C I G S 光電池のエネルギー変換効率は、光電池の抵抗接点を形成するのに典型的に用いられるモリブデン層中にナトリウムを拡散させることが可能であれば、向上させることができることが知られている。そのような効率向上は、モリブデン抵抗接点がソーダガラス基材上に付着している C I G S 構造では自動的に実現する。しかしながら、基材としてソーダガラスを用いていない構造では実現されない。

40

【 0 0 3 6 】

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'' が上部に付着していることができる基材 3 4 を含むことができる。基材 3 4 は、広範な基材のいずれか、例えば、ステンレス鋼、軟質ポリフィルム、または、当分野で現在公知であるか将来開発されうる他の基材材料であって、前記デバイスに適しているか適するであろう材料などを含むことができる。つぎに、ナトリウム／モリブデンフィルム 3 2、3 2'、3 2'' を、基材 3 4 上に、当分野で現在公知であるか将来開発されうるが、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 を利用する広範なプロセスのいずれかにより付着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載するように、ナトリウム／モリブデンフィルムは、溶射付着によるか、印刷によるか、蒸

50

発によるか、またはスパッタリングにより、付着させることができる。

【 0 0 3 7 】

ナトリウム / モリブデンフィルム (例えば 3 2 、 3 2 ' 、 3 2 ' ') を基材 3 4 上に付着させたら、吸収体層 7 6 を該ナトリウム / モリブデンフィルム上に付着させることができる。一例として、吸収体層 7 6 は、銅、インジウムおよびセレンからなる群より選択される 1 以上を含むことができる。吸収体層 7 6 は、当分野で公知であるか将来開発されうる広範な方法であって、意図する用途に適しているか適するであろう方法のいずれかにより、付着させることができる。したがって、本発明は、任意の特定の付着プロセスに限定されるものと考えるべきではない。

【 0 0 3 8 】

つぎに、接合パートナー層 7 8 を吸収体層 7 6 上に付着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群より選択される 1 以上を含むことができる。最終的に、透明伝導性酸化物層 8 0 を接合パートナー層 7 8 上に付着させて、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 および透明伝導性酸化物層 8 0 は、当分野で現在公知であるか将来開発されうる広範なプロセスおよび方法であって、これらの材料の付着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、付着させることができる。したがって、本発明は、任意の特定の付着プロセスに限定されるものと考えるべきではない。これに加えて、C I G S 光電池の製作プロセスは当分野で公知であり (ナトリウム / モリブデンフィルムを基材上に提供する点を除く) 、本発明の教示をよく理解した後当業者なら容易に実行することができるため、C I G S 光電池を構築するのに用いることができる特定の製作技術について本明細書ではさらに詳細に記載しない。

【 0 0 3 9 】

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、広範なプロセスのいずれかにより付着させることができる。一般的に言えば、約 1 重量 % のナトリウム濃度は、望ましい効率向上をもたらすのに十分であると考えられる。したがって、供給原料材料 2 4 中に存在する保持ナトリウムを必要に応じて調整または変動させると、得られるナトリウム / モリブデンフィルム 3 2 に所望レベルのナトリウムをもたらすことができる。一般的に言えば、供給原料材料 2 4 中の約 0 . 2 重量 % ~ 約 3 . 5 重量 % の範囲の保持ナトリウムレベルは、ナトリウム / モリブデンフィルム 3 2 に所望の程度のナトリウム濃縮をもたらすのに十分である。実施例に示すように、そのような保持ナトリウムレベル (例えば約 0 . 2 重量 % ~ 約 3 . 5 重量 %) は、約 3 重量 % ~ 約 1 5 重量 % のモリブデン酸ナトリウムを含有するスラリー 2 0 により製造される “ 未処理 ” および焼結した (すなわち加熱された) 供給原料材料 2 4 で達成することができる。

