

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-537382

(P2015-537382A)

(43) 公表日 平成27年12月24日 (2015. 12. 24)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
<b>H O 1 G</b>	<b>4/18</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H O 1 G</b>	4/18	3 2 7 Z
<b>H O 1 G</b>	<b>4/20</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H O 1 G</b>	4/20	
<b>H O 1 G</b>	<b>4/33</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>H O 1 G</b>	4/24	3 2 1 C
			<b>H O 1 G</b>	4/06	1 0 1

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-540650 (P2015-540650)	(71) 出願人	515053759
(86) (22) 出願日	平成24年12月31日 (2012. 12. 31)		カーバー サイエнтиフィック インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成27年6月30日 (2015. 6. 30)		CARVER SCIENTIFIC, INC.
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/072337		アメリカ合衆国 ルイジアナ州 70820
(87) 国際公開番号	W02014/074122		バトン ルージュ ジーエスアールアイ アベニュー 8000
(87) 国際公開日	平成26年5月15日 (2014. 5. 15)	(74) 代理人	100147485
(31) 優先権主張番号	13/671, 546		弁理士 杉村 憲司
(32) 優先日	平成24年11月7日 (2012. 11. 7)	(74) 代理人	100164448
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山口 雄輔
		(74) 代理人	100173657
			弁理士 瀬沼 宗一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高エネルギー密度静電キャパシタ

## (57) 【要約】

固体電気エネルギー貯蔵装置は複数の誘電体層または一体型不均質誘電体層を含む。不均質層の層または部分は、誘電体の形成中、完全凝固前に誘電体材料を電場および/または磁場に露出させることにより増大させた誘電率を有する。こうした露出はラジカルおよび/または配列マトリックスをもたらす。装置の誘電体は一原子酸素との反応によって大気条件下で形成される新規キシレン系ポリマーを含有してもよく、基質上での凝縮および凝固中にポリマーを磁場および/または電場に露出させることにより誘電率を増大させてもよい。

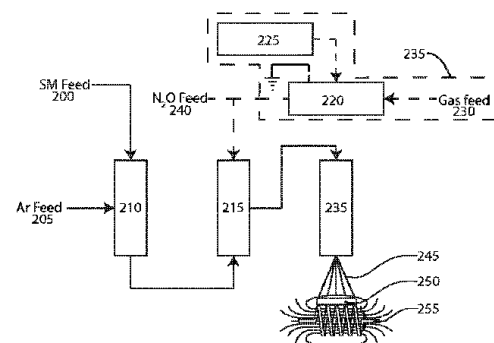


FIGURE 3

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

第 1 電極および第 2 電極を含み、前記第 1 電極および第 2 電極が並列であり、介在空間により間隔があいている、1 対の導電性電極；

1 次誘電体材料からなり、前記 1 対の導電性電極の間の前記介在空間内に配置され、前記第 1 電極に隣接する第 1 表面および前記第 2 電極に隣接する反対の第 2 表面を有する、1 次誘電体層；ならびに

2 次誘電体材料からなり、前記 1 次誘電体の第 1 表面と前記第 1 電極との間にこれらと接触して配置され、増大した誘電率を有する、2 次誘電体層を備える、固体電気エネルギー貯蔵装置。

10

**【請求項 2】**

3 次誘電体材料からなり、前記 1 次誘電体の第 2 表面と前記第 2 電極との間にこれらと接触して配置され、増大した誘電率を有する、3 次誘電体層をさらに備える、請求項 1 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

**【請求項 3】**

前記 2 次誘電体材料が前記 1 次誘電体材料とは異なる、請求項 2 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

**【請求項 4】**

前記 2 次誘電体材料が前記 3 次誘電体材料と同じである、請求項 3 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

20

**【請求項 5】**

前記 1 次誘電体層が 1 次厚さを有し、前記 2 次誘電体層が 2 次厚さを有し、前記 3 次誘電体層が 3 次厚さを有し、前記 2 次厚さが前記 3 次厚さとほぼ同じであり、前記 1 次厚さより実質的に小さい、請求項 4 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

**【請求項 6】**

前記 2 次誘電体層が絶縁ポリマーからなる、請求項 5 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

**【請求項 7】**

前記絶縁ポリマーがキシレン系ポリマーからなる、請求項 6 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

30

**【請求項 8】**

前記キシレン系ポリマーがブラレンポリマーである、請求項 7 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

**【請求項 9】**

前記絶縁ポリマーが電場配列固体マトリックスを有する、請求項 6 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

**【請求項 10】**

前記絶縁ポリマーが磁場誘導ラジカル中間体種を有する、請求項 6 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

**【請求項 11】**

前記絶縁ポリマーが磁場誘導ラジカル中間体種を有する、請求項 9 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

40

**【請求項 12】**

前記絶縁ポリマーが磁場で増大させた誘電率を有する、請求項 9 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

**【請求項 13】**

前記絶縁ポリマーが電場で増大させた誘電率を有する、請求項 9 に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

**【請求項 14】**

第 1 電極および第 2 電極を含み、前記第 1 電極および第 2 電極が並列であり、介在空間

50

により間隔があいている、１対の導電性電極；ならびに

前記１対の導電性電極の間の前記介在空間内に配置され、第１表面および第１組成を含む第１部分、中心部分ならびに前記第１表面の反対の第２表面および第２組成を含む第２部分を有し、前記第１表面が前記第１電極に隣接および接触し、前記反対の第２表面が前記第２電極に隣接および接触し、前記中心部分が中心組成を有し、前記第１部分と前記第２部分との間に配置され、前記中心組成が中心平均誘電率を有し、前記第１組成が第１平均誘電率を有し、前記第２組成が第２平均誘電率を有し、前記第１平均誘電率が前記中心平均誘電率とは異なり、前記第２平均誘電率が前記中心平均誘電率とは異なる、一体形成型不均質誘電体

を備える、固体電気エネルギー貯蔵装置。

10

【請求項１５】

前記第２平均誘電率が前記第１平均誘電率とほぼ等しい、請求項１４に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

【請求項１６】

前記第２平均誘電率が前記中心平均誘電率より低い、請求項１５に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

【請求項１７】

前記中心組成、第１組成および第２組成の少なくとも１つが磁場で誘電率を増大させた組成である、請求項１５に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

【請求項１８】

20

前記中心組成、第１組成および第２組成の少なくとも１つが電場で誘電率を増大させた組成である、請求項１５に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

【請求項１９】

前記第２平均誘電率が前記中心平均誘電率より高い、請求項１５に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

【請求項２０】

前記中心組成、第１組成および第２組成の少なくとも１つが電場で誘電率を増大させた組成および磁場で誘電率を増大させた組成からなる群から選択される誘電率を増大させた組成である、請求項１９に記載の固体電気エネルギー貯蔵装置。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【０００１】

