(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2004-528677

(P2004-528677A)

(43)公表日　平成16年9月16日(2004.9.16)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
H05B 3/10	H05B	3/10	Z	3K034
B22C 9/06	H05B	3/10	A	3K058
B22D 17/22	H05B	3/10	C	3K092
B29C 45/73	B22C	9/06	B	3L113
C23C 4/06	B22D	17/22	D	4E093

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 63 頁）　最終頁に続く

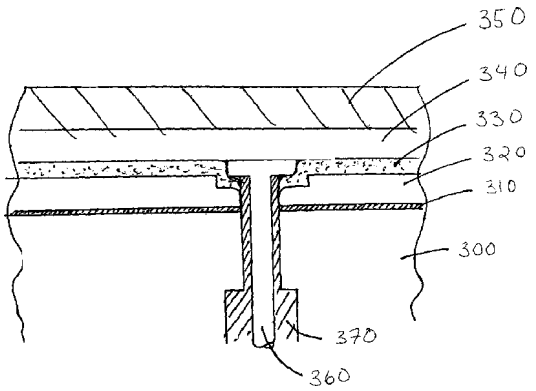
(21)出願番号　特願2002-560168(P2002-560168)
(86)(22)出願日　平成13年11月28日(2001.11.28)
(85)翻訳文提出日　平成15年5月28日(2003.5.28)
(86)国際出願番号　PCT/US2001/044594
(87)国際公開番号　WO2002/059936
(87)国際公開日　平成14年8月1日(2002.8.1)
(31)優先権主張番号　60/253,969
(32)優先日　平成12年11月29日(2000.11.29)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　503192826
サーモセラミックス　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　マサチューセッツ州　01464－1476　サーリー　ピー．オー．ボックス　1476
(74)代理人　100083806
弁理士　三好　秀和
(74)代理人　100068342
弁理士　三好　保男
(72)発明者　アボット、　リチャード　シー．
アメリカ合衆国　ニューハンプシャー州　03070　ニュー　ボストン　リッジビュー　レーン　79

最終頁に続く

(54)【発明の名称】抵抗加熱器及びその使用法

(57)【要約】
本発明は、金属性抵抗加熱器及びその使用法を特徴とする。該抵抗加熱器は、導電性の（すなわち低い抵抗率を有する）金属成分と、電気絶縁性の（すなわち高い抵抗率を有する）金属成分の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体とを含む。抵抗率は、金属成分及び誘導体の堆積中の酸化物、窒化物、炭化物、及び硼化物形成の量を制御することによって部分的に制御される。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
電源に結合された抵抗層を備えた抵抗加熱体であって、前記抵抗層は金属成分及び前記金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含み、前記抵抗層は０．０００１～１．０Ωｃｍの抵抗率を有し、前記電源から前記抵抗層に電流を印加すると結果的に前記抵抗層によって熱が発生するように構成された抵抗加熱体。
【請求項２】
前記酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体が、０．０００１～１．０Ωｃｍの前記抵抗層の抵抗率を結果的に生じる量だけ前記抵抗層に存在し、前記電源から前記抵抗層に電流を印加すると結果的に前記抵抗層によって熱が発生するように構成された、請求項１に記載の抵抗加熱体。
【請求項３】
前記抵抗加熱体がサブストレート上に堆積される、請求項１に記載の抵抗加熱体。
【請求項４】
ａ）サブストレートと、金属成分原料と、酸素、窒素、炭素、及び硼素の１つまたは複数を含むガスとを用意するステップと、
ｂ）前記原料を溶融して溶融滴の流れを生成するステップと、
ｃ）前記溶融滴を前記ガスと反応させて、前記金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、または硼化物誘導体を生成するステップであって、前記金属成分の一部分が前記ガスと反応して前記金属成分の前記酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を生成し、前記金属成分の一部分は反応せずに残るようにしたステップと、
ｄ）前記未反応金属成分及び前記金属成分の前記酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を前記サブストレート上に堆積して抵抗層を生成するステップと、
ｅ）ステップ（ｄ）の前記抵抗層を電源に接続して抵抗加熱体を生成するステップと
を含む方法によって生成される、サブストレート上の抵抗加熱体。
【請求項５】
前記溶融滴が５～１５０μｍの平均直径を有する、請求項４に記載の抵抗加熱体。
【請求項６】
前記抵抗層が０．０００１～１．０Ωｃｍの抵抗率を有する、請求項４に記載の抵抗加熱体。
【請求項７】
前記サブストレートと前記抵抗層との間に電気絶縁層をさらに含む、請求項１または４に記載の抵抗加熱体。
【請求項８】
前記絶縁層が酸化アルミニウムまたは酸化シリコンを含む、請求項７に記載の抵抗加熱体。
【請求項９】
前記絶縁層と前記サブストレートとの間に接着層をさらに含む、請求項７に記載の抵抗加熱体。
【請求項１０】
前記接着層がニッケルクロム合金またはニッケルクロムアルミニウムイットリウム合金を含む、請求項９に記載の抵抗加熱体。
【請求項１１】
前記抵抗層と前記サブストレートとの間の熱反射層をさらに含む、請求項１または４に記載の抵抗加熱体。
【請求項１２】
前記熱反射層が酸化ジルコニウムを含む、請求項１１に記載の抵抗加熱体。
【請求項１３】
前記抵抗層の上にセラミック層をさらに含む、請求項１または４に記載の抵抗加熱体。
【請求項１４】