【 0 0 4 0 】

一態様において、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 を用いて溶射プロセス 3 0 により付着させることができる。溶射プロセス 3 0 は、広範な溶射ガンのいずれかを用いて達成することができ、広範なパラメーターのいずれかに従って操作して、望ましい厚さおよび性質を有するナトリウム / モリブデンフィルム 3 2 を基材 3 4 上に付着させることができる。しかしながら、溶射プロセスは当分野で周知であるため、そして、当業者なら、本明細書中に提供する教示をよく理解した後、そのようなプロセスを利用することができるため、用いることができる特定の溶射プロセス 3 0 について本明細書ではさらに詳細に記載しない。

【 0 0 4 1 】

他の態様において、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 を用いて印刷プロセス 3 8 により基材 3 4 上に付着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 (図示していない) 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る。ここでも同様に、そのような印刷プロセスは当分野で周知であり、本明細書中に提供する教示をよく理解した後当業者なら容易に実行することができるため、用い

10

20

30

40

50

ることができる特定の印刷プロセス 38 について本明細書ではさらに詳細に記載しない。

【0042】

さらに他の態様において、ナトリウム／モリブデンフィルム 32' を、供給原料材料 24 を用いて蒸発プロセス 39 により基材 34 上に付着させることができる。一例として、一態様において、蒸発プロセス 39 は、適した蒸発装置（図示していない）のるつぼ（図示していない）中に供給原料材料 24 を入れることを包含する。供給原料材料 24 は、ゆるい粉末、プレスしたペレット、または他の圧密化形、またはそれらの任意の組合わせのいずれかの形で、るつぼに入れることができる。供給原料材料 24 を蒸発するまでるつぼ中で加熱すると、蒸発した材料が基材 34 上に付着して、ナトリウム／モリブデンフィルム 32' を形成する。蒸発プロセス 39 は、当分野で現在公知であるか将来開発されうる広範な蒸発装置であって、供給原料材料 24 を蒸発させフィルム 32' を基材 34 上に付着させるために用いることができる装置のいずれかを用いることができる。したがって、本発明は、任意の特定のパラメーターに従って操作される任意の特定の蒸発装置での使用に限定されるものと考えるべきではない。さらに、そのような蒸発装置は当分野で周知であり、本明細書中に提供する教示をよく理解した後当業者なら容易に実行することができるため、用いることができる特定の蒸発装置について本明細書ではさらに詳細に記載しない。

10

【0043】

さらに他の態様において、ナトリウム／モリブデンフィルム 32' をスパッタ付着プロセスにより基材 34 上に付着させることができる。供給原料材料 24 をスパッタターゲット 44 に加工または成形した後、これをスパッタしてフィルム 32' を形成する。当分野で今のところ公知であるか将来開発されうる広範なスパッタ付着装置のいずれかを用いて、基材 34 上にフィルム 32' をスパッタ付着させることができる。したがって、本発明は、任意の特定のパラメーターに従って操作される任意の特定のスパッタ付着装置での使用に限定されるものと考えるべきではない。さらに、そのようなスパッタ付着装置は当分野で周知であり、本明細書中に提供する教示をよく理解した後当業者なら容易に実行することができるため、用いることができる特定のスパッタ付着装置について本明細書ではさらに詳細に記載しない。

20

【0044】

上記のように、スパッタターゲット 44 は、段階 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複合金属製造物 42 を含むことができる。あるいは、スパッタターゲット 44 は、溶射 30 により形成することができる。スパッタターゲット 44 を圧密化 40 により製作する場合、“未処理”の形または処理した形のいずれかにある供給原料材料 24 を、段階 40 で圧密化または成形して金属製造物（例えばスパッタターゲット 44）を製造することができる。圧密化プロセス 40 は、特定の用途に適している当分野で現在公知であるか将来開発されうる広範な圧縮、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。したがって、本発明は、任意の特定の圧密化プロセスに限定されるものと考えるべきではない。

