

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5166721号
(P5166721)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int. Cl.		F I	
B05D	1/26	(2006.01)	B05D 1/26 Z
B05D	7/00	(2006.01)	B05D 7/00 H
H01M	4/88	(2006.01)	H01M 4/88 Z
H01L	31/04	(2006.01)	H01L 31/04 H
B05C	5/02	(2006.01)	B05C 5/02

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-309711 (P2006-309711)
(22) 出願日	平成18年11月15日(2006.11.15)
(65) 公開番号	特開2007-136454 (P2007-136454A)
(43) 公開日	平成19年6月7日(2007.6.7)
審査請求日	平成21年11月13日(2009.11.13)
(31) 優先権主張番号	11/282829
(32) 優先日	平成17年11月17日(2005.11.17)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	511106307 ソーラーワールド イノベーションズ ゲー ムエムペーハー SolarWorld Innovati ons GmbH ドイツ連邦共和国 09599 フライベ ルク/ザクセン ベルテルスドルファー シュトラッセ 111A Berthelsdorfer Str. 111A, 09599 Freiber g, Germany
(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 押出加工/供給システム及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の材料を、前記第一の材料の押出/供給用の第一のチャンネルに送出し、
前記第一の材料の形状を維持するための第二の材料を、前記第一のチャンネルの両側に配置された第二のチャンネルに送出し、
前記第一の材料の流れと前記第二の材料の流れを、前記第二の材料が前記第一の材料を包囲する単一の流れとすべく合流させ、
少なくとも1つの複合材料を作製すべく前記単一の流れを基板に塗布し、
前記供給された複合材料を後処理して、前記第二の材料を除去し、前記第一の材料からなる固体を形成すること、
を含む複合材料の押出/供給方法。

【請求項 2】

前記形成された固体は導電接点である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

第一の材料を第一の組の交互チャンネルに送出し、
第二の材料を前記第一の組の交互チャンネルの間に設けられた第二の組のチャンネルに送出し、
前記第一の材料と第二の材料が交互配置された単一の流れを形成すべく前記第一の組の交互チャンネルからの流体と前記第二の組のチャンネルからの流体とを合流させ、
少なくとも1つの複合材料を作製すべく前記単一の流れを前記基板に塗布すること、

を更に含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

流量率、温度、デューティサイクルの少なくとも 1 つを前記第一の材料及び前記第二の材料の粘度に基づいて設定することを更に含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記基板が太陽電池もしくは燃料電池に用いられる請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多数の類似材料及び／又は非類似材料を同時に押し出し、高アスペクト比微細構造体を作製するマイクロ押出システム及び方法に関する。 10

【背景技術】

【0002】

従来の技術では高アスペクト比(例えば 10:1)、微細(例えば 5 ミクロン未満)、多孔質(例えば二乗平均が 0.01 mm)の構造体を 1 平方フィート当たり 1 ドル未満のコストで製造することはできなかった。このため、一般に効率と発電とを改善すべく高アスペクト比の微細多孔構造体を活用する電気化学(例えば、燃料)電池、太陽電池及び／又は他のタイプの電池の導電接点及び／又はチャンネルの作製には押出法を利用しない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】 20

【0003】

高アスペクト比、微細、多孔質の構造体を低コストで製造する。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の請求項 1 に記載の発明は、第一の材料を、前記第一の材料の押出／供給用の第一のチャンネルに送出し、第一の材料の形状を維持するための第二の材料を、前記第一のチャンネルの両側に配置された第二のチャンネルに送出し、第一の材料の流れと第二の材料の流れを、第二の材料が第一の材料を包囲する単一の流れとすべく合流させ、少なくとも 1 つの複合材料を作製すべく単一の流れを基板に塗布し、供給された複合材料を後処理して、前記第二の材料を除去し、前記第一の材料からなる固体を形成すること、を含む複合材料の押出／供給方法である。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

図 1 は 2 種以上の実質上の類似材料及び／又は異種材料(流体、ペースト、液体、インクなど)を基板 14 上に同時塗布するための塗布器 12 を備えた装置 10 の図解である。材料は押進及び／又は牽引(温式、冷式など)技術により塗布される。当該技術では材料が塗布器 12 を通じて押出(絞るなど)及び／又は牽引(減圧など)され、塗布器 12 の 1 つ以上の供給口 16 から排出される。材料は基板 14 上に供給され、1 つ以上の各種形状(連続的、組合せ形状、矩形、三角形、不規則形状など)の実体が作製される。実体としてはビード、点、トラック、パイプ、フレーム、レール、ロッド、シール、空隙内容量(volume within a void)などが適当であるがこれらに限定されない。実体形状は 1 つ以上の供給口 16 の形状、塗布器 12 の内部構造(チャンネルなど)、材料特性(粘性など)、押出技術(流量率、圧力、温度など)のうち少なくとも 1 つにより定められる。材料として銀、銅、アルミニウム、鋼、プラスチック、セラミック、オイル、これらの組合せ及び／又は変更物(上記物質を他の物質と組み合わせる所望の濃度、粘度、質感、色を創出することを含む)が適切であるが、これらに限定されない。 40

【0006】

多数の材料(材料粘度は例えば約 1 ~ 約数十万センチポアズ(cP))を塗布器 12 により押進及び／又は牽引し、基板 14 上に 1 層以上の構造層を形成すべく供給してもよい。材料が混合しないよう、塗布器 12 から多数の材料を層流状に押進及び／又は牽引してもよい 50

。材料を1つ以上の他の材料、不純物、ドーパ剤、被覆材などと混合してペーストを作製するなど、実質上非混和性材料を用いることで混合を更に防止できる。材料を相互に不溶性とし、塗布器12を通してストライプ層を実質上非混和状態で基板14上に押出できるように材料を作製してもよい。流れの間の剪断や混合を低減すべく材料粘度を調整してもよい。

【0007】

塗布器12はノズル、ダイ、又は材料を収容し材料の基板14上への塗布を容易にする任意の構造体とすることができる。塗布器12はマイクロマシニングにより作製でき、個々の材料を収容し収束する構造を有する。塗布器12には、塗布器12内で材料を合流させて単一流れとしこれを供給するための、N本のチャンネル(Nは1以上の整数(例えば、数千))を設けてもよい。各チャンネルから異種材料を導入してもよいし、多数のチャンネルから実質上の類似材料を導入してもよい。塗布器12が単一チャンネルを有する場合、異種材料を同一ポート及び/又は異なるポートからチャンネル内に導入してもよい。