前記セラミック層が酸化アルミニウムを含む、請求項１３に記載の抵抗加熱体。
【請求項１５】
前記セラミック層がナノフェーズ酸化アルミニウムにより封止される、請求項１４に記載の抵抗加熱体。
【請求項１６】
前記抵抗層の上に金属層をさらに含む、請求項１または４に記載の抵抗加熱体。
【請求項１７】
前記金属層がモリブデンまたはタングステンを含む、請求項１６に記載の抵抗加熱体。
【請求項１８】
前記サブストレートが射出成形金型、ローラ、または半導体ウェハ処理用のプラテンである、請求項１または４に記載の抵抗加熱体。
【請求項１９】
前記金属成分がチタン（Ｔｉ）、シリコン（Ｓｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、またはそれらの合金である、請求項１または４に記載の抵抗加熱体。
【請求項２０】
サブストレート上に抵抗加熱体を作成する方法であって、
ａ）サブストレートと、金属成分原料と、酸素、窒素、炭素、及び硼素の１つまたは複数を含むガスとを用意するステップと、
ｂ）前記原料を溶融して溶融滴の流れを生成するステップと、
ｃ）前記溶融滴を前記ガスと反応させて、前記金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を生成するステップであって、前記金属成分の一部分が前記ガスと反応して前記金属成分の前記酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を生成し、前記金属成分の一部分は反応せずに残るようにしたステップと、
ｄ）前記未反応金属成分及び前記金属成分の前記酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を前記サブストレート上に堆積して抵抗層を生成するステップと、
ｅ）ステップ（ｄ）の前記抵抗層を電源に接続して抵抗加熱体を生成するステップと
を含む方法。
【請求項２１】
ステップ（ｄ）の前記抵抗層が０．０００１～１．０Ωｃｍの抵抗率を持つように、前記溶融ステップ（ｂ）及び前記反応ステップ（ｃ）が調整される、請求項２０に記載の方法。
【請求項２２】
ステップ（ｂ）の前記溶融滴が５～１５０μｍの平均直径を有する、請求項２０に記載の方法。
【請求項２３】
ステップ（ｄ）の前記抵抗層が０．０００１～１．０Ωｃｍの抵抗率を有する、請求項２０に記載の方法。
【請求項２４】
前記サブストレートが電気絶縁層を含む、請求項２０に記載の方法。
【請求項２５】
前記サブストレートが接着層を含む、請求項２０に記載の方法。
【請求項２６】
前記サブストレートが熱反射層を含む、請求項２０に記載の方法。
【請求項２７】
（ｆ）前記抵抗層の上にセラミック層を塗布するステップをさらに含み、ステップ（ｆ）がステップ（ｅ）の前、途中、または後に実行される、請求項２０に記載の方法。
【請求項２８】
（ｇ）前記セラミック層の上に金属層を塗布するステップをさらに含み、ステップ（ｇ）がステップ（ｅ）の前、途中、または後に実行される、請求項２７に記載の方法。

【請求項２９】
前記サブストレートが射出成形金型、ローラ、または半導体ウェハ処理用のプラテンである、請求項２０に記載の方法。
【請求項３０】
前記金属成分がチタン（Ｔｉ）、シリコン（Ｓｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、またはそれらの合金である、請求項２０に記載の方法。
【請求項３１】
金型キャビティ表面と、抵抗層を含むコーティングとを備えた射出成形金型であって、前記コーティングは前記表面の少なくとも一部分に堆積され、前記抵抗層は金属成分及び前記金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含み、前記抵抗層は０．００１～１．０Ωｃｍの抵抗率を有し、電源から前記抵抗層に電流を印加すると結果的に前記抵抗層によって熱が発生するように構成された射出成形金型。
【請求項３２】
前記金属成分の前記酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体が、０．０００１～１．０Ωｃｍの前記抵抗層の抵抗率を結果的に生じる量だけ前記抵抗層に存在し、前記抵抗層が電源に結合され、前記電源から前記抵抗層に電流を印加すると結果的に前記抵抗層によって熱が発生する、請求項３１に記載の射出成形金型。
【請求項３３】
前記コーティングが前記キャビティ表面と前記抵抗層との間に電気絶縁層をさらに含む、請求項３１に記載の射出成形金型。
【請求項３４】
前記コーティングが前記キャビティ表面と前記絶縁層との間に接着層をさらに含む、請求項３３に記載の射出成形金型。
【請求項３５】
前記コーティングが前記抵抗層と前記サブストレートとの間に熱反射層をさらに含む、請求項３１に記載の射出成形金型。
【請求項３６】
前記コーティングが前記抵抗層の上にセラミック層をさらに含む、請求項３１に記載の射出成形金型。
【請求項３７】
前記コーティングが前記抵抗層の上に金属層をさらに含む、請求項３１に記載の射出成形金型。
【請求項３８】
ランナをさらに含み、前記コーティングが前記ランナの表面の少なくとも一部分に堆積される、請求項３１に記載の射出成形金型。
【請求項３９】
ａ）キャビティ表面と、電源に結合された抵抗加熱体を含むコーティングとを備えた射出成形金型であって、前記コーティングは前記キャビティ表面の少なくとも一部分に堆積され、前記抵抗加熱体は金属成分及び前記金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含み、前記抵抗加熱体は０．０００１～１．０Ωｃｍの抵抗率を有し、前記電源から前記抵抗層に電流を印加すると結果的に前記抵抗層によって熱が発生するように構成された射出成形金型を用意するステップと、
ｂ）前記抵抗加熱体を加熱するステップと、
ｃ）熱可塑性樹脂または金属メルトを前記金型内に射出するステップであって、前記加熱された抵抗加熱体が前記メルトの固化を調整するようにしたステップと、
ｄ）前記金型内の前記メルトを冷却して前記成形品を形成するステップと
を含む、成形品を作成する方法。
【請求項４０】
前記抵抗加熱体が、