30

【0045】

一例として、圧密化プロセス 40 は、当分野で周知の広範な冷間等方圧プレスプロセスのいずれかまたは広範な熱間等方圧プレスプロセスのいずれかを含むことができる。公知のように、冷間および熱間等方圧プレスプロセスはともに、複合金属粉末供給原料材料 24 を所望の形状に圧密化または成形するために、かなりの圧力および熱（熱間等方圧プレスの場合）の施用を一般に包含する。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物の未処理密度と、最終製造物において容認されうる保持ナトリウム損失に応じて、900 以上の温度で実施することができる。

40

【0046】

圧密化 40 の後、得られた金属製造物 42（例えばスパッタターゲット 44）は、“そのまま”用いることができ、またはさらに処理することができる。例えば、金属製造物 42 を段階 46 で加熱または焼結させて、金属製造物 42 の密度をさらに高めることができ

50

る。金属製造物 4 2 が酸化される可能性を最小限に抑えるために、そのような加熱プロセス 4 6 は水素雰囲気中で実施することが望ましい可能性がある。一般的に言えば、より高い温度は保持ナトリウムの量の実質的減少をもたらしうるので、そのような加熱は約 8 2 5 未満の温度で実施することが好ましいが、より高い温度（例えば 1 0 5 0 以上の温度）を用いてもよい。得られる金属製造物 4 2 は、必要または望ましい場合、使用する前に機械加工することもできる。そのような機械加工は、最終製造物 4 2 を焼結させたか否かにかかわらず行うことができる。

【実施例】

【 0 0 4 7 】

本明細書中に明記し 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 1 4、1 6 を用いて、いくつかの実施例を行った。さまざまな比率の粉末 1 4 および 1 6 を脱イオン水と組み合わせて、スラリー 2 0 を形成した。より具体的には、さまざまな実施例に用いたスラリー 2 0 は、約 2 0 重量 % の水（すなわち液体 1 8）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とモリブデン酸ナトリウムの比率はさまざまな実施例で異なり、モリブデン酸ナトリウムは約 3 重量 % ~ 約 1 5 重量 % に及んでいた。より具体的には、実施例は 3、7、9 および 1 5 重量パーセントの量のモリブデン酸ナトリウムを包含していた。

【 0 0 4 8 】

その後、スラリー 2 0 を、本明細書に記載したようにパルス燃焼噴霧乾燥システム 2 2 に供給した。高温ガス 5 0 の脈動流の温度は、約 4 6 5 ~ 約 5 3 7 の範囲内になるように制御した。パルス燃焼システム 2 2 によりもたらされた高温ガス 5 0 の脈動流により、実質的にスラリー 2 0 から水が排除されて、複合金属粉末製造物 1 2 が形成した。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、接触時間は 0 . 2 マイクロ秒程度であった。

【 0 0 4 9 】

得られた金属粉末製造物 1 2 は、実質的に中実で（すなわち、中空でない）概して球状を有するより小さな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 2 0 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 1 2 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”の形と、明記した温度および時間で水素雰囲気において焼結または加熱した後の両方でのさまざまな実施例について示している。データは、同様に表 I および I I に示しているように、篩い分けを行った未処理材料（+ 3 2 5 メッシュのモリブデン）についても示している。

【 0 0 5 0 】

10

20

30

【表 1】

表 I

実施例	バッチ	モリブデン 金属 (wt%)	モリブデン酸 ナトリウム (SoMo) (wt%)	嵩密度 (g/cc)	Hall流れ (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℃、1h. 焼結	91%	9%		
9	7% SoMo 640℃、10h. 焼結	93%	7%	2.79	32
10	9% SoMo 640℃、10h. 焼結	91%	9%		
11	3% SoMo 825℃、6h. 焼結	97%	3%		
12	9% SoMo 825℃、6h. 焼結	91%	9%	2.62	流れを示 さない
13	15% SoMo 825℃、6h. 焼結	85%	15%		

【 0 0 5 1 】

【表 2】

表 I I

実施例	スラリー 粘度 Sec. Zahn#1	ナトリウム 濃度 (wt%)	0 %	N %	焼結中の 損失重量 %	Na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%		粒子中のNaは3%~12%で ある
4		3.11%	5.58%	0.0295%		
5			1.22%	0.0016%		
6		1.84%	2.93%	0.0101%		EDSにより見いだされた Naのピークはない
7		3.09%	5.16%	0.196%		
8		0.73%				EDSにより見いだされた Naのピークはない
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%