10

【0008】

各チャンネルは塗布器12のある長さ(例えば、全長もしくはその部分集合)にわたり延在させてもよい。例えば、1本以上のチャンネルの長さを塗布器12の長さよりも短くし、且つ材料の合流前に流速を安定化する層流を形成する入口の長さより長く設計してもよい。この構成はディープリアクティブイオンエッチング(DRIE)、ウェハボンディングなど公知のマイクロマシニング技術により作製できる。塗布器12を層流形成用に作製することで、塗布器12内を通過して開口部から排出される際の材料の混合を軽減及び/又は最小化できる。N本のチャンネルは、塗布器12から基板14へ前進する際の材料の表面張力を打ち消す形状に形成されてもよい。各チャンネルは独自の形状としてもよいし、類似形状としてもよく、同一形状及び/又は非同形状としてもよい。

20

【0009】

基板14上へ実体(ビード、点など)を付着させるため、塗布器12は基板14に対し最適に位置決めされ、1種以上の材料が塗布器12により供給される。こうした位置決めは、塗布器12から基板14までの距離、基板14に対する塗布器の供給端の角度(基板に対し平行から垂直までの角度)などの各種ファクタに基づき、供給効率、実体定義(幅、高さ、長さ、直径など)、実体特性(強さ、撓み性など)などを向上させるべく決定される。こうした位置決めにより塗布器12と基板14が接触することがある。図1は供給の際基板14上方に位置決めされた塗布器12の図解である。

30

【0010】

材料を基板14上に供給する前、供給中あるいは供給後に装置10及び塗布器12及び/又は基板14を移動してもよい。例えば、基板14上の特定位置に点(又はドット、ボールなど)を作製するには、装置10及び塗布器12及び/又は基板14を移動させ、適切に位置決めしてもよい。位置決め後、点を作製すべく材料を供給してもよい。次いで、必要に応じて後続処理のため装置10及び塗布器12及び/又は基板14を他の位置へ移動させてもよい。また、ビードを作製すべく装置10及び塗布器12及び/又は基板14を初期位置へ移動させてもよい。基板14上に材料を供給する間、装置10及び塗布器12及び/又は基板14は、基板14上におけるビード形成を容易にする方向へ移動されてもよい。図1は、塗布器12が基板14上に連続的なビード18を形成すべく材料の流れを供給する工程の図解である。

40

【0011】

塗布器12から排出された材料で作製されたビードは押出後の材料混合を抑制すべく基板14上で急冷されてもよい。急冷は基板14を塗布器12に対し冷却された状態とすることで行われる。例えば急冷成分15を用いて基体14を急冷してもよい。他の技術では、例えば塗布器12からの排出の際に材料を熱、光及び/又は他の手段にて硬化させる。例えば硬化成分17は熱及び/又は光により材料を硬化させる。少なくともいずれかの材料が紫外線硬化剤を含有する場合、混合せずに次の処理を行えるよう材料を固体形状としてもよい。

50

【 0 0 1 2 】

塗布器 1 2 の製造方法としては (i) ディープシリコンリアクティブイオンエッチング及びウェハボンディング法、 (i i) パターンレジスト構造の特徴を通して金属に電気めっきを施す方法、 (i i i) エッチングした金属薄板の層をろう付け結合する方法、 (i v) SU8 など光により確定可能なポリマーから構造体を作製する方法、 (v) 従来の製造技術により金属及び / 又はプラスチックからマシニングあるいは成型する方法、など各種技術を適用できる。

【 0 0 1 3 】

塗布器 1 2 と基板 1 4 の相対運動速度及び材料供給速度により、基板 1 4 上に付着する際に材料が伸張されるか圧縮されるかといった特性が決定される。速度によって押出される材料の厚み及び / 又は平均厚も決定される。一般に速度は用途、材料及び / 又は基板 1 4 の少なくとも 1 つ以上に基づいて決定される。隣接材料間の乖離及び / 又は所望寸法からのずれを最小化すべく速度を設定してもよい。基板 1 4 上の 1 種以上の材料を方向付けるべく気流を利用してよい。塗布器 1 2 の供給口周囲に気流を形成して材料を所望の方向に牽引してもよい。燃料電池用電極のように基板が多孔質である場合、材料が基板 1 4 に付着しやすくするよう基板 1 4 を通じて気流 (例えば減圧) を形成してもよい。押出される材料の所望の流動特性を得るべく塗布器 1 2 及び / 又は基板 1 4 の圧力、温度などを調節することで材料の流れを制御してもよい。

【 0 0 1 4 】

塗布器 1 2 に導入される各材料の対応する圧力を調節 (同一及び / 又は異なる) することで、供給される各材料のデューティサイクルを制御してもよい。デューティサイクルは塗布器 1 2 の設計によって決定してもよい。例えば塗布器 1 2 の幾何学上の要因 (開口部の幅、チャンネル数、チャンネル形状など) に応じて供給される各材料のピッチを確定してもよい。ピッチ及びデューティサイクルはいずれも特定の設計に合わせて構成してよい。供給される材料の幅は用途に応じて実質上同一であってもよく、異なってもよい。また、用途に応じて 1 つ以上のチャンネル組が異なる幅を有していてもよい。このとき各チャンネル組内のチャンネルの幅は実質上同一である。表面張力により (エッジ部などにおいて) 材料ピッチに歪みが発生することがあるが、これを補正すべく各チャンネルのピッチを調整してもよい。

【 0 0 1 5 】

装置 1 0 と関連付けられた 1 つ以上の貯蔵要素 (図示せず) に 1 種以上の材料を予め充填しておいてもよい。同一の貯蔵要素に複数の材料を貯蔵してもよいし、個別の貯蔵要素に各々貯蔵してもよい。材料は装置 1 0 の任意の 1 つの入口 (図示せず) からの押出動作前及び / 又は押出動作中に装置 1 0 に供給されてもよい。

【 0 0 1 6 】

装置 1 0 には複数の塗布器 1 2 を設けることができる。適切な構成として塗布器 1 2 を連続的に配列して (互い違い配置や隣接配置など)、パスの幅を増加する、塗布器 1 2 を積重する、単一パス内に多層を形成する、塗布器のマトリクス (連続配列 / 積重構造の組合せ) を形成し幅と層数を同時に増大させ効率向上を図る、などが挙げられるが、これに限定されない。これらの構成を図 1 8、図 1 9、図 2 0 で図解する。

【 0 0 1 7 】

各塗布器 1 2 により複数の材料を供給してもよい。実質上全ての塗布器 1 2 から同一材料を供給できる。ある塗布器 1 2 より供給される材料は、別の 1 つ以上の塗布器 1 2 より供給される材料と異なってもよい。各塗布器 1 2 は異種材料を供給してもよく、このとき任意の塗布器 1 2 から供給される材料は同一であっても異なってもよい。各塗布器 1 2 は 1 種の材料のみを供給してもよい。