ａ）金属成分原料と、酸素、窒素、炭素、及び硼素の１つまたは複数を含むガスとを用意するステップと、
ｂ）前記原料を溶融して溶融滴の流れを生成するステップと、
ｃ）前記溶融滴を前記ガスと反応させて、前記金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、または硼化物誘導体を生成するステップであって、前記金属成分の一部分が前記ガスと反応して前記金属成分の前記酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を生成し、前記金属成分の一部分は反応せずに残るようにしたステップと、
ｄ）前記金属成分及び前記金属成分の前記酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を堆積して抵抗層を生成するステップと、
ｅ）ステップ（ｄ）の前記抵抗層を電源に接続して抵抗加熱体を生成するステップと
を含む方法によって生成される、請求項３９に記載の方法。
【請求項４１】
前記射出成形金型がランナをさらに含み、前記コーティングが前記ランナの表面の少なくとも一部分に堆積される、請求項３９に記載の方法。
【請求項４２】
前記コーティングが前記キャビティ表面と前記抵抗加熱体との間に電気絶縁層をさらに含む、請求項３９に記載の方法。
【請求項４３】
前記コーティングが前記キャビティ表面と前記絶縁層との間に接着層をさらに含む、請求項４２に記載の方法。
【請求項４４】
前記コーティングが前記抵抗加熱体と前記キャビティ表面との間に熱反射層をさらに含む、請求項３９に記載の方法。
【請求項４５】
前記コーティングが前記抵抗層の上にセラミック層をさらに含む、請求項３９に記載の方法。
【請求項４６】
前記コーティングが前記抵抗層の上に金属層をさらに含む、請求項３９に記載の方法。
【請求項４７】
外部表面と、中空芯を包囲する内部表面と、電源に結合された抵抗層を含む抵抗加熱体とを備えた筒形ローラであって、前記抵抗層は金属成分及び前記金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含み、前記抵抗層は０．０００１～１．０Ωｃｍの抵抗率を有し、前記電源から前記抵抗層に電流を印加すると結果的に前記抵抗層によって熱が発生し、前記抵抗加熱体が前記外部表面または前記内部表面に堆積されて成る筒形ローラ。
【請求項４８】
ａ）約５％を超える水分を含む紙と、１つまたは複数の筒形ローラであって、前記筒形ローラは各々、外側表面と、中空芯を包囲する内部表面と、電源に結合された抵抗層を含む抵抗加熱体とを各々が備え、前記抵抗層は金属成分及び前記金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含み、前記抵抗層は０．０００１～１．０Ωｃｍの抵抗率を有し、前記電源から前記抵抗層に電流を印加すると結果的に前記抵抗層によって熱が発生し、前記抵抗加熱体が前記外部表面または前記内部表面に堆積されて成る筒形ローラとを用意するステップと、
ｂ）前記ローラを前記抵抗加熱体により加熱するステップと、
ｃ）前記紙を約５％未満の水分まで乾燥させるのに適した時間だけ前記紙を前記ローラに接触させるステップと
を含む、製造中に紙を乾燥する方法。
【請求項４９】
ａ）反応チャンバを画定し、プラテンを含むエンクロージャと、
ｂ）前記反応チャンバ内に装着された支持構造であって、前記チャンバ内で処理される半

導体ウェハを装着する前記支持構造と、
ｃ）電源に結合された抵抗層を含む抵抗加熱体であって、前記抵抗層は金属成分及び前記金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含み、前記抵抗層は０．０００１～１．０Ωｃｍの抵抗率を有し、前記電源から前記抵抗層に電流を印加すると結果的に前記抵抗層によって熱が発生し、前記加熱体が前記プラテン上に堆積されるように構成された抵抗加熱体と
を備えた、半導体ウェハ処理システム。
【請求項５０】
ａ）半導体ウェハと、
ｉ）反応チャンバを画定し、プラテンを含むエンクロージャと、
ｉｉ）前記反応チャンバ内に装着された支持構造であって、前記チャンバ内で処理される半導体ウェハを装着する前記支持構造と、
ｉｉｉ）電源に結合された抵抗層を含む抵抗加熱体であって、前記抵抗層は金属成分及び前記金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含み、前記抵抗層は０．０００１～１．０Ωｃｍの抵抗率を有し、前記電源から前記抵抗層に電流を印加すると結果的に前記抵抗層によって熱が発生し、前記加熱体が前記プラテン上に堆積されるように構成された抵抗加熱体と
を備えた半導体ウェハ処理システムとを用意するステップと、
ｂ）前記ウェハを前記抵抗加熱体により加熱するステップと
を含む、半導体ウェハを加熱するための方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（発明の背景）
本発明は抵抗加熱器の分野に関する。
【０００２】
溶射
溶射は、金属またはセラミックのコーティングを堆積するための汎用性技術である。それは、原料として粉末を使用するシステム（例えばアークプラズマ、フレーム溶射、及び高速オキシ燃料（ＨＶＯＦ）システム）、及び原料としてワイヤを使用するシステム（例えばアークワイヤ、ＨＶＯＦワイヤ、及びフレーム溶射システム）を含む。
【０００３】
アークプラズマ溶射は、様々なサブストレートに材料を堆積するための方法である。ＤＣ電気アークは、塗料の噴射と同様の仕方で溶融粉末素材を噴射するために使用されるイオン化ガス（プラズマ）を生成する。
【０００４】
アークワイヤ溶射システムは、２本のワイヤの先端（例えば亜鉛、銅、アルミニウム、または他の金属）を溶融し、結果的に得られる溶融滴をキャリヤガス（例えば圧縮空気）によって被覆対象表面に移送することによって機能する。ワイヤ原料は、２本のワイヤ間の電位差によって発生する電気アークによって溶融される。
【０００５】
フレーム溶射では、ワイヤまたは粉末原料は、通常は酸素と別のガス（例えばアセチレン）の混合気の点火を通して生じる燃焼火炎によって溶融される。
【０００６】
ＨＶＯＦは、小さいチャンバ内で点火される燃焼ガス（例えばプロパン及び酸素）を使用する。チャンバ内の高い燃焼温度はガス圧の同時上昇を引き起こし、それが次にチャンバのオリフィスからの非常に高速のガスの流出を発生させる。この高温高速のガスは、原料（例えばワイヤ、粉末、またはそれらの組合せ）を溶融させるため、及び溶融滴を３３０～１０００ｍ／秒の範囲の速度でサブストレートの表面に移送するための両方に使用される。圧縮ガス（例えば圧縮空気）は、溶滴をさらに加速し、かつＨＶＯＦ装置を冷却する

ために使用される。

【０００７】

溶射コーティングは独特の微細構造を有する。堆積プロセス中に、各粒子は他の粒子とは独立してガス流に入り、溶融し、冷却して固体形態になる。溶融粒子が被覆対象のサブストレートに衝突するとき、それらは偏平円形小板として衝突（「スプラット（splat）」）し、高い冷却速度で凍結する。プラズマガン装置にサブストレート上を繰返し通過させて、所望の厚さのコーティングに達するまで１層ずつ積み上げることによって、サブストレート上にコーティングが蓄積される。粒子はスプラットとして固化するので、結果的に得られる微細構造は、サブストレートの面上にランダムに積み重ねられた円形小板に似た結晶粒子の非常に薄いラメラである。

【０００８】

抵抗加熱器

溶射技術は加熱器用のコーティングを堆積するために使用されてきた。抵抗加熱器は、電子が加熱器材料の原子と衝突することによって熱を発生する。熱が生成される率がパワーであり、それは流れる電流の量及び材料によってもたらされる電流の流れに対する抵抗に依存する。加熱器の抵抗は、「抵抗率」と呼ばれる材料特性ならびに電流の経路の長さ及び電流が通過する断面積を記述する幾何学的要素に依存する。