本発明は一般的にはキャパシタ、より具体的には誘電率を増大させたポリマー層間に誘電体層を有する高エネルギー密度キャパシタに関する。

【背景技術】

【０００２】

キャパシタの製造方法はキャパシタの性質およびエネルギー貯蔵要件に応じて変わる。電子工学では、低い誘電正接および小さいサイズが主な要件である。他の用途では、エネルギー貯蔵装置のサイズはコストほど重要ではない。また他の用途では、キャパシタ中に貯蔵されたエネルギーの迅速な送達が最大の関心事である。

40

【０００３】

エネルギー貯蔵の分野では、キャパシタは一般的には有利であると認識される。従来、純粋な静電キャパシタは通常もっともエネルギー密度が低く、大量のエネルギーを貯蔵するためのもっとも高価な装置の１つであった。その制約に関わらず、静電キャパシタはその非常に高い出力率で送達する能力のため電子工学において幅広く用いられてきた。この非常に魅力的な特徴は電力をキャパシタ内に貯蔵する方法によるものである。例えば、キャパシタの放電は一般的には比較的マクロな環境中での電気化学種の動作に依存しないので、キャパシタにより送達される電力は一般的には同様のサイズの電気化学電池より少なくとも数桁大きい。

【０００４】

50

キャパシタはまた一般的には比較的低温および比較的高温に耐えることができる。多くのタイプのキャパシタは - 30 ~ 120 の範囲の温度で機能する。制御または線形容量でのこれらの範囲の拡大も望ましい特徴である。

#### 【 0 0 0 5 】

残念ながら、キャパシタはまた一般的には体積または重量あたりに貯蔵される単位エネルギー当たりの高コストにより特徴づけられる。大容量エネルギー貯蔵に静電キャパシタを用いるにはこの用途における高い単位コストが深刻な障害となっていた。貯蔵される単位エネルギー当たりの単位コストの低減は世界のエネルギー貯蔵のニーズの増加により切実に求められている。

#### 【 0 0 0 6 】

背景として、体積を 1 立方メートルとし、m k s 単位系の単位を用い、エネルギーは下記：

#### 【 数 1 】

$$U = \frac{e_0 K V^2}{2 d^2} = \frac{e_0 K E^2}{2}$$

のように誘電率に比例し、電極間の厚さまたは距離の二乗に反比例することを示すことができ、式中、

U = エネルギー

V = 電極間の電圧

d = 電極間の距離

K = 比誘電率

$e_0$  = 真空の誘電率

E = 電場 ( V / d )

である。

#### 【 0 0 0 7 】

可能な限り高い電圧（最大電場）でもっとも薄い誘電体は所定の比誘電率、K で可能な限り高いエネルギー密度をもたらす。可能な限り高い電圧は誘電体に用いられる材料に応じて大きく変動する。もっとも高いエネルギー貯蔵レベルを得るには、誘電体は非常に絶縁性であり、良好な誘電率を有し、可能な限り薄くなければならない。

#### 【 0 0 0 8 】

電極間のいずれの導電性もリーク電流と呼ばれ、回避されるべきものである。いくらかの電圧レベルで誘電体は、リーク電流が許容できないレベルまで増加することにより、またはリーク電流が（通常プラズマスパークを伴い）ほんの一瞬で劇的に増加することにより導電性となる。電場値の限界は誘電体の分子化学的性質および誘電体材料の形態に応じて大きく変動する。

#### 【 0 0 0 9 】

一般法則として誘電体中の分子の極性がより高くなると誘電率（すなわち、比誘電率）はより高くなる。そして、一般法則として高絶縁破壊電圧材料は低誘電率を有する傾向がある。それらの一般法則の例外は、チタン酸バリウムまたは他のペロブスカイト型の混合金属酸化物（セラミックス）のような特定の化合物である。それらのタイプの化合物では高い誘電率および良好な絶縁電圧破壊耐性の両方を観察することができる。しかしながら、これらのタイプの誘電体でそれらの能力を超えるエネルギー貯蔵レベルが求められる場合、別の問題が発生する。とくに、金属酸化物セラミックスは大きな電場（電圧）で高い誘電率を維持するのが困難である。例としては、高電場でのチタン酸バリウムの誘電率は低電場誘電率に対して 100 倍超の誘電率の低減をもたらすことがよく観察された。よって、高誘電率を同時に有する高電場破壊材料が静電キャパシタ装置において求められている。したがって、エネルギー貯蔵が装置の主な用途である場合、キャパシタの定格電圧は可能な限り高いことが重要である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 0 】

高破壊電圧を有することに加えて、高エネルギー密度キャパシタは極めて低いリーク電流も有すべきである。よって、キャパシタが所定の電圧まで充電された場合、電極間の導電率は比較的小さい値であるべきである。キャパシタが所定の期間のエネルギー貯蔵のために充電される場合、リーク率は許容できるほど十分に低い値であり、貯蔵装置の用途（貯蔵される期間）およびこうして貯蔵されるエネルギーの「値」（再充電の容易さおよび充電のコスト）に応じて変動する。リークの許容可能な値は用途によって大きく変動し得るが、リークは望ましくなく、回避および最小化されるべきものである。

## 【 0 0 1 1 】

従来より絶縁性材料の誘電体マトリックスへの添加は絶縁破壊強度の値の望ましくない減少をもたらし得ると認識されている。一般的にこれは真である。またキャパシタの構造は装置の幾何学的構造によって決まる。多層誘電体は一般的には膜キャパシタには好ましくない。誘電体について電極間でのいくつかの層の形成に関する複雑さはさて置いて、エネルギー貯蔵の全体の利得は通常あったとしても少ない。これは層の厚さが減少する場合必然である電場の低減のためである。

## 【 0 0 1 2 】

静電キャパシタの望ましい特徴および他の望ましくない特徴により、これらのエネルギー貯蔵装置の製造のための方法および材料の向上ならびにこれらの材料を組み入れるキャパシタの向上が必要である。本発明は上述したような１つ以上の問題を克服し、１つ以上のニーズを解決するものである。

## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 1 3 】

上述した問題の１つ以上を解決するため、本発明の例となる実施形態では、キャパシタのような固体電気エネルギー貯蔵装置は１対の導電性電極、すなわち第１電極および第２電極を備える。第１電極および第２電極は並列であり、介在空間により間隔があいている。１次誘電体材料からなる１次誘電体は１対の導電性電極間の介在空間内に配置される。１次誘電体は第１電極に隣接する第１表面および第２電極に隣接する反対の第２表面を有する。２次誘電体層は２次誘電体材料からなり、１次誘電体の第１表面と第１電極との間にこれらと接触して配置される。２次誘電体層は増大した誘電率、すなわち、誘電体を誘電体材料の形成中、誘電体材料が完全に凝固する前に磁場および／または電場に露出させることにより増大した誘電率を有する。３次誘電体層も増大した誘電率を有し得る。２次および／または３次誘電体層の誘電率および組成は１次誘電体の誘電率とは異なってもよい。２次および３次誘電体層の誘電率および組成は同じであってもよいが、そうでなくてもよい。２次および３次誘電体層は１次誘電体の１次厚さより実質的に小さい厚さを有する薄膜であってもよい。２次および３次誘電体層はキシレン系ポリマーのような絶縁ポリマーからなってもよい。さらに、キシレン系ポリマーは一原子酸素との反応によって大気条件下で形成される新規キシレン系ポリマーであるプラレンポリマーであってもよく、基質上での凝縮および凝固中にポリマーの磁場および／または電場への露出によって誘電率を増大させてもよい。電場への露出は電場配列固体マトリックスをもたらす。磁場への露出はラジカル中間体種およびそれに伴う誘電率の増加を誘導する。