【 0 0 1 8 】

装置 1 0 が交互層流及び / 又は隣接層流の形態で材料を押出するよう塗布器 1 2 を構成してもよい。ゆえに、K 種類の材料 (K は 2 以上の整数) を供給する第一の塗布器 1 2 は、K 種類の材料を隣接させて供給してもよいし、間隙を設けて K 種類の材料を供給しても

10

20

30

40

50

よいし、これらを組み合わせた供給形態としてもよい。L種類の材料(Lは2以上の整数)を供給する第二の塗布器12は、K種類の隣接材料に隣り合わせてL種類の材料を供給してもよいし、K種類の材料の間隙にL種類の材料を供給してもよいし、これらを組み合わせた供給形態としてもよい。第三、第四、・・・の塗布器12は同様にK種類の材料及びL種類の材料を塗布すべく使用できる。

【0019】

装置10は、太陽電池及び/又は電気化学電池(燃料電池、電池など)用電極の作製にも用いられる。装置10により銀のペーストを線状に押し出し、高アスペクト比のグリッド線を作製することもできる。グリッド線は任意の工程の前もしくは工程の間太陽電池基板に形成される電極の形状を保持すべく所要期間のみ設けられる防食材で包囲される。防食材を設けることで出力オリフィスが全体的に大きくなり、所与の材料流速における圧力降下が小さくなる。これにより高速処理が可能となる。収束流を用いる場合、装置10の最小作製性は押し出されたグリッド線の最小特性より大きい。

10

【0020】

横方向に変化するストライプ状材料に加え、縦方向に変化する材料を設ける際、例えば基板14状にバリア層を設ける際に各種塗布器12を利用できる。縦方向の変化はマニホールド内で縦方向に非類似材料を収束するチャンネルを形成することで与えられ得る。太陽電池の場合、電池面上に金属2層膜を設けることが有利である。そのうち1層は拡散バリアとしてシリコンに接触し、その上に設けられる別の1層は低コストあるいは高導電性の面から選択される。

20

【0021】

装置10は、コンピュータ画面のプライバシー保護用光制御フィルムの製造にも利用できる。通常このような画面は光の透過を狭い角度範囲に制限するためのクリアマトリクスに配列された、一連の高く薄い不透明ルーバ層を有する。塗布器12は、隆起パターンを成型してプラスチックとし、隆起間のブラックマトリクスを押し出してルーバ層を形成すべく不透明材料と透明材料の交互層を供給してもよい。ここでは2つの構造は同時に積層されてもよい。装置10は、人工筋肉のような高アスペクト比の筋状構造を印刷する際にも利用できる。例えば、このような構造を作製するに当たりバルブによる調節方式に加え横方向の同時押し出しが用いられる。各種発動作用を起こすべく筋肉様材料の多数のバンドを各種方向に配置できる。

30

【0022】

装置10及び塗布器12は印刷にも利用できる。マルチパス印刷を用いることで、位置合わせをするしなないに関わらず、厚い層またはより広範囲に材料を混合させた層、新規な特徴を有する機能複合材料を作製すべくシステムが開発されている。独自の構造を作るには層ごとに処理方向を変更してもよい。例えば装置10及び塗布器12は、合板に似た十字形粒状組織を有する高強度プラスチックの作製にも利用できる。装置10及び塗布器12により、粘度が最大数十万cP台、10:1台の高アスペクト比、100ナノメートルという特徴をなす広範な材料の印刷が可能である。

【0023】

塗布器12を利用すればコストが削減される。燃料電池用電極の製造コストを概して電極面積1平方フィート当たり10ドルから20ドル低減できる。塗布器12により塗料、ワックス、コロイド懸濁液、ペースト、防腐剤、粒子懸濁液、ゲル、揺変性材料など多様な材料を押し出せる。材料は粘性により、及び/又は蒸気を形成する必要により制限されず、複数の材料を同時供給してもよい。収束塗布器12は、100ナノメートル台の横寸法を有する形状を作り出せる。層(例えば層厚約50ミクロン)も多様に塗布でき、大容積の材料も単一パスにて印刷できる。表面を湿らせる用途では印刷により形成されるマークは二次元形状となる。塗布器12は燃料電池に適用される高アスペクト比(例えば10:1)三次元(3D)構造体を形成するためのペーストを塗布してもよい。

40

【0024】

一般に同時押し出しプロセスの生産性は流体の供給速度に依存し、固定ノズル圧では供給速

50

度は高粘度の流体では低くなる。高処理能力を達成するためには低粘度が好適である。ノズル形状に従った明確な境界及び全体形状を有する同時押出複合材料を作製するには高粘度が好適である。高いノズル処理能力及び高い形状保持性を達成する方法として、剪断薄膜化(shear-thinning)流体を供給する方法が挙げられる。このような、非ニュートン流体は一般に剪断応力下では、時として大幅(100分の1)に粘度を低下させる(例えば、Rao他 Adv. Materials 第17巻第3号(2005年)参照)。

【0025】

図2は、装置10の塗布器12として利用可能な塗布器を示す。

【0026】

塗布器は第1の側22と第二の側24とを有するマニホールド20を含む。マニホールド20はディープリアクティブイオンエッチングやウェハボンディングなどの公知のマикроマシニング技術により製造できる。第一の側22及び第二の側24には各々M本のチャンネル26が設けられる(Mは1以上の整数(例えば、数千以上))である。説明の便宜上ここでは10本のチャンネルを図示する。一般に、チャンネル26はマニホールド20の定義された長さを延長すべくマシニングされる。例えばチャンネル26は層流を形成する入口の長さよりも長く、しかしマニホールド20の全長よりも短く設定されてもよい。チャンネル26は類似形状及び/又は非類似形状の一樣及び/又は非一樣なチャンネルを作製すべくマシニングされてもよい。

10

【0027】

第一の側22及び第二の側24を2つの独立構造として説明するが、マニホールド20は1つのユニット及び/又は2以上の部品で構成されてもよい(例えば、第一の側22及び第二の側24が多数の構成要素から形成されてもよい)。第一の側22と第二の側24を合わせると、各チャンネル26は1つ以上の独立した区分室、導管、通路などを形成する。これらはマニホールド20の第一の端28からチャンネル26の終端であり単一の容積に収束される領域32に至るまで、第二の端30に向けて延在する。他の例ではチャンネル26により形成される区分室、導管、通路などは独立しておらず、隣接チャンネルを流れる材料が相互に接触可能となっている。

20

【0028】

マニホールド20には材料を入れるためのポートが設けられている。図示したごとく複数のポート36を第一の側22に交互配置し、複数のポート38を第二の側24に交互配置してもよい。他の例では全てのポート36及び38をマニホールド20の第一の側22及び第二の側24のいずれかもしくは両方に配置してもよい。ポート36及び38から1種類の材料を供給してもよいし異なる材料をポート36及び38の各々から供給してもよい。更に別の例では1種類以上の材料をマニホールド20の第1の側22に設けられたポート36から供給し、1種類以上の別の材料をマニホールド20の第二の側24に設けられたポート38から供給してもよい。