【 0 0 5 2 】

本発明の好ましい態様を本明細書中に記載してきたが、適した修正をこれに加えることができると思われ、これらはなお本発明の範囲内にあり続ける。したがって、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。

本発明は以下の態様を含む。

[1] 複合金属粉末の製造方法であって、

モリブデン金属粉末の供給物を提供し；

ナトリウム化合物の供給物を提供し；

前記モリブデン金属粉末と前記ナトリウム化合物を液体と組み合わせてスラリーを形成し；

前記スラリーを高温ガス流中に供給し；そして

複合金属粉末を回収する、

ことを含む方法。

[2] ナトリウム化合物の供給物を提供することが、モリブデン酸ナトリウム粉末の供給物を提供することを含む、[1] に記載の方法。

[3] 前記スラリーを高温ガス流中に供給することが、前記スラリーを噴霧し、前記噴霧されたスラリーを高温ガス流と接触させることを含む、[1] に記載の方法。

[4] 前記モリブデン金属粉末と前記ナトリウム化合物を液体と組み合わせることが、前記モリブデン金属粉末と前記ナトリウム化合物を水と組み合わせてスラリーを形成することを含み、[1]に記載の方法。

[5] 前記スラリーが約 1 5 重量% ~ 約 2 5 重量%の液体を含む、[1]に記載の方法。

[6] [1]に記載の方法であって、さらに、
バインダー材料の供給物を提供し；そして
前記バインダー材料を前記モリブデン金属粉末、前記ナトリウム化合物、および前記水と組み合わせて、スラリーを形成する、
ことを含む方法。

10

[7] 前記バインダーが、ポリビニルアルコールおよびカーボワックスからなる群より選択されるものからの 1 以上を含む、[6]に記載の方法。

[8] 前記ナトリウム化合物がモリブデン酸ナトリウムを含み、前記スラリーが、約 1 5 重量% ~ 約 2 5 重量%の液体、約 0 重量% ~ 約 2 重量%のバインダー、約 1 重量% ~ 約 1 5 重量%のモリブデン酸ナトリウム、および約 5 8 重量% ~ 約 8 4 重量%のモリブデン金属粉末を含む、[6]に記載の方法。

[9] さらに、回収した複合金属粉末を、前記バインダーの実質的にすべてを排除するのに十分な温度で加熱することを含み、[6]に記載の方法。

[1 0] 前記加熱がさらに、水素雰囲気中での加熱を含む、[9]に記載の方法。

[1 1] 水素雰囲気中での前記加熱を約 5 0 0 ~ 約 8 2 5 の範囲の温度で実施する、[1 0]に記載の方法。

20

[1 2] ナトリウムおよびモリブデンのサブ粒子の実質的に均質な分散物を含むナトリウム / モリブデン複合金属粉末であって、該サブ粒子が一緒に溶解して前記複合金属粉末の個々の粒子を形成している、前記ナトリウム / モリブデン複合金属粉末。

[1 3] 5 0 g あたり約 3 0 ~ 3 5 秒の範囲の H a l l 流動性を含む、[1 2]に記載のナトリウム / モリブデン複合金属粉末。

[1 4] 約 2 g / c c ~ 約 3 g / c c の範囲の S c o t t 密度を有する、[1 2]に記載のナトリウム / モリブデン複合金属粉末製造物。

[1 5] 約 0 . 2 重量% ~ 約 3 . 5 重量%の保持ナトリウムを含む、[1 2]に記載のナトリウム / モリブデン複合金属粉末製造物。

30

[1 6] 約 6 重量%未満の保持酸素を含む、[1 2]に記載のナトリウム / モリブデン複合金属粉末製造物。

[1 7] 金属物品の製造方法であって、
複合金属粉末の供給物を、
モリブデン金属粉末の供給物を提供し；
ナトリウム化合物の供給物を提供し；
前記モリブデン金属粉末と前記ナトリウム化合物を液体と組み合わせてスラリーを形成し；