## 【 0 0 1 4 】

別の実施形態では、固体電気エネルギー貯蔵装置は１対の導電性電極の間に配置された一体形成型不均質誘電体を備える。この実施形態では、誘電体はその体積を通して異なる組成（例えば、異なる濃度の構成要素）、およびその体積を通して異なる誘電率を有する。

## 【 0 0 1 5 】

例として、一体形成型不均質誘電体は、第１表面および第１組成を含む第１部分、中心部分ならびに第１表面の反対の第２表面および第２組成を含む第２部分を有してもよい。第１表面は第１電極に隣接および接触している。反対の第２表面は第２電極に隣接および接触している。中心部分は中心組成を有し、第１部分と第２部分との間に配置される。中

10

20

30

40

50

心組成は中心平均誘電率を有する。第 1 組成は第 1 平均誘電率を有する。第 2 組成は第 2 平均誘電率を有する。第 1 および第 2 平均誘電率は同じ増大した誘電率（例えば、電場および / または磁場で増大させた誘電率）であってもよく、中心平均誘電率とは異なっているてもよい。

【 0 0 1 6 】

本発明の前記および他の態様、目的、特徴および利点は、下記の説明、添付の特許請求の範囲、および添付の図面を参照してよりよく理解されるだろう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 7 】

【図 1】本発明の原理に従った導電性および誘電体要素を含有し得るキャパシタの例の側面図である。

10

【図 2】本発明の原理に従った導電性および誘電体要素を含有し得るキャパシタの例の斜視図である。

【図 3】本発明の原理に従ったキャパシタにおいて用いられる誘電率を増大させた材料の製造方法の例を示す高レベルのフローチャートである。

【図 4】本発明の原理に従ったキャパシタの材料の層からなる構造の例を概念的に示す概略図である。

【図 5】本発明の原理に従ったキャパシタの材料の層からなる構造の別の例を概念的に示す概略図である。

【 0 0 1 8 】

20

当業者であれば図面はいずれかの特定の縮尺で描写されることを意図せず、本発明のすべての実施形態を示すことを意図した図面ではないことを理解するだろう。本発明は、図面において描写される実施形態の例または図面において示されるような具体的な要素、構成、形状、相対サイズ、装飾的態様もしくは割合に限定されない。

【 0 0 1 9 】

[発明の詳細な説明]

2 つの電極間に多層誘電体を有するキャパシタでは、各誘電体層は異なる比誘電率を有し得、全体の誘電率は下記：

【数 2】

30

$$\frac{1}{K} = \frac{f_a}{K_a} + \frac{f_b}{K_b} + \frac{f_c}{K_c} \dots$$

であり、式中、

K = 全体の比誘電率

f<sub>x</sub> = 層 x の体積分率

K<sub>x</sub> = 層 x の比誘電率

である。

【 0 0 2 0 】

層の体積分率が比較的等しい場合、誘電率がもっとも低い層は計算において非常に顕著に優勢である。しがしながら、低誘電率材料の体積分率が小さく、より大きなバルク層の誘電率が大きい場合、装置全体の誘電率は低誘電率材料により実質的にあまり損なわれない。これは以下の表に示される。

40

【 0 0 2 1 】

【表 1】

	層 a の誘電率 (K)	3. 0	6. 0	12. 0
	層 b の誘電率 (K)	20000. 0	20000. 0	20000. 0
$f_a$	$f_b$	$K$	$K$	$K$
0. 1	0. 9	30. 0	59. 8	119. 4
0. 2	0. 8	15. 0	30. 0	59. 9

10

## 【0022】

このように、体積分率が注意深く選択され、層の比誘電率が最適化される場合、誘電体を大きく向上させることができる。本明細書において定義されるプロセス、材料、および方法が発明されていなかったため、これらの向上はこれまで実現されていない。

## 【0023】

前記結果は誘電体の実質的な電場に絶縁破壊または過剰なリーク電流なく耐える能力により抑制される。よって、エネルギー貯蔵向上の誘電率における利点は動作電場値の低減により完全に打ち消され得る。

## 【0024】

一般的な誤解は所定の材料の誘電率がその破壊電圧の点に対して線形であるということである。極めて非線形的な誘電率は通常見られる。特定の場合（例えば、チタン酸バリウム）では、誘電率の低減は低電場値の100倍超となり得る。よって、電場の増加は従来のキャパシタ設計において想定したほど有効ではない。

20

## 【0025】

以前から知られる一般的な種類のエネルギー貯蔵装置はHED（高エネルギー密度）キャパシタと呼ばれる。これらのキャパシタは一般的にスーパーキャパシタまたはウルトラキャパシタと呼ばれるEDLC（電気二重層キャパシタ）タイプのキャパシタとは異なる静電キャパシタである。本明細書に開示されるエネルギー貯蔵装置の設計、製造および性能は以前から知られるエネルギー貯蔵装置とは構造、材料、および全体的な性能がかなり異なるため、本明細書ではこれらの装置について新たな用語を用いる。頭字語SHED（超高エネルギー密度）が本発明の原理に従った構造および組成を有するキャパシタに与える名称である。SHEDキャパシタは従来の静電キャパシタにもっとも密接に関連した特性および設計を有する。同時に、SHEDキャパシタは通常ポリマー膜キャパシタに関連した性能特徴を有するが、エネルギー密度は従来の膜キャパシタのそれより桁違いに非常に大きい。

30

## 【0026】

また、SHEDキャパシタの場合、電場の低減はバルク誘電体中に存在し、誘電率は電場に対して線形である。これはエネルギー貯蔵の実質的な向上を可能にする。

## 【0027】

好適な実施形態では、エネルギー貯蔵キャパシタの定格電圧、リーク電流、および誘電体誘電率における実質的な向上が実現される。本明細書に記載されるような向上はエネルギー貯蔵の分野に関するが、本明細書に開示される方法および装置を他の装置に適用し、周波数応答の向上および誘電体吸収の低減をもたらしてもよい。

40

## 【0028】

1つ以上の実施形態では、下記の向上した特徴：

- 1) 高い定格電圧（高い破壊電場）、
- 2) 高い比誘電率、
- 3) 最大電圧充電での低いリーク電流、
- 4) 小さなサイズおよび重量、

50

- 5) 低い毒性および他の危険性による安全な使用、
- 6) 簡単でより良い製造手順、
- 7) 環境にやさしい製造、
- 8) 高い放電および充電率、ならびに
- 9) それらの電気エネルギーを完全に放電する能力