30

【0029】

異なる材料がそれぞれのチャンネル26を通り、マニホールド20の領域34で合流し多数の材料を含む1つの流れとなる。この流れの中の隣接材料は元々隣接チャンネルにあったもので、類似材料及び/又は非類似材料とすることができる。層流下ではチャンネル26を横切り領域34で合流する材料は通常混合せず、あるいは材料の混合は最小限である。材料の粘度は材料間の剪断及び混合を低減すべく調和させてもよい。また、チャンネル26は材料がマニホールド20内を前進して排出される際の材料の表面張力の作用を打ち消す形状であってもよい。

40

【0030】

マニホールド20及び/又はM本のチャンネル26の形状は、層流の形成、異種材料の合流及び/又は基板14上における所望形状の作製を容易にする各種形状とすることができる。チャンネルがマニホールド20の第一の端28から第二の端30にかけて延在し及び/又は先細りとなる台形状が適切である。

【0031】

50

図3及び図4は装置10の塗布器12として利用可能な他の塗布器の図解である。この例では各材料を供給するのに別々の構造体を用いる。供給器40は第一の材料の塗布、供給器42はZ番目（Zは1以上の整数）の材料の塗布に用いられる。供給器40及び42は、マイクロポジション及び/又は他の適切なドライブにより相互に位置決めされてもよい。供給器40及び42に組み込まれる運動機能（例えば櫛状構造）によりチャンネル間の位置決めを行ってもよい。材料が供給器40及び42の外側に接触することから、材料は基板14上に供給された直後に硬化（例えば、UV硬化）される場合には部分的に混合可能としてもよい。材料はチャンネル先端から基板14に至る飛行中に相互に混合され層を成してもよい。あるいは材料が基板14上に配置された後で別々のストライプが基板14上で合流してもよい。

10

【0032】

図4は1つ以上の供給ポートを有する供給器40及び供給器42を図示する。供給ポート44は第一の材料の塗布、供給ポート46はZ番目の材料の塗布に用いられる。ポート44は第一の材料の複数の流れを塗布するための複数の（同一又は非同一の）間隙48により区切られてもよい。ポート46は間隙48に存在するZ番目の材料を供給して交互材料からなるポート44及び46の総数に基づいた幅を有する流れとすべくポート44と平行にオフセットされてもよく、複数の（同一又は非同一の）間隙50により区切られてもよい。

【0033】

図5は塗布器12として利用できる別の構成の塗布器の図解である。塗布器は基板14上に異なる2種類の材料を塗布するために使用される。塗布器は複数のチャンネル26を有するマニホールド20を含む。チャンネル26は層流形成を促進して、マニホールド20内の各チャンネル26に収容された材料を合流させ、材料の混合を緩和しつつ（材料から材料への接触を）分離された材料の単一の流れを形成すべく作製される。チャンネル26は材料のうち少なくとも1種類をマニホールド20に導入するためのポート36もしくはポート38と関係付けられる。図5では2つのポートを図示している。

20

【0034】

一般に2種類の異種材料が交互に重ねられてマニホールド20に導入され、隣接するチャンネル26は異種材料によって使用される。但し、類似材料を隣接チャンネルに導入してもよい。図解のごとく2種類の異種材料が対向する側52及び54からマニホールド20に導入されてもよい。別の構成では2種類の異種材料が実質上同じ側（例えば第一の側52及び第二の側54のいずれか）から導入されてもよい。両方の材料を多数の側（例えば第一の側52及び第二の側54の両方）から導入してもよい。材料の導入が行われる側は任意に設定されてもよいし特定のシーケンスを確立すべく定義されてもよい。

30

【0035】

第一の材料は複数のポート38のうち1つ以上のポートからマニホールド20のいくつかのチャンネル26に供給され、他の材料は複数のポート36からマニホールド20の異なるチャンネル26に供給される。ポート36とポート38の相対位置はマニホールド20が180度回転可能となるよう任意に設定される。既述のごとく材料は（例えば押圧、牽引などの技術により）対応するチャンネルを通り、材料の単一の流れを形成すべくマニホールド20内において層流下で合流される。

40

【0036】

塗布器は塗布器の外側を補強するハウジング56を更に含む。ハウジング56は後部領域58から前部領域60にかけてテーパ状もしくはサイズ（厚さ、直径、幅など）が漸減するよう設計できる。テーパ状にすることで一般に塗布器において最も高い圧力がかかる後部領域58がより強く支持されるとともに供給端62が基板14に隣接する位置及び/又は基板14に接触する位置に位置決めできる。こうした位置決めは塗布器から基板14までの距離や基板14に対する供給端62の角度などのファクタに基づいて設定される。

【0037】

塗布器及び/又は基板14は基板14への材料の塗布を容易にすべく移動できる。供給

50

端 6 2 を狭くすることで多数の塗布器を互い違いもしくは非互い違いに配列でき、基板 1 4 上の塗布器の各パスから塗布される材料の幅を増大できる。基板 1 4 は、カットシートとしてもしくはロールツーロール法により供給できる。材料の流速は上述のごとく制御できる。例えば材料圧は流速を実現すべく適切に調整してもよい。

【 0 0 3 8 】

図 6 は、塗布器 1 2 によりグリッド線を設けた太陽電池などの光電池の一部を例示する。光電池は p 型領域 6 6 及び n 型領域 6 8 を有する半導体 6 4 を含む。半導体 6 4 の領域 6 6 及び 6 8 の少なくとも一方は例えば半導体物質（ヒ化アルミニウム、ヒ化アルミニウムガリウム、窒化ホウ素、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、ダイヤモンド、ヒ化ガリウム、窒化ガリウム、ゲルマニウム、リン化インジウム、シリコン、炭化シリコン、シリコンゲルマニウム、絶縁体上のシリコン、硫化亜鉛、セレン化亜鉛など）から形成できる。p - n 接合部 7 0 全体に電界が形成され、例えば光子の吸収により電子及び / 又は正孔が半導体 6 4 のある領域から別の領域へ流動する。電子は n 型領域 6 8 から p 型領域 6 6 へ移動し、正孔は p 型領域 6 6 から n 型領域 6 8 へ移動する。

10

【 0 0 3 9 】

光電池は、p 型領域 6 6 の側部 7 4 に隣接して形成される接点 7 2 を更に含む。接点 7 2 はアルミニウムベースのペーストなど金属ペーストから形成してもよい。グリッド接点 7 6 は n 型領域 6 8 の側部 7 8 に隣接して形成される。グリッド接点 7 6 は非導通領域 8 2 により分断された導電指状突起 8 0 を含む。指状突起 8 0 は銀ペーストなど金属ペーストにより形成してもよい。接点 7 2 及び / 又は 7 6 に熱処理を施してもよく、及び / 又は乾燥、硬化及び / 又は焼結及び / 又は他の処理を施してもよい。