前記スラリーを高温ガス流中に供給し；
複合金属粉末を回収する、
ことにより製造し；そして

40

前記複合金属粉末を圧密化して金属物品を形成し、ここにおいて、前記金属物品はナトリウム / モリブデン金属マトリックスを含む、
ことを含む、前記方法。

[1 8] 前記複合金属粉末の前記圧密化が冷間等方圧プレスを含む、[1 7]に記載の方法。

[1 9] 圧密化が、前記複合金属粉末をプレスして付形物にし、該付形物を焼結することを含む、[1 7]に記載の方法。

[2 0] 前記焼結を水素雰囲気中で実施する、[1 9]に記載の方法。

[2 1] 前記焼結を約 8 2 5 未満の温度で実施する、[2 0]に記載の方法。

50

- [2 2] 圧密化が熱間等方圧プレスを含む、[1 7]に記載の方法。
- [2 3] 光電池の製造方法であって、
基材を提供し；
前記基材上にナトリウム／モリブデン金属層を付着させ；
前記ナトリウム／モリブデン金属層上に吸収体層を付着させ；そして
前記吸収体層上に接合パートナー層を付着させる、
ことを含む方法。
- [2 4] [2 3]に記載の方法であって、ナトリウム／モリブデン金属層を付着させることが、ナトリウム／モリブデン金属マトリックスを含むターゲットをスパッタすることを含み、該ターゲットからスパッタされた材料が前記ナトリウム／モリブデン金属層を形成する、前記方法。
- [2 5] [2 3]に記載の方法であって、ナトリウム／モリブデン金属層を付着させることが、
モリブデンとナトリウムを含む複合金属粉末の供給物を提供し；
前記複合金属粉末を前記基材上に溶射により付着させる、
ことを含む方法。
- [2 6] [2 3]に記載の方法であって、ナトリウム／モリブデン金属層を付着させることが、
モリブデンとナトリウムを含む複合金属粉末の供給物を提供し；そして
前記複合金属粉末を前記基材上に印刷により付着させる、
ことを含む方法。
- [2 7] [2 3]に記載の方法であって、ナトリウム／モリブデン金属層を付着させることが、
モリブデンとナトリウムを含む複合金属粉末の供給物を提供し；そして
前記複合金属粉末を前記基材上に蒸発により付着させる、
ことを含む方法。
- [2 8] さらに、透明伝導性酸化物層を前記接合パートナー層上に付着させることを含む、[2 3]に記載の方法。
- [2 9] 前記吸収体層が、銅、インジウムおよびセレンからなる群より選択される 1 以上を含む、[2 8]に記載の方法。
- [3 0] 前記接合パートナー層が、硫化カドミウムおよび硫化亜鉛からなる群より選択される 1 以上を含む、[2 9]に記載の方法。
- [3 1] フィルムを基材上に付着させるための方法であって、
モリブデンとナトリウムを含む複合金属粉末の供給物を提供し；
前記複合金属粉末を前記基材上に溶射により付着させる、
ことを含む方法。
- [3 2] フィルムを基材上に付着させるための方法であって、ナトリウム／モリブデン金属マトリックスを含むターゲットをスパッタすることを含み、該ターゲットからスパッタされた材料が前記ナトリウム／モリブデン金属層を形成する、前記方法。
- [3 3] コーティングを基材上に形成するための方法であって、
モリブデンとナトリウムを含む複合金属粉末の供給物を提供し；
複合金属粉末の前記供給物をビヒクルと混合し；そして
複合金属粉末とビヒクルの混合物を前記基材上に印刷により付着させる、
ことを含む方法。
- [3 4] フィルムを基材上に付着させるための方法であって、
モリブデンとナトリウムを含む複合金属粉末の供給物を提供し；
前記複合金属粉末を前記基材上に蒸発により付着させる、
ことを含む方法。
- 【符号の説明】**
- 【 0 0 5 3 】**