を有する高誘電率低リークキャパシタおよびエネルギー貯蔵装置が記載される。

【0029】

本発明の原理に従ったキャパシタに用いられる高誘電率高品質材料の製造プロセスも開示される。それらの材料のうち本明細書ではプラレンと呼ばれる材料があり、これはパリレンとして認知される種類の材料の特徴を有する化合物である。プラレン種の材料は出発材料内に芳香族部分の 1 位に炭素原子を有するポリマー性芳香族化合物からなる材料まで拡張される。プラレンは本発明の原理に従ったエネルギー貯蔵装置の製造に用いることができる材料の 1 つの種類である。

10

【0030】

キャパシタを形成するのに用いられ得る誘電体の種類はほぼ無限である。実質的に向上したエネルギー貯蔵装置を製造するには、単純に誘電体を製造して 2 つの電極間に配置する以上のことが必要である。誘電体を選択、変形、および適用する方法は重要であり、静電キャパシタ製造の分野の技術者にとって明白ではない。さらに、実施形態が記載され、これにより一般的に魅力的でないプロセス方法であるとして軽視されている特定の既知の製造方法が実際には高エネルギー密度静電キャパシタの製造の優れた方法であることが示される。

20

【0031】

製造中に磁場もしくは電場または両方を誘電体材料に印加してもよく、すなわち、誘電体材料を製造プロセスの一部としてこうした場に露出させてもよい。製造中の電場または磁場への露出は増加した誘電率、すなわち増大した誘電率を示す異なる材料をもたらす。低い電場電位では誘電率は電場電位の増加に比例して増加する。無機金属イオンのいくつかの塩では誘電率の増加は磁場に露出させる場合達成される。また、磁場への露出は有機化合物の誘電率を向上させる。

【0032】

電場および磁場の同時利用は磁場に応答する材料により両方の場の強度についての要件の低減を促進することができる。ほぼすべての強度で、電場が誘電体に完全凝固前に印加される場合、誘電体は柔軟で粘性の低い状態であるが、得られる誘電体の誘電率の増加が達成される。これは本明細書に記載される低温プロセスを用いることで可能となる。100 V / ミクロンより大きな電場強度は多くの異なる有機および無機誘電体の誘電率における 100 % より大きな向上をもたらす。

30

【0033】

また磁場を用いて誘電率を増加させてもよい。比較的小さな磁場（例えば、約 1 ガウス）でもポリマー性材料の誘電率の観察可能な増加ならびに / またはポリマー、小分子有機物、ならびに無機および有機性両方の塩の結晶化をもたらした。強い磁場は弱い磁場より大きな量の誘電率増加を誘導すると考えられる。教示される方法を用いて 7 ~ > 2000 の範囲内の誘電率および通常範囲からの 5 % ~ > 6000 % の誘電率の向上が観察された。

40

【0034】

双性イオン構造により電荷が実質的に分極および / または分離される分子の場合、酸および塩基は分子自体に含有され得る。それらの場合では、高誘電分極は単一分子内で達成され得る。良好な誘電率は酸および塩基化学部分が見られるアミノ酸で得られ得る。しかしながら、多くのタンパク質マトリックスでは、イオン型をタンパク質骨格内に封入してもよい。タンパク質ゼインの場合では、この構造は磁場および / または電場下で凝固させると高誘電率誘電体をもたらすと考えられる。

【0035】

50



下記の代表的な実施形態は本開示による高誘導率材料の製造方法の具体例について説明する。本開示は開示される実施形態に限定される必要はなく、各種実施例のステップおよび要素の組み合わせを含む、これらのさまざまな変更を含むことを意図することが理解される。

#### 【0036】

ここで図1および2を参照すると、従来型のキャパシタ（元々はコンデンサとして知られる）が概念的に示されている。キャパシタは電極と呼ばれる1対の対向するプレート間に配置された誘電体材料を含有するハウジングを備える。接続リードは電極から延在する。ハウジング、接続リード、プレートおよび誘電体材料の構成および配置は多くの変形を有し得る。本発明は図1および2に示されるタイプのキャパシタに適用してもよいが、本発明はこうした特定のキャパシタ構成に限定されない。

10

#### 【0037】

ここで図3を参照すると、本発明の原理に従ったキャパシタに用いられる誘電率を増大させた材料、例えばプラレンの製造方法の例を示す高レベルのフローチャートが示されている。チャンバーと呼ばれる部分は入口および出口を有する槽または入口および出口を有する管状構造を備えてもよい。チャンバー210は供給出発材料200を揮発する加熱された管または他の蒸発装置である。供給出発材料200はチャンバー201において蒸発され、不活性ガス205と混合される。不活性ガス205はこれに限定されないがアルゴンのような不活性ガスの群のいずれかであってもよい。窒素のアルゴンおよび/または他の本質的に不活性なガスでの置換が可能である。ポンプおよび弁を用い、流体流をステーション間で推進および制御してもよい。

20

#### 【0038】

限定ではなく例として、チャンバー210は電氣的に加熱されるInconel（ニッケル合金600）熱分解反応管を備えてもよい。管は大気圧で約450 ~ 630 の温度まで加熱される。アルゴンガス単独、または亜酸化窒素のような反応性化合物も含む流動流が熱分解反応管に供給される。供給出発材料200はキシレン蒸気（Aldrich #134449-4L）であってもよい。キャリアガス205が反応性化合物（例えば、 $N_2O$ ）を含む場合、ガスの比率は約1:1（キシレン対亜酸化窒素）のモル化学量論比をもたらすように調節される。

30

#### 【0039】

不活性ガスを含む揮発性混合物中の加熱された出発材料200は反応チャンバー215において一原子酸素と反応する。非常に反応性かつ一過性であるため、一原子酸素は反応チャンバー215において揮発性混合物と反応するのに利用可能なはずである。上述したとおり、一原子酸素の供給源はキャリアガス205とともに供給されるガス状化合物、または個別に240、もしくはプラズマ発生器のような別の供給源235から供給されるガス状化合物であってもよい。

#### 【0040】

RF放電のような高電力エネルギー源に低圧の酸素（ $O_2$ ）ガスを露出させ、ガスをイオン化することにより一原子酸素プラズマを生成してもよい。あるいは、亜酸化窒素（ $N_2O$ ）のような化合物が反応のための一原子酸素を供給してもよい。このように、一原子酸素プラズマ発生器235、一原子酸素化学化合物（例えば、 $N_2O$ ）供給源240、または一原子酸素の別の適切な供給源を備える。

40

#### 【0041】

前記出発材料とともにプラズマガスを用いて中間体酸化生成物を形成することができ、これはその後反応して出発材料の酸化形態である反応生成物を形成し得、これはモノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマー、またはポリマーであり得る。プラズマ発生器235はプラズマ反応チャンバー220にガスを供給する供給ガス230を備える。プラズマドライバ225は高電力エネルギーを提供し、ガスをイオン化する。