20

【 0 0 4 0 】

接点 7 2 及び 7 6 の作製後、複数の電池をフラットワイヤや金属リボンを用いて直列及び / 又は並列に相互接続しモジュール又はパネルを形成してもよい。強化ガラスシート（図示せず）をグリッド接点 7 6 上に積層してもよく、高分子カプセル（図示せず）を接点 7 2 上に形成してもよい。電池が吸収する光の量を増やすため光子吸収層はテクスチャー面を有してもよく、反射防止材料（窒化ケイ素、二酸化チタンなど）で被覆してもよい。グリッド接点 7 6 は、光子を半導体 6 4 内に方向付け光子が半導体 6 4 内に入ることを防いで効率及び / 又は電力発生を向上させる矩形棒状、もしくは三角形（例えば三角形の頂点が半導体 6 4 と対向しない）などの各種形状とすることができる。

30

【 0 0 4 1 】

電極 8 4 はグリッド接点 7 6 及び外部負荷 8 6 に接続でき、電極 8 8 は外部負荷 8 6 及び接点 7 2 に接続できる。光子 9 0 が半導体 6 4 に吸収される際、光子 9 0 のエネルギーは内部の電子を励磁し自由に動けるようにする。n 型領域 6 8 の励磁電子がグリッド接点 6 8 及び電極 8 4 を通って外部負荷 8 6 に到達し電極 8 8 及び接点 7 2 を通って p 型領域 7 2 に戻る際に電流が発生する。

【 0 0 4 2 】

図 7 は光電池などの光起電力素子上にグリッド線を設ける方法を図 6 と関連付けて例示する。ステップ 9 2 で半導体が作製される。半導体として各種半導体材料が用いられる。半導体の作製方法として、n 型ケイ素を p 型ケイ素と結合させて半導体 p - n 接合部を形成する方法、n 型ドーパ剤（リン、ヒ素、アンチモンなど）又は p 型ドーパ剤（ホウ素など）をシリコンウエハ側面に拡散させる方法、又は、ホウ素不純物を含むブルーダイヤモンドなどの自然発生半導体を用いる方法がある。光起電モジュール又はパネルを作製すべく光電池を直列及び / 又は並列に結合してもよい。ステップ 9 4 で p 型領域に隣接して導電接点形成される。ステップ 9 6 で n 型領域に隣接して導電グリッド形成される。一実施形態では上述の装置 1 0 は導電グリッドの形成に用いられる。ステップ 9 8 で電極は導電接点及び導電グリッドから負荷に結合される。光子が半導体に吸収される際、光起電力作用により電気エネルギーが発生する。

40

【 0 0 4 3 】

図 8 はグリッド線の製造方法を図 6 と関連付けて例示する。ステップ 1 0 0 で、1 つ以

50

上の塗布器（例えば塗布器 12）が押し出し装置（例えば装置 10）と結合されてもよい。塗布器は、直列（例えば互い違い又は非互い違い）及び／又は並列に結合されてもよい。ステップ 102 で装置は光起電性基板面に対し適切に配置されてもよい。

【0044】

ステップ 104 で銀ペーストと防食材とが塗布器に供給される。銀ペースト及び防食材は公知の技術にて塗布器に対し押圧・牽引され得る。各塗布器は塗布器内で材料を混合させないようにしながら材料を合流させるための層流を形成する複数のチャンネルを有してもよい。隣接するチャンネルに異なる材料を入れる（例えばあるチャンネルには銀ペーストを、その隣接チャンネルには防食材を供給する）べく、銀ペースト及び防食材を一般に交互に供給し、あるいは交互のチャンネルに類似材料を供給（偶数のチャンネルもしくは奇数のチャンネルに銀ペースト又は防食剤のをいずれかを供給）してもよい。

10

【0045】

ステップ 106 で材料は各チャンネルを流れる。流速、温度、デューティサイクルなどのパラメータは材料粘性及び／又は所望の特性（グリッド線の長さ、幅、強度、抵抗など）などのファクタに少なくとも部分的に基づいて設定される。これらのパラメータは各チャンネルを流れる材料の各々が層流を形成すべく設定される。ステップ 108 で、各塗布器内の複数のチャンネルからの複数の流れが合流され材料が交互になった単一の流れが形成される。各流れは層流であるため、非層流の場合と比較して材料の混合が少ない。防食材は銀ペーストの流動性と高度に調和した流動性を有することが望ましいがそれに限定されない。

20

【0046】

ステップ 110 で、合流された材料が各塗布器から供給され、グリッド線を作製すべく光起電性基板に塗布される。装置と塗布器及び／又は光起電性基板とは互いに対して移動でき、例えば光起電性基板上に金属 2 層膜などのバリア層を形成するなどのために所望の幅及び／又は所望数の層を形成すべく多数回にわたって使用できる。金属 2 層膜のうち 1 層は拡散バリアとして基板と接触し、その上に形成されるもう 1 層はコスト低減及び／又は導電性向上のために設けられる。基板にオーム接点を作製すべくグリッド線に熱処理又は焼結を施してもよい。

【0047】

塗布器 12 を用いてグリッド線を形成すると、最大約 10 : 1 という高アスペクト比、且つ約 5 ~ 10 ミクロン未満という微細構造を有するグリッド線を作製できる。従来のシステムではグリッド線は領域の約 4% を覆い、且つ不透明な金属製であることから半導体 64 に入る光子をブロックする。塗布器 12 により作製される高アスペクト比・微細構造のグリッド線は領域の 4% 未満しか占有しないためより多くの光子を半導体 64 に取り入れることができ、発電出力が向上する。グリッド線が細ければ金属と半導体の接点も小さくてすみ、電子正孔再結合の有益な効果が得られる。

30

【0048】

図 9 は太陽電池のグリッド線を付着させるのに適した同時押し出し供給塗布器の一部を分解図で図解したものである。塗布器は配列された出口 112 を含む。各出口 112 は 1 本のグリッド線に対応し、高アスペクト比の中心金属線と、その少なくとも片側に隣接する支持材とからなる複合材料を供給する。図 10 は図 9 の塗布器から基板 120 上に供給された 2 本のグリッド線の断面図を示す。供給された各グリッド線は金属線 116 及び支持材 118 を含む。図 9 を再度参照すると、各出口 112 に通じる収束路 120 は直線のチャンネルに対し利点を有する。押し出された形状が塗布器自体の最も微細な設計よりも更に微細である。塗布器では単一の出口を使用するものと比較してグリッド線を支持するための材料が少なくすむ。