10

20

30

40

50

1 0	ナトリウム / モリブデン複合金属粉末を製造するためのプロセスまたは方法	
1 2	ナトリウム / モリブデン複合金属粉末	
1 4	モリブデン金属粉末	
1 6	ナトリウム化合物	
1 8	液体	
2 0	スラリー	
2 2	パルス燃焼噴霧乾燥機	
2 4	供給原料	
2 6	焼結	
2 8	分級	10
3 0	溶射付着プロセス	
3 2	ナトリウム / モリブデンフィルム	
3 2 '	ナトリウム / モリブデンフィルムまたはコーティング	
3 2 ' '	ナトリウム / モリブデンフィルム	
3 4	基材	
3 6	光電池	
3 8	印刷プロセス	
4 0	圧密化段階	
4 2	金属製造物	
4 4	スパッタターゲット	20
4 6	焼結	
4 8	バインダー	
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	点火用補助バーナー	30
6 4	高温燃焼ガス	
6 6	排気管	
6 8	噴霧器	
7 0	急冷用空気	
7 2	入口	
7 4	円錐形出口	
7 6	吸収体層	
7 8	接合パートナー層	
8 0	透明伝導性酸化物層	

【図 1】

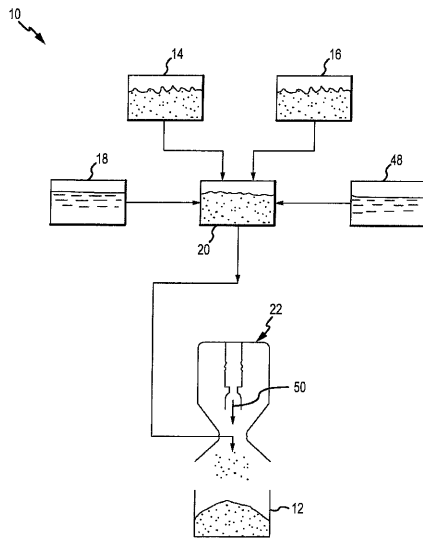
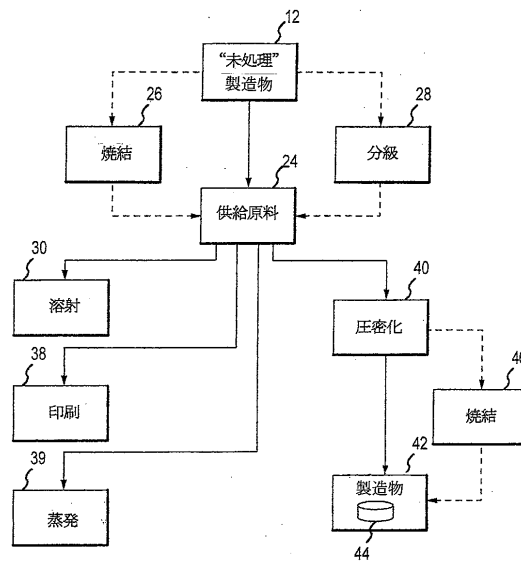