#### 【0042】

ガスの比率は約1:1（キシレン対亜酸化窒素またはキシレン対一原子酸素プラズマ）

50

のモル化学量論比をもたらすように調節される。例示的には、亜酸化窒素の増量はキシレンの部分および/または完全酸化とともに所望のシクロファンまたはそのポリマーの形成の減少をもたらす。この気相反応においては化学量論の厳密な制御が望まれる。

#### 【0043】

反応生成物は反応チャンバー235に供給され、これは約450 ~ 800 まで加熱され、反応生成物の気化を促進する。気化した反応生成物245は低温収集表面250上に排出され、ここで反応生成物は凝縮し、固体を形成する。より高温(650 ~ 800)では反応チャンバー235の生成物は十分に熱く、単量体p-キシリレンはモノマー形態に維持される。

#### 【0044】

冷却されたガラス容器上へのガスの凝縮は無色~クリーム色の固体の堆積をもたらした。この固体は95%エタノールに部分的に可溶性である。この固体はGC分析(SRI # 310、15m、メガボアカラム、FID検出器)により[2, 2']パラシクロファン(Aldrich # P225-5G-A)の試料と比較し、保持時間が同じであることを示した。

#### 【0045】

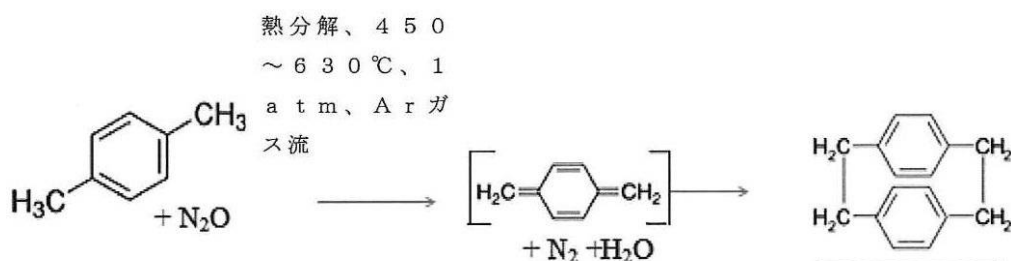
表面250上へのモノマーの急速な冷却はモノマーの液体凝縮およびモノマーのポリマーへの急速な重合をもたらす。こうして生成される膜はゴーハムプロセスにより生成されるパリレン膜と比較して同じように見える。増強なしで、凝固生成物の誘電率は約3、電氣的破壊強度は約100V/ミクロンでほぼ同じ、熱い溶媒および冷たい溶媒両方への溶解度は検出可能レベル未満である。

#### 【0046】

この反応では、反応性中間体p-キシリレンが形成され、その後反応管235においてまたは基質250上への凝縮245中に二量体化され则认为られる。ダイマーを合成するのに用いられるこの反応は、既知の「ゴーハムプロセス」と比較して、ダイマーの全体的な合成収量の大幅な向上をもたらし、また反応から直接ダイマーの純度の大幅な向上をもたらす。反応物質の化学量論的量は、本発明の範囲から実質的に逸脱することなく、より大きいまたは小さい収量および関連する純度をもたらし、より経済的なプロセスまたはより良好な全体的な生成効率を提供するよう調節してもよいと理解される。この反応から得られる材料のその後の精製は以前教示されたプロセスより達成するのがかなり容易な方法でこの材料に行うことができる。反応を以下に示す。

熱分解、450 ~ 630、1 atm、Arガス流

#### 【化1】



#### 【0047】

ステーション235の反応温度を>650 まで上昇させると、キシリレンモノマーの堆積は中間体ダイマーの分離の必要なく固体基質標の上で直接進めることができる。650 超の反応温度での流出ガスの冷たいガラス板上への堆積は、パリレンポリマーの特性を示すエタノール不溶性物質の形成をもたらした。しかしながら、溶解度特性は材料がすべての一般的な溶媒(すなわちヘキサン、キシレン、酢酸エチル、エタノール、水)に不溶性であることを明確に示す。

#### 【0048】

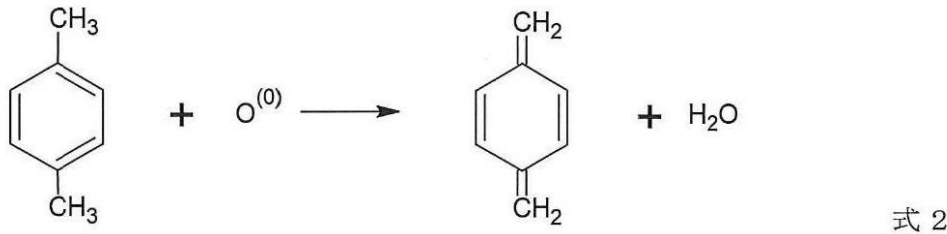
反応メカニズムは亜酸化窒素の予備分解を含む経路を通じて進むと考えられる。亜酸化

窒素は高温で熱分解することができるエネルギー的に不安定な分子である。反応の生成物は二原子窒素および一原子酸素である。一原子酸素は互いに反応して二原子酸素を形成することができるが、この反応は比較的遅い。純粋な熱分解が起こる温度の推定値は変動するが、1100の推定値が引用されることが多い。以下で式1に示すようなこの反応の触媒作用はさまざまな金属酸化物および混合金属酸化物によって起こることが知られる。特定の触媒での亜酸化窒素分解に用いられるいくつかの温度は350と低い。

【化2】



10



【0049】

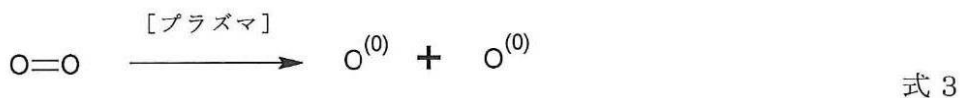
本プロセスの反応性種は亜酸化窒素の分解から生成される一原子酸素である可能性が非常に高い。この意味では、亜酸化窒素は反応性中間体である一原子酸素の送達のための便利なキャリアとみなすことができる。

20

【0050】

亜酸化窒素反応と同様の方法で、反応物質として純粋な二原子酸素を用いることができる。しかしながら、実質的な量の所望の生成物を生成するには、酸素の活性化が必要である。酸素の活性化は式3に示すような一原子酸素を生成する酸素分子の励起によると考えられる。