【０００９】

従来、抵抗性コーティングは溶射を用いて堆積されてきた。１つのそのような例では、ニッケル８０％－クロム２０％などの金属合金が堆積され、加熱器として使用される。別の例では、堆積の前に、粉末形態の金属合金が酸化アルミニウムなどの電気絶縁体の粉末と混合される。配合材料は次いで溶射を用いて堆積され、抵抗材料のコーティングを形成する。しかし、ニッケル－クロムを抵抗加熱器として堆積するときに、層のバルク抵抗率は依然としてむしろ低く、それは、充分に高い抵抗を達成するために長い経路長が要求されるので、素子を形成することをより困難にする。酸化物－金属配合物が堆積される場合、抵抗層の組成に大きい不連続性が存在することが頻繁にあり、それはサブストレート全体の粉末分布にむらを生じる。

【００１０】

熱可塑性材料の成形

多くのプラスチック及び金属部品は、鋼に切削された複雑なキャビティに溶融金属またはポリマーメルトを射出することによって、例えばアルミニウムの自動車トランスミッションのハウジングまたはポリカーボネートのコンピュータケースに製造される。射出成形機は加熱チャンバ内で熱可塑性粉末を溶融し、それを型内に押し出し、そこでそれは硬化する。該作業は精確に制御された温度及び間隔で行われる。射出成形プロセスでは、ポリカーボネートなどの材料が型のキャビティ空間内に流れるときに、それを溶融状態に維持することが重要である。加えて、樹脂の流動の剪断応力プロファイルを監視かつ管理して、キャビティ空間の適切な充填を確実にしなければならない。溶融樹脂が冷間金型に遭遇したときに固化するのが早すぎると、それは狭隘なキャビティに浸透せず、２つの流れが交差する場所で弱いニットライン（knit line）を形成する。したがって、射出成形プロセスでは熱管理及び流動制御の改善に多くの努力が向けられてきた。

【００１１】

（発明の要約）

本発明は、金属抵抗加熱器及びその使用法を特徴とする。抵抗加熱器は、導電性の（すなわち低い抵抗率を有する）金属成分、及び電気的絶縁性の（すなわち高い抵抗率を有する）金属成分の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含む。抵抗率は、金属成分及び誘導体の堆積中に酸化物、窒化物、炭化物、及び硼化物形成の量を制御することによって、部分的に制御される。抵抗加熱器は多くの工業及び商業用途を有する（すなわち成形熱可塑性部品、紙、及び半導体ウェハの生産）。

したがって第１態様では、本発明は、電源に結合された抵抗層を含む抵抗加熱器を特徴とする。抵抗層は金属成分及び金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、及び

／または硼化物誘導体を含む。抵抗層の抵抗率は、抵抗層に存在する酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物の量から結果的に得られる。抵抗加熱器は、金型キャビティ表面などサブストレート上に配置することが望ましい。
一実施形態では、抵抗層は、金属成分の窒化物、酸化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体の外側領域及び金属成分の内側領域を有する複数の偏平円板または小板に似た微細構造を有する。
【００１２】
第２の関連態様では、本発明は、サブストレート上の抵抗加熱器であって、サブストレート、金属成分材料、ならびに酸素、窒素、炭素、及び／または硼素をはじめとするガスを用意するステップと、原料を溶融させて溶融滴の流れを生成するステップと、溶融滴をガスと反応させて金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、または硼化物誘導体を生成するステップであって、金属成分の一部分はガスと反応して金属成分の酸化物、窒化物、炭化物、または硼化物誘導体を生成し、金属成分の一部分は反応せずに残るようにしたステップと、非反応金属成分ならびに金属成分の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体をサブストレート上に堆積して抵抗層を生成するステップと、抵抗層を電源に接続するステップとを含む方法によって作成される抵抗加熱器を特徴とする。
【００１３】
第２態様の加熱器の一実施形態では、溶融ステップ及び反応ステップは、抵抗層が０．０００１～１．０Ωｃｍ（例えば０．０００１～０．００１Ωｃｍ、０．００１～０．０１Ωｃｍ、０．０１～０．１Ωｃｍ、または０．１～１．０Ωｃｍ）の抵抗率を持つように調整される。別の実施形態では、溶融滴が５～１５０μｍ、１０～１００μｍ、または２０～８０μｍの平均直径を有する。別の望ましい実施形態では、該方法は、抵抗層の表面にセラミックまたは金属層を、サブストレートと抵抗層との間に電気絶縁層を、及び／またはサブストレートと絶縁層との間に接着層を塗布する追加ステップを含む。
【００１４】
第３態様では、本発明は、サブストレート上に抵抗加熱器を生成する方法を特徴とする。該方法は、サブストレート、金属成分材料、ならびに酸素、窒素、炭素、及び／または硼素をはじめとするガスを用意するステップと、原料を溶融させて溶融滴の流れを生成するステップと、溶融滴をガスと反応させて金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、または硼化物誘導体を生成するステップであって、金属成分の一部分はガスと反応して金属成分の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を生成し、金属成分の一部分は反応せずに残るようにしたステップと、非反応金属成分ならびに金属成分の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体をサブストレート上に堆積して抵抗層を生成するステップと、抵抗層を電源に接続するステップとを含む。
第１、第２、及び第３態様のいずれかの特定の実施形態では、サブストレートは射出成形金型、ローラ、または半導体ウェハ処理用のプラテンである。
【００１５】
さらに別の態様では、本発明は、（ｉ）金型キャビティ表面及び（ｉｉ）コーティングを含む射出成形金型であって、該コーティングは抵抗加熱体を含み、次に該抵抗加熱体は電源に結合された抵抗層を含み、該コーティングがキャビティ表面の少なくとも一部分に存在するように構成された射出成形金型を特徴とする。抵抗層は金属成分及び金属成分の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含む。一実施形態では、抵抗層の抵抗率は、抵抗層に存在する酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物の量による。望ましくは、金型はランナを含み、コーティングはランナの表面の少なくとも一部分に堆積される。
さらに別の態様では、本発明は、成形品を製造する方法を特徴とする。この方法は、上述した射出成形金型を用意するステップと、熱可塑性メルトを金型に射出するステップと、金型内のメルトを冷却して成形品を形成するステップとを含む。加熱された抵抗加熱体は、メルトの固化及び冷却を調整する。一実施形態で、抵抗加熱体は上述の方法によって生成される。