FIG. 1

【図 2】



【図 3】

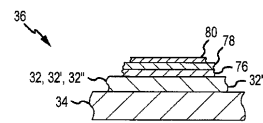


FIG. 3

【図 4】

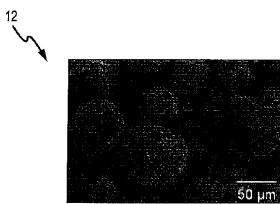


FIG. 4

【図 5 b】

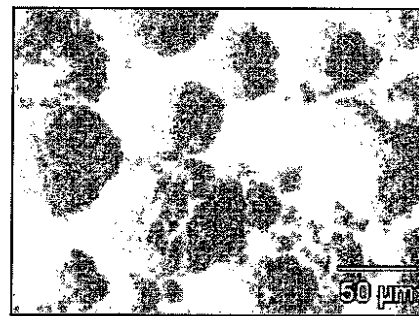


FIG. 5b

【図 5 a】

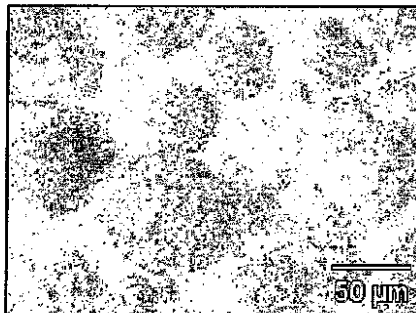


FIG. 5a

【図 6】

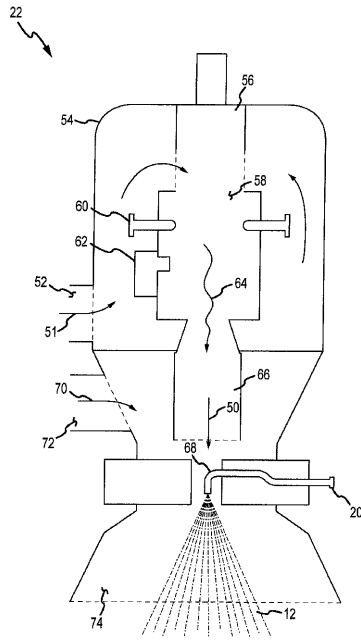
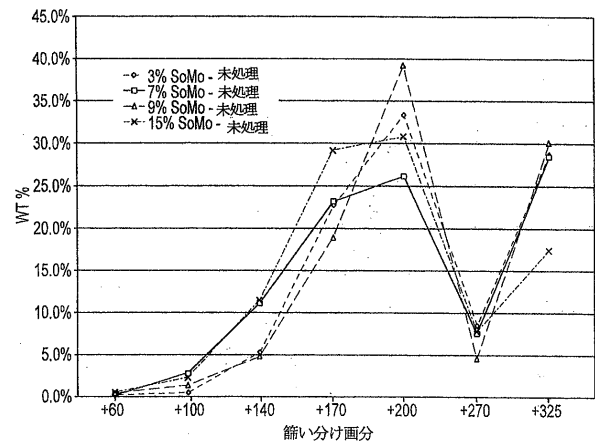


FIG. 6

【図 7】

未処理噴霧乾燥物の篩い分け画分—共噴霧したMo-SolMo



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
B 2 2 F 3/10 (2006.01) B 2 2 F 3/15 M
 B 2 2 F 3/10 F
- (74)代理人 100096013
 弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100120754
 弁理士 松田 豊治
- (72)発明者 ゴーエル, ナレシュ
 アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 6 2 9 , サフアリータ, 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 , サフアリータ, イースト・ピーマ・マイン・ロード 8 0
 0
- (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 , サフアリータ, イースト・ピーマ・マイン・ロード 8 0
 0
- (72)発明者 スミス, エリック
 アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 6 2 9 , サフアリータ, 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
 アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 6 2 9 , サフアリータ, イースト・ピーマ・マイン・ロード 8 0
 0
- (72)発明者 デボスキー, アダム
 アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 6 2 9 , サフアリータ, イースト・ピーマ・マイン・ロード 8 0
 0
- (72)発明者 ジャ, スニル・チャンドラ
 アメリカ合衆国アリゾナ州 8 5 7 3 7 , オロ・ヴァリー, ウェスト・ウィンドゲート・プレイス
 1 6 9 5

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)
 国際公開第 2 0 0 6 / 1 0 4 9 2 5 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 5 - 1 4 6 4 0 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 9 4 2 7 (J P , A)
 特開平 1 1 - 2 7 4 5 3 4 (J P , A)
 Jae Ho Yun, et.al., Fabrication of CIGS solar cells with a Na-doped Mo layer on a Na-free
 substrate, Thin Solid Films, 米国, 2 0 0 7 年 5 月 3 1 日, Vol. 515, P. 5876-5879

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
 B 2 2 F 1 / 0 0 - 9 / 3 0
 C 2 2 C 2 7 / 0 4