40

【0049】

表 1 に示すパラメータを有する同時押し出し塗布器は結晶シリコン太陽電池にグリッド線を設けるための材料供給に利用できる。

【0050】

50

【表 1】

グリッド線形成用塗布器パラメータの一例

シート厚	152ミクロン
グリッド線ピッチ	2.5mm
塗布器速度	1cm/秒
ペースト粘性	100,000Cp
塗布器角度	45度
塗布器出口幅	304.8ミクロン
銀幅	49.2ミクロン
銀線断面	7,500ミクロン ²
銀線アスペクト比	3.10:1
銀流速	0.075mm ³ /秒
塗布器圧力	6.2:1
塗布器圧力降下	2.24気圧

10

20

【0051】

この設計では収束チャネルはパターン化され約0.15mmの厚みを有するシート材料を形成する。塗布器/ノズルの出力オリフィスは2.5mmピッチで反復形成される。塗布器/ノズル圧が約2.24気圧であるとき、1000ポワズの粘度を有するペーストが1cm/秒の速度で吐出される。銀の中心ストライプの幅は約50ミクロン、アスペクト比は3.1である。

【0052】

多数の分離された出口を備える塗布器/ノズルは、特に供給される流体に剪断薄膜化が生ずる際には本質的に不安定である。不安定であるために、異なるチャネル内の流体が異なる流動状態に分割されることがある。流体はあるチャネルでは低流速、低剪断力、高粘度状態にあり、別のチャネルでは高流速、高剪断力、低粘度状態にある。高い及び低い出力流速の組合せのためには所与の流体移動速度、全体的な圧力低下が最も少ない状態は望ましくない。(図9の塗布器のように)多数の出口を有する供給ノズルからムラのある流体が供給されないようにするための方法として、出力される各流体を別々の流体ポンプで駆動する方法が挙げられる。この構成を実現する好適で経済的な方法として多数のリザーバに入れられた流体が、多数のプランジャを有するプレートを駆動するモータや親ねじなどの1つのアクチュエータにより同時に圧縮される容積型ポンプの配列を作製する方法が

30

40

【0053】

図9に示す配列された横方向の同時押出装置の更なる改良点として、垂直方向に積層された材料の層流を形成するマニホールドを追加することが挙げられる。図11はチャネルが出口126から垂直方向に積層された実体124を生成すべく相互に垂直方向に位置決めされた2つ以上のサブチャネル122を含む塗布器を図示する。各サブチャネルは材料を導入するための入口128を有する。塗布器は水平方向及び垂直方向に同時に積層を形成する同一数及び/又は非同数のサブチャネル122を有する複数のチャネルを有していてもよい。この構造により太陽電池の金属被覆コストが低減される。図12に示すように垂直方向に積層された実体124は基板132に隣接して設けられる、銀グリッド線金

50

属被覆などの比較的高価な接触材 130 を含む。拡散バリア 134 として作用するニッケル金属被覆などの層は垂直方向において接触材 130 に隣接して設けられる。拡散バリア 134 に対して垂直方向に積層された金属線 136 は太陽電池が生成する電流を伝達する追加の低コスト材料として作用する銅の金属被覆層である。支持材 138 は接触材 130、拡散バリア 134 及び / 又は金属線 136 に水平方向に隣接すべく形成される。

【0054】

図 13 において、サブチャネル 122 を通る垂直方向の流れは単純に合流され出口 126 から供給されてもよい。あるいはより微細な形状を形成し所与の流速における総合的な圧力降下を低減すべくサブチャネル 122 を収束させてもよい。図 14 には接合プレートの積層体の 1 層を示す。この層上でサブチャネル 122 を通じた流れが垂直方向に収束される。上下の層は充填用オリフィスを備えてもよい。この層の上下に追加層を設け、横方向に配置される防食材の流れを合流させてもよい。

10

【0055】

図 15 では、基板が供給ヘッドに対し移動することにより出口 126 から吐出される個々の層が供給ヘッド外部で合流して、供給されたペーストの層が相互の上に位置する。

【0056】

図 16 は、図 9 の塗布器により作製される少なくとも 1 つのチャネルを有する例示的な燃料電池の陽極を図解する。図 9 の塗布器は電池（亜鉛-空気など）などの他の電気化学的装置のためのバリアチャネル及び / 又は電極を作製するために用いてもよい。

【0057】

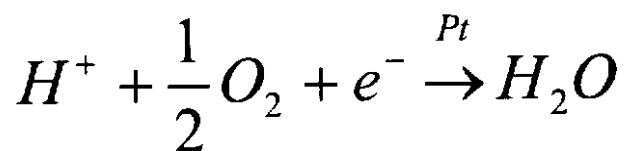
20

燃料電池の陽極は、多孔電極及びガス拡散層 144、例えばポリマー構造に結合されたリン酸からなる膜 146、これらの間に配置される複合多孔電極 148 を含む。一般に電極 144 は水素燃料電池に用いられる酸素などの反応物質が、ナノ多孔質疎水性材料（例えばポリテトラフルオロエチレン分子）150 とナノ多孔質親水性導電材及び触媒（例えばグラファイト分子及びプラチナ）との垂直方向のストライプからなる複合多孔電極 148 に浸透することを可能とする多孔電極及びガス拡散層である。導体線 152 のプラチナなどの触媒は水を生成する反応に触媒作用を及ぼす。ある例では反応は下記式で特徴づけられる。ストライプ 150 及び 152 の多孔性により複合多孔電極 148 中で消費される反応物質の連続補充が行われる。

【0058】

30

【数 1】



【0059】

電極が必要とする高価な触媒の利用を増大させる長い反応帯を生成する点で、高アスペクト比（10 : 1）、薄い（5 - 10 ミクロン）、多孔質な線が望ましい。しかし、従来の押出加工技術では 1 平方フィート当たり 1 ドル未満のコストで粗い（二乗平均が 0.01 mm）基板上にこのような線を作製できない。更にこの構造は膜から反応位置へ陽子を伝達し、部分的な圧力降下を抑えながら酸素を反応位置へ拡散させ、多孔電極から反応位置へ電子を伝達することを容易にし、反応位置から熱を除去し、100 ~ 200 PSI の圧縮の機械負荷に耐えることを必要とする。電極構造体のもつ課題及び目標コストの要求は従来の写真平版、ダイレクトマーキング、成型技術ではほぼ実現不可能である。この欠陥を補償すべく従来の技術では反応位置を増加させるべく望ましい量よりも多い量の触媒を用いたり、多孔質材料のマトリクスにおいてプラチナによる触媒作用を施した炭素凝集体やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を用いたりしている。図 9 の塗布器は 1 平方フィート当たり 1 ドル未満のコストで粗い（二乗平均が 0.01 mm）基板上に多孔質