【００１６】
別の態様では、本発明は、外部表面、中空芯を包囲する内部表面、及び電源に結合された抵抗層を含む抵抗加熱体を含む筒形ローラを特徴とする。抵抗層は金属成分及び金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含み、筒形ローラの外部表面及び／または内部表面に配置される。さらに別の態様では、本発明は、製造中に紙を乾燥する方法を特徴とする。この方法は約５％を超える水分を含む紙及び１つまたは複数の上述した筒形ローラを用意するステップと、抵抗加熱体によりローラを加熱するステップと、約５％未満の水分になるまで紙を乾燥させるのに適した時間だけ紙をローラに接触させるステップとを含む。

【００１７】
別の態様では、本発明は、反応チャンバを画定するエンクロージャと、反応チャンバ内に装着された支持構造であって、チャンバ内で処理される半導体ウェハを装着する支持構造と、電源に結合された抵抗層であって金属成分及び金属成分の１つまたは複数の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含む抵抗層を含む抵抗加熱体とを含む半導体ウェハ処理システムを特徴とする。一実施形態では、加熱体は、ウェハの片面（一般的に研磨されている）が加熱体に隣接または接触して配置することができるように、チャンバの頂部に配置される。一実施形態では、加熱体は、ウェハの片面（一般的に研磨されていない）が加熱体に隣接または接触して配置することができるように、チャンバの底部に配置される。さらに別の実施形態では、加熱体はチャンバの頂部及び底部に配置される。

【００１８】
さらに別の態様では、本発明は、半導体ウェハ及び上述した半導体ウェハ処理システムを用意するステップと、ウェハを抵抗加熱体で加熱するステップとを含む、半導体ウェハを加熱する方法を特徴とする。

【００１９】
上記のいずれかの態様の様々な実施形態において、抵抗層は０．０００１～１．０Ωｃｍ（例えば０．０００１～０．００１Ωｃｍ、０．００１～０．０１Ωｃｍ、０．０１～０．１Ωｃｍ、または０．１～１．０Ωｃｍ）の抵抗率を持ち、電源から抵抗層に電流を印加すると、結果的に抵抗層による熱が発生する。好ましくは、抵抗層は、２００°Ｆ、３５０°Ｆ、４００°Ｆ、５００°Ｆ、１２００°Ｆまたは２２００°Ｆを超える持続温度を発生することができる。様々な他の実施形態で、抵抗加熱体は、サブストレートと抵抗層との間の電気絶縁層（例えば酸化アルミニウムまたは二酸化シリコンを含む層）、絶縁層とサブストレートとの間の接着層（例えばニッケルクロム合金またはニッケルクロムアルミニウムイットリウム合金を含むもの）、抵抗層とサブストレートとの間の熱反射層（例えば酸化ジルコニウムを含む層）、抵抗層の表面上のセラミック層（例えば酸化アルミニウムを含むもの）、及び／または抵抗層の表面上の金属層（例えばモリブデンまたはタングステンを含むもの）を含む。望ましくは、抵抗加熱体の金属成分はチタン（Ｔｉ）、シリコン（Ｓｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、またはそれらの合金もしくは組合せである。

【００２０】
本発明の特定の実施形態は、隣接する導電性構成要素から抵抗層を電気的に絶縁するために抵抗層加熱体の上または下に配置した絶縁層の使用を含む。加熱体からの熱を選択されたパターンで反射または放出させるために、追加層を追加することができる。構成要素間の改善された熱的整合をもたらして、異なる熱膨張率を有する異なる層の曲げまたは破断を防止するために、１つまたは複数の層を含めることもできる。層とサブストレートとの間の接着を改善する層も使用することができる。

【００２１】
「金属成分」が意味するものは、ガスとの反応によって酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物を形成することのできる金属、メタロイド、またはそれらの複合物である。「金属成分原料」が意味するものは、溶射で使用するのに適した物理的形態の金属成分である。例示的物理的形態は、ワイヤ、粉末、及びインゴットを含むが、それらに限定され

ない。
例示的金属成分は、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）などの遷移金属及び遷移金属合金、マグネシウム（Ｍｇ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）、及びアルミニウム（Ａｌ）などの高反応性金属、タングステン（Ｗ）、モリブデン（Ｍｏ）、及びタンタル（Ｔａ）などの高融点金属、アルミニウム／酸化アルミニウム及び炭化コバルト／炭化タングステンなどの複合金属、ならびにシリコン（Ｓｉ）などのメタロイドを含むが、これらに限定されない。
【００２２】
「サブストレート」が意味するものは、抵抗層がその上に堆積される任意の物体である。サブストレートは例えばベアセラミックとすることができ、あるいはそれは、その表面に１つまたは複数の層、例えば電気絶縁層を持つことができる。
「熱可塑性材料」が意味するものは、加熱されたときに軟化または溶融することができ、冷却されたときに再び硬化することのできる材料である。例示的熱可塑性材料としては金属及び熱可塑性有機ポリマがある。「熱可塑性メルト」とは、軟化または溶融した熱可塑性材料である。
「サイクル時間」が意味するものは、一サイクルにおける特定の時点と次のサイクルの同一時点との間の経過時間である。例えば、射出成形のサイクル時間は、熱可塑性メルトの金型への射出間の時間として測定される。
「ランナ」が意味するものは、熱可塑性メルトを金型の入り口からキャビティ内に移送するチャネルである。
他の特徴及び利点は、好ましい実施形態の説明、及び請求の範囲から明らかになるであろう。
【００２３】
（詳細な説明）
我々は、導電性の金属成分及び電気的に絶縁性の金属成分の酸化物、窒化物、炭化物、及び／または硼化物誘導体を含む金属抵抗層（及びそれを作成する方法）を発見した。我々はさらに、この抵抗層が電源に結合されたときに加熱体として機能することを発見した。
【００２４】
電圧が印加されたときに熱を発生する層を堆積するためには、該層は、所望のパワーレベルによって決定される抵抗を持たなければならない。抵抗Ｒは、次式から印加電圧Ｖ及び所望のパワーレベルＰから算出される。
$R = V^2 / P$
抵抗は、次式によって、加熱体コーティングの幾何学的形状すなわち電流経路長Ｌ及び電流が流れる断面積Ａ、ならびに材料の抵抗率ρにも関係付けられる。
$R = \rho L / A$
したがって、任意のパワーレベルが得られ任意の電圧で作動する任意の幾何学的形状の層を設計するためには、次式によって材料の抵抗率を決定する必要があるだけである。
$\rho = RA / L = V^2 A / PL$
本発明では、抵抗率は、金属成分及びその誘導体の堆積中に酸化物、窒化物、炭化物、及び硼化物形成の量を制御することによって、部分的に制御される。
抵抗率が制御変数であることは、加熱体設計者にとっての追加自由度を表わすので、有意義である。大抵の状況で、加熱体材料、例えばニクロムの抵抗率は固定値である。そのような場合、加熱体設計者は、所望のパワーが得られるように加熱体の幾何学的形状（Ｌ及びＡ）を構成しなければならない。例えば、ニクロム線を巻き付けることによって管を加熱したい場合、設計者は、電流を通さなければならない断面積Ａのために正しい直径のワイヤ、及び電流の総経路長Ｌのために巻線の間隔を選択しなければならない。
今から、抵抗層、コーティングの構成要素としてのその適用、及び抵抗加熱体としてのその用途について述べる。
【００２５】
金属成分ならびにその酸化物、窒化物、炭化物、及び硼化物