【化3】



30

【0051】

この方法で生成される一原子酸素との反応はよって亜酸化窒素分解経路のそれと同様の方法で進む。

【0052】

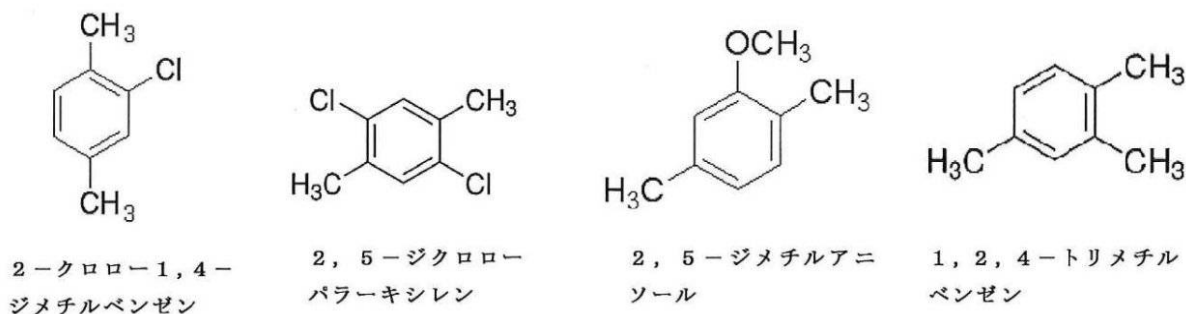
反応管235から流出する高温ガス245の冷却が必要である。反応ガスの温度が高すぎる場合、反応性中間体が表面上に凝縮および接着する能力は大きく低減する。この目的のため、冷たい非反応性ガスを熱い反応流中に混合する装置が考案された。反応は増圧（超大気圧）下で進めてもよい。したがって、反応管235の出口で膨張弁を用い、ガスがその逆転温度未満である場合、高温ガスのジュール＝トムソン効果冷却をもたらしてもよい。

40

【0053】

本方法は以下に示すもののような他の置換基まで拡張され得る。

## 【化 4】



10

## 【0054】

上記のような置換基（クロロ、ジクロロ、メトキシ、およびメチル）はこのプロセスにより反応性中間体およびそれらのその後のポリマーに修飾することができる限られた芳香族置換基ではない。また、パラシクロファンおよびこれより誘導される化合物はこのプロセスに限定されるものではない。芳香族環上のメタおよびオルト配向性の置換基も実現可能な反応出発材料である。本反応はプラズマもしくは分解された亜酸化窒素から生成される一原子酸素またはその中間体反応生成物と反応でき、また芳香族環の存在により安定化される水素原子を含有するすべての化合物を含むように一般化することができる。一般的にはこうした水素原子はフェニル環の 位（ベンジル位）に位置する。芳香族環の 位から除去されるマイケル構造は、有機合成分野の技術者には周知のとおり、芳香族環の 位にある水素に同様の反応性を与えることが知られる。しかしながら、こうした水素原子の反応性は芳香族環の 位および / もしくはマイケル位またはベンゼンのような芳香族環に限定されない。有機化学分野の技術者に知られるように、多くの異なる環、縮合環、および非環系について他の芳香族安定化が知られる。こうした出発材料は好適には、除去され、出発材料を部分酸化することができる2つの水素原子の存在を有してもよい。これらの好適な材料は任意で二量体化、三量体化、多量体化、または重合体化する能力を有してもよい。本発明において用いられる非限定的な例は p - キシレンである。

20

## 【0055】

本発明の好適な実施形態は、凝縮する反応生成物 245 を磁場または電場に露出させることによりポリマーの誘電率を増大させる。上述した反応の生成物について、反応生成物 245 のガス流は冷たい固体表面 250 に誘導される。例示的には、表面標的 250 はネオジム磁石（S84、K & J Magnetics）によりもたらされるような磁場 255 に浸漬させてもよい。他の磁場源を用いてもよく、本発明の範囲内に含まれることが意図される。モノマーの凝縮およびその後の重合は磁場 255 中で急速に進むことができる。標的および磁石が重合プロセス中に同じ相対配向を維持する場合、誘電率のベースラインは上昇するだろう。標的に対する磁場 255 の配向関係が重合または固相凝縮プロセス中に回転する場合、得られる誘電率は低下するだろう。

30

## 【0056】

重合分子として p - キシリレンモノマーを用い、磁場の非存在下で上述したように反応を行う場合、堆積した材料の比誘電率は約 3 である。約 200 ~ 2000 ガウスの磁束 255 密度で上述したように材料を処理する場合、比誘電率は約 7 である。このように、磁場は誘電率を実質的に 2 倍超に増加させる。同様の方法で、他の塩、双極子、および有機酸の塩を凝固または重合中にエントロピー的に配向し、向上した高誘電率材料を製造することができる。誘電率は 10 ~ 1000 % 超の範囲で向上し得る。

40

## 【0057】

別の実施形態では、表面標的 250 は高圧電源（G40、Emco、リード間隔 2 インチ、4000 V）によりもたらされるような電場 255 に浸漬させる。モノマーの凝縮およびその後の重合は電場中で急速に進むことができる。標的および電場が重合プロセス中に同じ相対配向を維持する場合、誘電率のベースラインは上昇するだろう。標的に対する電場の配向関係が重合または固相凝縮プロセス中に回転する場合、得られる誘電率は低下

50

するだろう。

【0058】

電場および/または磁場の存在下での誘電反応生成物の凝縮は、凝縮した誘電体の誘電率を増大させる。このステップはパリレンポリマー以外の化合物に適用してもよい。

【0059】

高誘電率材料としてマレイン酸塩とグアニジンを用い、電場の非存在下で上述したように凝縮ステップを行う場合、堆積した材料の比誘電率は約500である。10,000~30,000V/mの電場密度で上述したように材料を処理する場合、比誘電率は約25000~40000である。このように、電場は誘電率を実質的にその特定の場合少なくとも25倍に増加させる。同様の方法で、他の塩、双極子、および有機酸の塩を凝固または重合中にエントロピー的に配向し、向上した高誘電率材料を製造することができる。誘電率は50~10000%超の範囲で向上する。

10

【0060】

凝縮プロセス中の電場および/または磁場の使用は機械的強度を変更する。材料は強場での凝縮後に異方性でない場合があり得る。このように、この方法はこの手順により生成される反応生成物の機械的特性を制御する1つの方法である。

【0061】

ここで図4を参照すると、本発明の原理に従ったキャパシタ構造の例が概念的に示されている。除去可能なキャリア膜325(例えば、TFEのようなポリマー膜または一般的に知られる他の非粘着性表面材料)が初期基質として用いられ、その上に導電性コーティング305が堆積される。この層305は第1電極である。コーティング305はアルミニウムまたは他の導電性金属もしくは場合によっては炭素コーティングもしくは導電性ポリマーであってもよい。次に、増大した誘電率を有するプラレンポリマーのような、高誘電率誘電体材料315の薄いコーティングが導電性コーティング305に適用され、非導電性表面315をもたすが、導電性コーティング305はコーティング平面に垂直な2つの次元においてその導電性を保持する。このステップの後、誘電体材料320の厚膜を厚膜コーティングの技術者に知られるさまざまな方法(例えば、スクリーンコーティング、スピンコーティング、蒸着、等)のいずれかによりこの表面315に適用してもよい。任意でその後、増大した誘電率を有するプラレンポリマーのような、高誘電率誘電体材料310の別の薄いコーティングがこの誘電体厚膜320の表面に適用される。最後に、層の露出表面を別の導電性層300でコーティングまたはこれと接触させ、第1コーティング305とは反対の電極を形成する。有利なことに、中間薄膜誘電体層310、315は、破壊電場を妥協または最大電圧充電でのリーク電力を増加することなく、コスト効果的に全体の誘電率を実質的に向上させる。こうして製造された装置の接続および実装はこの技術分野に精通した者には周知である。