40

50

P T F E 1 5 2 (5 ミクロン以下) 高アスペクト比 (1 0 : 1) の薄型導体線 1 5 0 を作製するのに利用できる。

【 0 0 6 0 】

図 1 7 は、図 1 6 に図示された記載されている燃料電池の膜 / 電極接合体の製造方法を例示する。ステップ 1 5 4 で基板の表面に対し図 9 の塗布器を使用する装置が適切に位置決めされる。位置決めには塗布器の供給端と光起電力素子との間の距離、塗布器の供給端と光起電性基板に対する角度などが含まれる。

【 0 0 6 1 】

ステップ 1 5 6 において、親水性線を作製するための第一の材料及び疎水性線を作製するための第二の材料が塗布器に導入される。各塗布器は材料が混合しないよう塗布器から材料を合流させて層流を形成するための複数のチャンネルを含んでもよい。隣接チャンネルに異なる材料が入られるよう、第一及び第二の材料は通常は交互層状に供給される。あるいは、交互のチャンネルに類似材料が供給される。流速、温度、デューティサイクルなどのパラメータは材料粘性及び / 又は所望の特性 (グリッド線の長さ、幅、強度、抵抗など) などのファクタに少なくとも部分的に基づいて設定される。これらのパラメータは各チャンネルを流れる材料の各々が層流を形成すべく設定される。

10

【 0 0 6 2 】

ステップ 1 5 8 で、各塗布器内の複数のチャンネルからの複数の流れが合流され材料が交互になった単一の流れが形成される。各流れは層流であるため、非層流の場合と比較して材料の混合が少ない。ステップ 1 6 0 で、合流された材料が塗布器から電解質を形成する複数のチャンネルを作製すべく供給される。装置と塗布器及び / 又は基板とは相互に対して移動できる。塗布器は所望の幅を形成し及び / 又は所望数の層を形成すべく多数回にわたって使用できる。

20

【 0 0 6 3 】

材料に含有されるペースト及び粒子が混合しないようにするため、実質上非混合性となるよう材料の処方を変更してもよい。電極の多孔質媒体のネットワークを形成する粒子は、必要に応じて相互混合に影響を及ぼす親水性又は疎水性被覆で被覆されていてもよい。液体及びコロイド懸濁液の対及び組合せは、これらの材料のストライプ層が実質上混合されずに塗布器から基板上に押出されるよう相互不溶性とすべく形成されてもよい。

【 0 0 6 4 】

表 2 に、本明細書に記載した処理能力に関連するパラメータを例示する。処理能力に関連するパラメータは塗布器 1 2 の長さに沿った種々の点において、矩形断面においてポアズイユの流れを生ずるべく圧力勾配を推定することで得られた。

30

【 0 0 6 5 】

【表 2】

本明細書に記載した塗布器の処理能力に関連するパラメータ

イジェクタ収束	10→1	
注入器ピッチ	50ミクロン	
注入器サイズ	25ミクロン	
アレイ幅	1000個の注入器	
塗布器数	10個のノズル	10
塗布器高さ	200ミクロン	
ページ印刷時間	1分間	
ページサイズ	300mm	
層厚	50ミクロン	
出口ピッチ	5ミクロン	
アレイ幅	出力時50mm	
塗布器幅	出力時5mm	20
塗布器速度	30mm/秒	
塗布器流速	7.5mm/秒	
塗布器流量率	7.5mm ³ /秒	
粘性	5000cP又は5kg/m. sec	
流量率	7.5mm ³ /秒又は7.5E-09mm ³ /秒	30
塗布器長さ	50mm	
圧力降下	24PSI	

【0066】

表2より、適度な数の塗布器（例えば約10）及び約24psiの圧力下では高粘度材料を毎分約1平方フィートの速度で印刷できた。塗布器の広い方の幅に沿った注入器ピッチは約50ミクロンであり、幅は約50mmから約5mmまで収束し、約1000の注入ポートを有し、塗布器開口部における印刷ピッチは約5ミクロンである。塗布器により付着される層の高さは約50ミクロンであり、塗布器チャンネルの深さは約200ミクロンである。付着された層は基板を延伸するか材料が塗布器から吐出される際の材料の流速よりも早い（例えば4倍の）速度で移動させることにより薄膜化される。材料の特性により、比較的高い比率でビードを延伸することが可能である。塗布器チャンネルの深さが約500ミクロンであり層厚が約50ミクロンである場合、約1.7PSIのみの圧力降下により実質上同一の印刷速度が得られる。更に微細なピッチ設計のため、塗布器の注入ポート数を増やし、あるいは開口部を狭く設定するしてもよい。

【0067】

上記及び他の特徴及び機能の変形物又は別の形態は他の類似及び/又は異なるシステム又は用途と組み合わせられてもよい。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 8 】