本発明の金属成分は、ガスと反応して炭化物、酸化物、窒化物、硼化物、またはそれらの組合せを形成することのできる任意の金属またはメタロイドを含む。例示的金属成分として、チタン（Ｔｉ）、バナジウム（Ｖ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）などの遷移金属及び遷移金属合金、マグネシウム（Ｍｇ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ハフニウム（Ｈｆ）、及びアルミニウム（Ａｌ）などの高反応性金属、タングステン（Ｗ）、モリブデン（Ｍｏ）、及びタンタル（Ｔａ）などの高融点金属、アルミニウム／酸化アルミニウム及び炭化コバルト／炭化タングステンなどの複合金属、ならびにシリコン（Ｓｉ）などのメタロイドを含むが、これらに限定されない。これらの金属成分は一般的に１～１００×10^{-8}Ωｍの範囲の抵抗率を有する。被覆プロセス（例えば溶射）中に、金属成分の原料（例えば粉末、ワイヤ、またはむくの棒）は溶融されて例えば溶滴を生成し、酸素、窒素、炭素、及び／または硼素を含むガスに暴露される。この暴露により溶融金属成分はガスと反応して、溶滴の表面の少なくとも一部分に酸化物、窒化物、炭化物、または硼化物誘導体、またはそれらの組合せを生成する。

【００２６】

反応金属成分の性質は、堆積物に使用されるガスの量及び性質に依存する。例えば、純粋酸素を使用すると、結果的に金属成分の酸化物が得られる。また、酸素、窒素、及び二酸化炭素の混合物は結果的に、酸化物、窒化物、及び炭化物の混合物を生じる。各々の厳密な割合は、金属成分の固有の性質及びガス中の酸素、窒素、及び炭素の割合に依存する。ここでの方法によって生成される層の抵抗率は５００～５０，０００×10^{-8}Ωｍの範囲である。

【００２７】

酸化物の例示的種は、TiO_2、ＴｉＯ、ZrO_2、V_2O_5、V_2O_3、V_2O_4、ＣｏＯ、Co_2O_3、CoO_2、Co_3O_4、ＮｉＯ、ＭｇＯ、HfO_2、Al_2O_3、WO_3、WO_2、MoO_3、MoO_2、Ta_2O_5、TaO_2、及びSiO_2を含む。窒化物の例はＴｉＮ、ＶＮ、Ni_3N、Mg_3N_2、ＺｒＮ、ＡｌＮ、及びSi_3N_4を含む。望ましい炭化物はＴｉＣ、ＶＣ、MgC_2、Mg_2C_3、ＨｆＣ、Al_4C_3、ＷＣ、Mo_2C、ＴａＣ、及びＳｉＣを含む。例示的硼化物はＴｉＢ、TiB_2、VB_2、Ni_2B、Ni_3B、AlB_2、ＴａＢ、TaB_2、ＳｉＢ、及びZrB_2である。他の酸化物、窒化物、炭化物、及び硼化物が当業者には公知である。

【００２８】

ガス

金属成分の酸化物、窒化物、炭化物、または硼化物を得るために、成分と反応させるガスは酸素、窒素、炭素、及び／または硼素を含まなければならない。例示的ガスとして、酸素、窒素、二酸化炭素、三窒化硼素、アンモニア、メタン、及びジボランがある。他のガスが当業者には公知である。

【００２９】

溶射

本発明のコーティングの抵抗層及び他の層は、溶射装置を用いて堆積することが望ましい。例示的溶射装置として、アークプラズマ、フレーム溶射、Ｒｏｃｋｉｄｅシステム、アークワイヤ、及び高速オキシ燃料（ＨＶＯＦ）システムがあるが、これらに限定されない。

【００３０】

典型的なＨＶＯＦワイヤシステムは、３つの別個のガスが一緒になるガンまたはスプレーヘッドから成る（図１参照）。一般的にプロパンガス及び酸素が燃料ガスとして使用され、反応ガスとして選択されたガスは、溶滴を加速し、ガンの噴射ノズルを冷却するために使用される。通常、この最後の機能は空気を使用して達成される。ガスは、各ガスの制御された独立流量が得られるように、流量計及び圧力調整器を通して、または質量流量制御器を通してスプレーヘッドに供給される。減量された反応ガスを給送することが望ましい場合には、体積及び流量がガンを適切な速度で作動させるのに充分となるように、それを非反応ガス、例えばアルゴンと混合することができる。混合は、流量計及び圧力調整器、

質量流量制御器によって、または事前混合シリンダを使用することによって達成することができ、それらは各々、当業熟練者には一般的に公知である。この場合はワイヤである原料は、材料がガンに給送される速度を制御するワイヤフィーダによってガンヘッドに供給される。ガン自体は、リニアトランスレータまたは多軸ロボットなどの運動制御システムに取り付けることができる。

【００３１】

溶射装置は、溶射の溶融フラックス流に反応ガスを噴射することができるように構成することが望ましい。燃焼システム及びアークワイヤシステムの場合、この噴射はガスを加速体として使用することによって達成される。プラズマシステムの場合、プラズマガスが反応ガスとしても働かない場合、追加ノズルを用いてガスを噴射することができる（図２参照）。反応ガスの噴射用に追加ノズルを組み込むことは、他のシステムにも適用可能である。