20

30

【0062】

誘電体310、315を薄膜として適用することを可能にするのにイオン化プロセスを用いてもよい。イオン化ガスは蒸気(微粒化)材料中に供給してもよい。得られる材料は上述したように電氣的または磁氣的に強化され、除去可能なキャリア膜まで誘導される。キャリア膜はイオン化誘電体の電荷とは反対に荷電された導電性表面を有する。この表面はよって誘電体材料310、315を引きつけ、その上に誘電体が凝縮し得る滑らかで均一な表面をもたす。誘電体310、315は電場および/または磁場の存在下で導電性表面上に凝縮させる。誘電体310、315はこうして形成された後、キャパシタの層として適用してもよく、キャリア膜は除去してもよい。

40

【0063】

別の実施形態では、誘電体コーティング310、315はイオン化プロセスにより薄膜として適用される。この実施形態では、イオン化ガスは蒸気(または微粒化)材料中に供給される。得られる材料は荷電され、キャリア膜まで誘導される。キャリア膜はイオン化誘電体の電荷とは反対に荷電された導電性表面を有する。この表面はよって誘電体材料を引きつけ、誘電体が凝縮するための滑らかで均一な表面をもたす。この場合誘電体は電

50

場の存在下で導電性表面上に凝縮させる。また、膜表面は凝縮または液体拡散段階中に流動電流または永久磁石によりもたらされる磁場に浸漬させる。誘電体 310、315 はこうして形成された後、キャパシタの層として適用してもよく、キャリア膜は除去してもよい。

#### 【0064】

また別の実施形態では、各誘電体層 310、315 はイオン化プロセスにより薄膜として適用される。この実施形態ではコーティングは組成を勾配させて連続的に適用され、図 5 に概念的に示されるように、まず低誘電率材料が適用された後、組成をより高誘電率の材料に変更したものが続けて堆積される。誘電体層 410 の組成は、特定の厚さに達した後、異なる層の組み込みまたは液相もしくは気相中での堆積の無段階勾配法、例えば CVD により一定の割合で低下する誘電率を有してもよい。この誘電体層 410 は不均質であり、誘電率は誘電体 - 電極界面 400 - 410、405 - 410 では誘電体 410 の中心より低いという誘電率勾配を有する。誘電体 410 は電極 400、405 間に配置される。

10

#### 【0065】

これらの静電キャパシタ製造方法は従来技術の方法とは異なり、構造的および機能的に異なるキャパシタを製造する。

#### 【0066】

本発明の原理は膜キャパシタに適用してもよい。従来の膜キャパシタは、ポリマー膜の単一層を有し、最適な誘電正接および最適な電力送達能力を示す。膜キャパシタのエネルギー密度の制約はそれらの用途を低減する。上述した方法では、膜キャパシタにおけるエネルギー密度の制限を実質的に取り除くことができる。

20

#### 【0067】

電極 300、305 に隣接する絶縁性ポリマー層 310、315 は任意である。特定の場合では、両電極を通常用いられるものより薄いコーティングでコーティングすることが最適である。これは細孔がリーク電流をもたらし可能性を低減する。また、誘電体の性質にとってはバルク誘電体内で絶縁性層を適用することが有利であり得る。これは処理中に層を曲げる際、電極と接触した高誘電率材料のより柔軟な性質のため、より良好な結合およびより低い応力をもたらす。

#### 【0068】

SHE D 誘電体を形成するポリマーを選択する際、とくに優れた選択肢は、図 3 に関して上述した方法を用いてブラレンとして形成され得る、パリレン（ポリ - p - キシリレン）ポリマー群からのポリマーである。ブラレンポリマーは 1) 細孔の数およびサイズの低下、2) 低コスト、3) 自己修復性により欠損がないこと、4) 使いやすさおよび低コストの用途、ならびに 5) 化学および形態構造を個別に変更する能力を含むいくつかの利点をもたらす。非常にコスト効果的な選択肢として、ブラレンは本発明の原理に従ったキャパシタに好適なポリマーである。しかしながら、細孔のないコーティングを形成する他の方法が知られ、本明細書に記載される方法で用いることができる。よって、本発明はブラレン群のポリマーおよび関連誘導体構造に限定されない。

30

#### 【0069】

前記説明からわかるように、本方法は誘電体形成部位で 500 より高い高温法を回避する。これは有機ポリマーのようなより低温のポリマーの使用を可能にする。また、高誘電率誘電体はキャパシタ誘電体としては通常適さない他の高誘電体材料と組み合わせて用いてもよい。

40

#### 【0070】

本発明の原理に従ったキャパシタはリーク電流を制御する。汚染物質を含むコーティング材料はコーティングおよび絶縁する。これはより欠陥が少なく、より良好な製造収率を有する装置の製造を可能にする。ほとんどの高誘電率誘電体は低導電性を示す（およびよって高リーク電流を生成する）のに十分なほど純粋にすることが困難であるため、電極上で直接生成される有機ポリマーの使用は静電キャパシタにおいて一般的に見られる従来の

50

ポリマーおよび誘電体より優れている。

【0071】

電場の存在下での向上した誘電体材料の形成は得られる誘電体の混合マトリックス中にある静電荷および双極子の配向の結果であると考えられる。電場はより高いエネルギーで主としてエントロピー的により整った配置においてポリマーまたは固体マトリックスを配列させる。これ自体は誘電率を増加させないが、誘電体の極性の低い部分を電場の存在下で電場の非存在下よりもエネルギー的に好ましい固体マトリックス内の異なる配置とみなすことを可能にする。固体誘電体における配列効果の非存在下では、電場の非存在下での総エネルギーに対する電場によって起こるコンフォメーション変化における総エネルギー差はより小さい。この配置を本明細書では「電場配列固体マトリックス」と呼び、これは誘電率をかなり増大させる。電場配列固体マトリックスを有するポリマーは増大した誘電率を示す。

10

【0072】

ポリマーの凝固プロセスまたは他の凝固プロセス中の固体誘電体の磁場効果に対する感受性がほとんど効果を示さなかったとしても理解可能ではあるが、これは真ではない。いずれの化学反応プロセス中にもある程度のラジカル性がある。誘導されたフリー電子ラジカルは、特定の遷移状態および/またはラジカル中間体種の間の磁場とのその相互作用ならびに得られるポリマーまたは他の化学種全体の誘電率に対する変化の誘導により、化学反応中の凝固プロセスの経路を変更すると考えられる。高誘電率材料の形成方法の場合、これはエネルギー貯蔵装置全体の性能に深く影響を及ぼすことが見出された。このタイプの物質は磁場により誘導される「ラジカル中間体種」を有すると表され、これは誘電率を増大させる。磁場誘導ラジカル中間体種を有するポリマーは増大した誘電率を示す。