【 図 1 】 1 種以上の材料を基板上に同時塗布するための塗布器を備えた押出装置を示す図

、
【 図 2 】 例示的塗布器を示す図、

【 図 3 】 別の例示的塗布器を示す図、

【 図 4 】 複数の供給口を示す図、

【 図 5 】 別の例示的塗布器を示す図、

【 図 6 】 光電池の例示的一部を示す図、

【 図 7 】 光電池の作製方法を示す図、

【 図 8 】 グリッド線の作製方法を示す図、

10

【 図 9 】 例示的塗布器の部分分解図、

【 図 1 0 】 グリッド線の断面図

【 図 1 1 】 垂直方向に積層された実体を作製するための垂直方向に配置されたサブチャネルを備える例示的塗布器の一部を示す図、

【 図 1 2 】 グリッド線の断面図、

【 図 1 3 】 流体が垂直方向に合流され供給される垂直方向に積層された実体を作製するための別の構成を示す図、

【 図 1 4 】 流体が対をなして垂直方向に合流される垂直方向に積層された実体を作製するための別の構成を示す図、

【 図 1 5 】 流体が塗布器外部で垂直方向に合流される垂直方向に積層された実体を作製するための別の構成を示す図、

20

【 図 1 6 】 例示的燃料電池の一部を示す図、

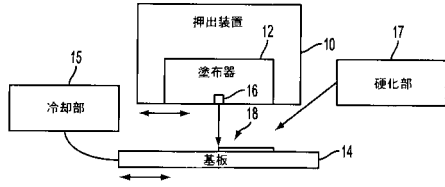
【 図 1 7 】 図 1 3 の燃料電池の電極を作製する方法を示す図、

【 図 1 8 】 直列配置された塗布器を示す図、

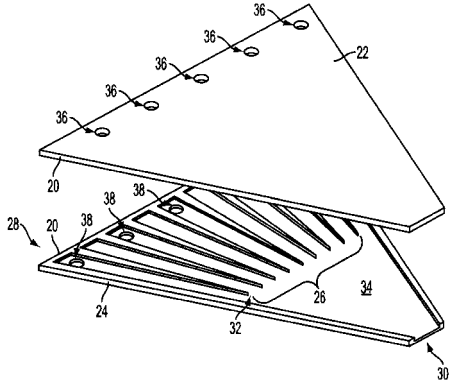
【 図 1 9 】 積層配置された塗布器を示す図、

【 図 2 0 】 塗布器のマトリックスを示す図。

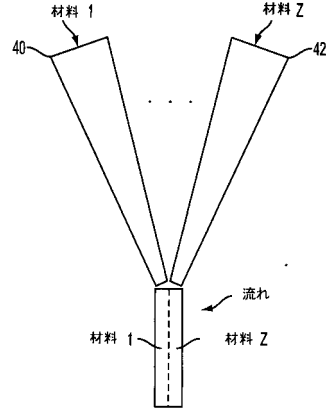
【図1】



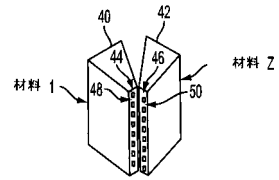
【図2】



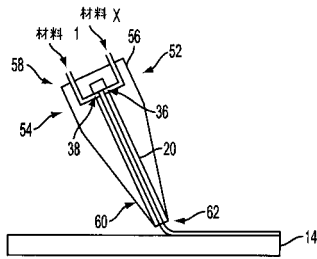
【図3】



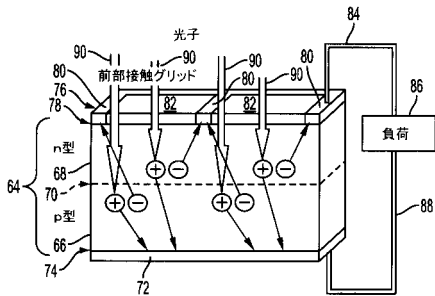
【図4】



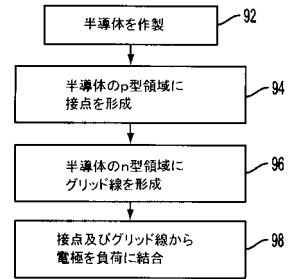
【図5】



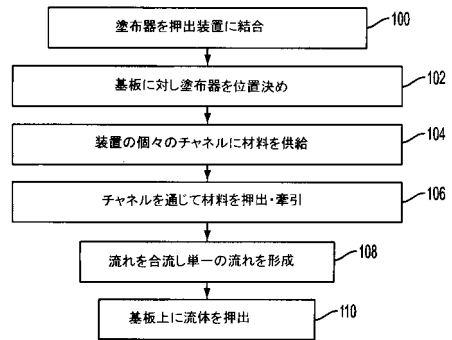
【図6】



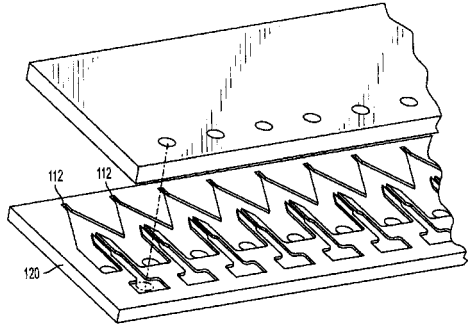
【図7】



【図8】



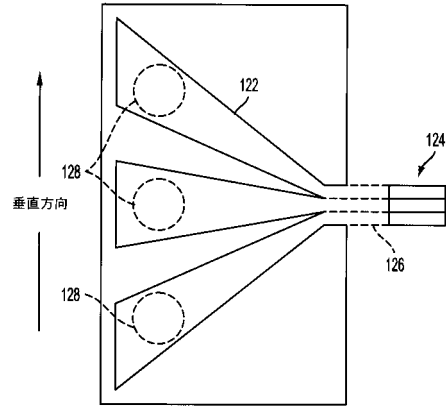
【図9】



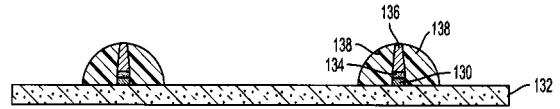
【図10】



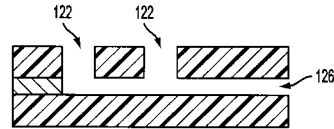
【図11】



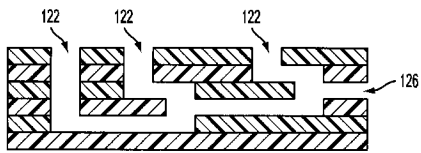
【図12】



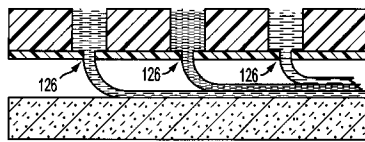
【図13】



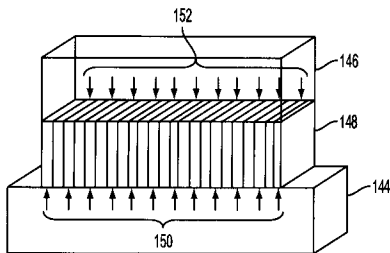
【図14】



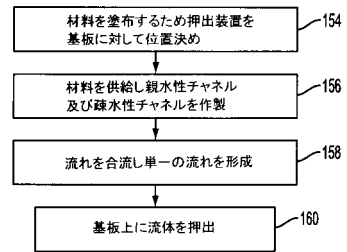
【図15】



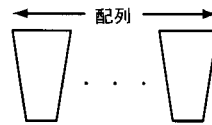
【図16】



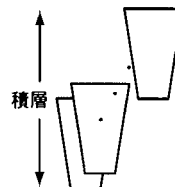
【図17】



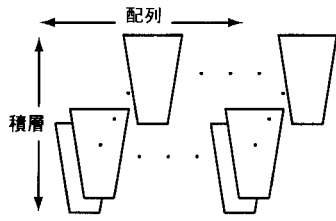
【図18】



【図19】



【図 20】



フロントページの続き

(74)代理人 100085279

弁理士 西元 勝一

(72)発明者 デイヴィッド ケー . フォーク

アメリカ合衆国 94024 カリフォルニア州 ロス アルトス ファーンドン アヴェニュー
1993

(72)発明者 トマス ハンチェル

ベルギー王国 ビー - 8560 モアセル テル カッセイ 32

審査官 山崎 利直

(56)参考文献 特開平09 - 223499 (JP, A)

特開平08 - 266981 (JP, A)

特開2002 - 086047 (JP, A)

特開平11 - 076898 (JP, A)

特開2004 - 174489 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B05D 1/00 - 7/26

B05C 5/00 - 5/04

H01L31/04 - 31/0693

H01M 4/86 - 4/98