【００３２】

堆積層の組成は、使用する溶射装置の種類によって影響されることがある。例えば、ＨＶＯＦシステムからの溶滴は、他の技術に比較して非常に高速で放射され、したがってこれらの溶滴が反応物に暴露される時間がより短くなり、したがってガスと反応する程度がより低くなる。加えて、ＨＶＯＦによって堆積される層は、他のシステムによって堆積された層より接着力が高い。

【００３３】

抵抗層は、サブストレート上に定められたパターンで堆積することができる。パターンは、例えば除去可能なマスクによって画定することができる。パターン塗布は、１つまたは複数のサブストレート上に空間的に離れた抵抗層を２つ以上製造することを可能にする。パターン層は、サブストレートの局所化領域の制御された加熱をも可能にする。

【００３４】

微細構造

溶射によって堆積されたコーティングの特徴的なラメラ状の微細構造は、プロセスの直接的な結果である。溶射プロセスは原料から溶融滴のフラックスを生成し、それが加速されてサブストレートの方向に送られる。一般的に数百メートル／秒の速度で移動する溶滴はサブストレートに衝突し、１００万度／秒に近い率で非常に急速に冷却する。この冷却率は非常に急速な固化を引き起こす。それにもかかわらず、衝突中に、溶滴は変形して小板状の形状になり、スプレーヘッドがサブストレートを前後しながら横切るときに相互に積み重なり、コーティングを蓄積する。こうして微細構造は、偏平粒子がサブストレートと平行に、かつ堆積線に対し直角に整列した層状構成を取る。

【００３５】

堆積される材料がフラックス流に存在するガスとの反応を行わない場合には、コーティングの組成は、原料のそれと同一である。しかし、溶融滴が堆積プロセス中に雰囲気ガスと反応すると、コーティングの組成は原料のそれとは異なる。溶滴は反応生成物の表面コーティングを捕獲することがあり、それは例えば反応速度、遭遇する温度、及びガスの濃度によって厚さを変化させる。ある場合には、溶滴は完全に反応する。別の場合には、溶滴はその中心部に大量の遊離金属の部分を有する。結果として得られるコーティングの微細構造はラメラ状醸造であり、複雑な組成の個々の粒子から成る構造である。コーティングは、低減された量の遊離金属の部分を有し、残りは一般的に、各小板状粒子に含まれる遊離金属を包囲する物質として分布される反応生成物から成る。

【００３６】

ずっと高い電気抵抗率を有する反応生成物を形成するためにフラックス流に加えられるガスを選択した場合、結果的に得られるコーティングは、遊離金属成分より高いバルク抵抗率を示す。加えて、ガスの濃度を制御し、それによって反応生成物の濃度を制御すると、コーティングの抵抗率はそれに比例して制御される。例えば、純粋酸素中で溶射されるアルミニウムの抵抗率は、空気中で溶射されるものより高くなる。それは、層内の酸化アルミニウムの濃度が高くなり、かつ酸化アルミニウムが非常に高い抵抗率を持つためである

。
【００３７】
空間的に可変の抵抗率
本発明はまた、サブストレート上の位置の関数として可変である抵抗率、例えば連続勾配またはステップ関数である抵抗率を有するコーティングを生成する方法をも提供する。例えば、層の抵抗率は、１、１０、または１００ｃｍの距離に対して５０、１００、２００、５００、または１０００％増加または減少させることができる。使用する装置は溶射ガン及びガス源を含む。ガス源は、任意の組合せで混合することのできる２つまたはそれ以上のガスを含む。溶射ガンで使用されるガスの組成を制御することによって、コーティングの組成、及びしたがって抵抗率が制御される。例えば、ガス（例えば酸素）中の反応物の漸増は、コーティングの抵抗率の漸増を導く。この漸増は、サブストレート上に抵抗率の勾配を有するコーティングを生成するために使用することができる。同様に、ガスの混合の適切な制御によって、他のパターン、例えばステップ関数の抵抗率を形成することができる。ガスの混合は、２つ以上の反応種（例えば窒素及び酸素）または反応種及び不活性種（例えば酸素及びアルゴン）を含むことができる。コンピュータを使用して、ガスの混合を制御することもできる。
【００３８】
用途
コーティング：サブストレート上のコーティングは、本発明の抵抗層を含むことができる。加えて、追加の特性を提供するためにコーティングに他の層が存在することができる。追加コーティングの例として、接着層（例えばニッケルアルミニウム合金）、電気絶縁層（例えば酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、または酸化マグネシウム）、電気コンタクト層（例えば銅）、断熱層（例えば二酸化ジルコニウム）、熱輻射コーティング（例えば酸化クロム）、異なる熱膨張率の層間の熱的整合を改善するための層（例えば酸化アルミニウムとアルミニウムとの間のニッケル）、熱伝導層（例えばモリブデン）、及び熱反射層（例えばスズ）があるが、それらに限定されない。これらの層は、抵抗層とサブストレートとの間（例えば接着層）、または抵抗層のサブストレートから遠位側に配置することができる。抵抗層は電気絶縁層無しで非導電性表面上に堆積することもできる。
【００３９】
加熱体：抵抗層は、層に電源を結合することによって抵抗加熱体にすることができる。抵抗層に電流を印加すると、抵抗により熱が発生する。電源と抵抗層との間の接続は例えば、コネクタをろう付けするか、ワイヤを溶接することによって、あるいは様々な機械的コネクタを使用する物理的接触によって行うことができる。これらの抵抗加熱体は、局所的加熱が望まれる用途に有利である。
【００４０】
Ａ．射出成形金型。本発明の抵抗加熱体の１つの用途は射出成形である。射出成形金型は、熱可塑性材料のメルトが送り込まれるキャビティを有する。ひとたび材料が冷却して硬化すると、それは金型から取り出すことができ、該プロセスを繰り返すことができる。本発明の射出成形金型は、キャビティの表面の少なくとも一部分に抵抗加熱層を含むコーティングを有する。抵抗加熱層は金属層（例えばモリブデンまたはタングステン）によって被覆することができる。加熱体層を金型のキャビティ及び該キャビティのコンジットに配置する目的は、固化プロセスをよりよく制御し、サイクル時間を短縮することである。メルトに近接した加熱体は、メルトがより低い圧力でよりよく流動するようにメルトを高温に維持し、かつ固化段階中にメルトを制御された仕方で冷却させるために使用することができる。
【００４１】
Ｂ．被加熱ローラ。被加熱ローラは、製紙、印刷、ラミネート加工、ならびに紙、フィルム、及びフォイル加工産業を含め、多くの産業で使用される。本発明の抵抗加熱体の１つの用途は、製紙における乾燥機である（図３参照）。紙は、整形、プレス、及び乾燥を含む幾つかの段階で製造される。乾燥段階では一般的に、プレス段階から残った水（一般的