20

【0073】

本明細書に記載される方法は、ほぼすべての有機化合物が耐えることができない標準的な高温製造方法に頼ることなく高誘電率キャパシタを製造する独自の方法を提供する。この新規方法はこれらのキャパシタを製造することができる材料を大きく拡張し、多くの有機ポリマーが示すことができるリーク電流の低減によりキャパシタの性能を向上させる。また、これらの材料は向上した誘電特性を有する大面積の膜を形成するように製造してもよい。

【0074】

本発明の原理に従ったS H E Dキャパシタ製造の1つの方法は、キャリア膜としてPET膜（例えば0.5～6インチ幅）を用い、上記のように層をロール・ツー・ロール装置上に堆積させるものである。誘電体材料の堆積方法は膜堆積の技術に精通した者には知られている。一般的には誘電体の10ミクロン厚コーティングを気相蒸着により堆積してもよく、電極は厚さ0.5ミクロンであってもよい。この製造分野の技術者に知られるように、このコーティング膜は筒状に丸め、端部接続部を取り付けることができる。

30

【0075】

本発明の例となる実施形態について記載したが、その変更および変形が可能であり、そのすべては本発明の真の精神および範囲内に含まれることは明らかなはずである。上記説明について、操作のさまざまな順序、形態、内容、機能および方法を含む、本発明の要素およびステップの最適な関係は当業者にとって十分に明白であると考えられ、図面中に例示したものおよび本明細書中に記載したものに対するすべての同等の関係は本発明に含まれることを意図すると認識されるべきである。上記説明および図面は本発明から逸脱することなく行うことができる例示的な変更であり、その範囲は下記の特許請求の範囲によってのみ限定されるものである。したがって、前記は本発明の原理の単なる例示であるとみなされる。さらに、当業者は多数の変更および変形を容易に行うため、本発明を図示および記載した正確な構成および操作に限定することは望ましくなく、したがって、すべての適切な変更および同等物は特許請求される本発明の範囲内に含まれることを意図する。

40

【図 1】

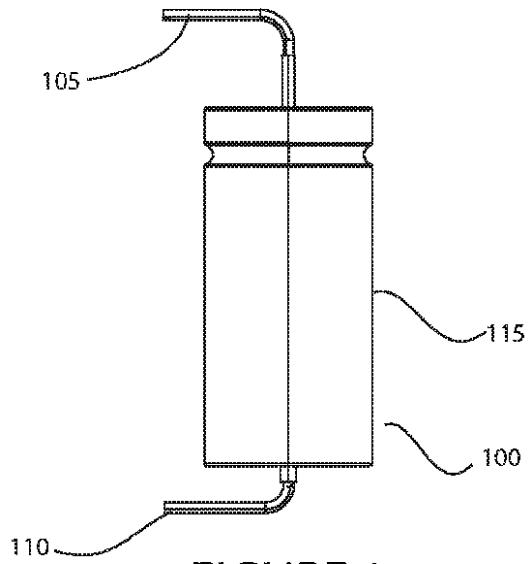


FIGURE 1

【図 2】

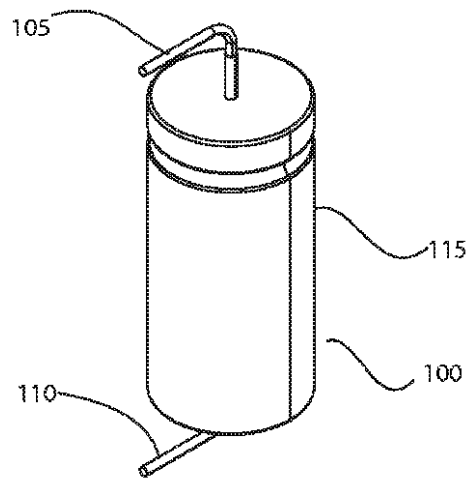
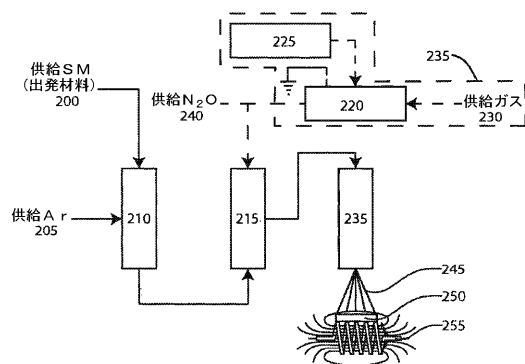


FIGURE 2

【図 3】



【図 4】

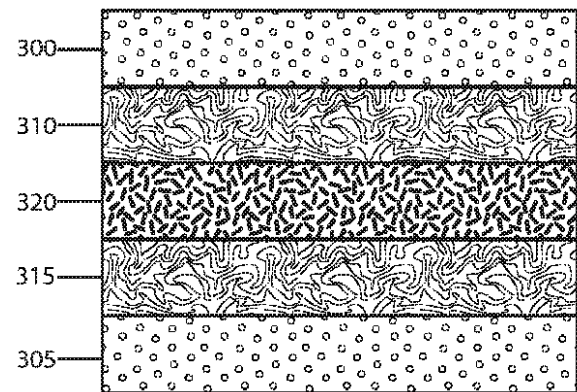


FIGURE 4

【図 5】

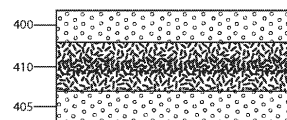


FIGURE 5



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/072337
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - H01G 4/08 (2013.01) USPC - 361/323 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - B32B 5/16, 37/00, 38/04; H01G 4/08 (2013.01) USPC - 156/275.5; 361/323; 428/327 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched CPC - B29C 2035/0827; C08J 5/18; H01G 4/18 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) MicroPatent, Orbit.com, Google Patents, Google Scholar		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X — Y	US 2010/0302707 A1 (TAN et al) 02 December 2010 (02.12.2010) entire document	1-8,14-16,19 — 9-13,17-18, 20
Y	US 2012/0241085 A1 (CARVER) 27 September 2012 (27.09.2012) entire document	9-13,17-18, 20
A	US 2010/0002362 A1 (CLELLAND et al) 07 January 2010 (07.01.2010) entire document	1-20
A	EP 2,264,727 A2 (SAKAI et al) 22 December 2010 (22.12.2010) entire document	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 22 February 2013		Date of mailing of the international search report <b>05 MAR 2013</b>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Blaine R. Copenheaver PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 デイビッド カーバー

アメリカ合衆国 ルイジアナ州 7 0 8 2 0 バトン ルージュ ジーエスアールアイ アベニュー  
ー 8 0 0 0

(72)発明者 ロバート カーバー

アメリカ合衆国 ルイジアナ州 7 0 8 0 9 バトン ルージュ コマース サークル 6 9 2 9  
ナンバー 2 2 0 1

(72)発明者 シーン レイノルズ

アメリカ合衆国 ルイジアナ州 7 0 8 0 9 バトン ルージュ コマース サークル 6 9 2 9  
ナンバー 5 3 0 9

Fターム(参考) 5E082 AB01 FF13 FF15 FG06 FG34