に約３０％）を除去し、水分を一般的に約５％まで低減する。乾燥プロセスは一般的に、加熱された筒形ローラに紙の両面を接触させることを含む。したがって、抵抗加熱体層を有する紙乾燥機用のローラを、本発明の方法によって生産することができる。抵抗加熱体層を含むコーティングは、そのようなローラの内部または外部に配置することができる。防蝕性コーティングなど、他のコーティングも塗布することができる。加熱体は、堆積段階でマスクを通して定められたパターンに塗布することができる。例えば、ローラの中心より両端の方が早く冷却するので、ローラの両端に熱を集中させるゾーンのパターンは、紙により均等な熱を提供する。加熱ゾーンを含むローラの例は米国特許第５，４２０，３９５号に記載されており、参照によってここに組み込む。

【００４２】

堆積抵抗加熱体は、製紙工程でパルプから水を除去するために使用されるドライヤ缶（またはローラ）に塗布することができる。一例では、加熱体は鋼ローラまたは缶の内部表面に塗布される。第一に、酸化アルミニウムの絶縁層が溶射によって塗布され、ナノフェーズ酸化アルミニウムまたは何か他の適切な高温誘電体シーラントにより封止される。次いで、抵抗加熱体層は高速オキシ燃料ワイヤ溶射システム、チタンワイヤ、及び窒素ガスを用いて堆積される。端子は、溶接またはねじ込みスタッドによって缶の内側に固定され、堆積抵抗層に電力を印加することができるように絶縁される。最後に、加熱体層全体が高温シリコーンまたは溶射される酸化アルミニウムの他の層で被覆され、それは前述と同様に封止される。

【００４３】

代替的に、加熱体層及び絶縁体層をドライヤ缶の外部表面にも塗布し、ニッケルなどの溶射金属層によって被覆することができる。次いでニッケルは所望の寸法まで研磨される。より小型の被加熱ローラの場合、加熱体を塗布したローラに金属ケーシングを固定または焼嵌めすることができる。

【００４４】

Ｃ．半導体ウェハ処理システム。加熱体はまた、半導体ウェハ処理にも使用される（参照によってここに組み込むＷＯ９８／５１１２７を参照されたい）。本発明の半導体ウェハ処理システムは、チャンバと、１つまたは複数の抵抗加熱体と、半導体ウェハを装着しかつ操作するための手段とを含む。該システムは、アニール、シンター、珪化、及びガラスリフローなどのウェハ処理用途に使用することができる。そのような加熱体を含むシステムは、ウェハと反応ガスとの間の反応、例えば酸化及び窒化を促進するためにも有用である。加えて、該システムは、シリコンなどの材料が単結晶形態の加熱された表面上に堆積されるエピタキシャル反応にも使用することができる。最後に、そのようなシステムは、加熱されたサブストレート上に非結晶形態の気相反応の生成物を化学蒸着させることが可能である。

【００４５】

本発明の加熱体の追加の用途は次の通りである。

１．頂部の金属コンタクト層及び該コンタクト上の酸化アルミニウム絶縁体を備えたパイプ上のブランケットヒータ

２．台所用レンジ、オーブン、給湯機、または暖房システムの天然ガス点火器用のヒータチップ

３．着脱可能なマンドレル上に溶射成形によって製造された自立マッフルチューブ

４．トイレの脱臭剤用の低電圧加熱体コーティング

５．実験室用途：抵抗による被加熱被覆ガラス及びプラスチック実験室容器；ワークトレー；解剖トレー；細胞培養容器；チューブ；配管；熱交換器；マニホルド；表面殺菌実験室フード；自己殺菌作業面；滅菌容器；加熱可能なフィルタ；フリット；充填層；オートクレーブ；自己殺菌医用細菌及び組織培養ツール（例えばループ及びスプレッダ）；インキュベータ；ベンチトップヒータ；フレームレストーチ；実験室オーブン；焼却炉；真空オーブン；水槽；ドライバス；ヒートプラテン；Ｘ線撮影ペン；反応容器；反応チャンバ；燃焼チャンバ；加熱可能ミキサ及びインペラ；電気泳動装置；アノード及びカソード電

極；加熱電極；電気分解及びガス発生装置；脱塩システム；消イオンシステム；分光及び質量分光分析器；クロマトグラフィー装置；ＨＰＬＣ；ＩＲセンサ；高温プローブ；熱可塑性バッグ；キャップ及びチューブシーラ；サーマルサイクラ；温水器；蒸気発生システム；被加熱ノズル；熱活性インラインバルブ；形状記憶合金／導電性セラミックシステム；凍結乾燥機；サーマルインクペン及び印刷システム；

６．医療及び歯科用途：自己殺菌及び自己焼灼外科手術ツール（例えば外科用メス、鉗子）；インキュベータ；温暖ベッド；温暖トレー；血液温暖システム；熱制御流体システム；アマルガムヒータ；透析システム；伝達システム；スチーマモップ；超高温焼却システム；自己殺菌テーブル及び表面；薬剤送達システム（例えば薬用蒸気吸入器；熱活性化経皮パッチ）；皮膚科ツール；加熱可能なタイル；洗面台；シャワー室床；タオルラック；ミニオートクレーブ；フィールドヒータコット；身体加温システム；

７．産業用途：無火花点火システム；無火花燃焼エンジン；バーヒータ；ストリップヒータ；燃焼チャンバ；反応チャンバ；化学処理ライン；ノズル及びパイプ；静的及び能動ミキサ；触媒加熱プラットホーム（例えばスクラバ）；化学処理装置及び機械；環境改善システム；紙パルプ処理及び製造システム；ガラス及びセラミック処理システム；ホットエア／エアナイフ；暖房器；無火花溶接機；不活性ガス溶接機；導電性研磨剤；ヒータ水噴射または液体噴射カッティングシステム；被加熱インペラ及び混合タンク；融合及び抵抗ロック；新しい不活性ガスを使用する過熱蛍光灯電球；加熱可能なバルブ；あらゆる種類の加熱可能な結線及びインタフェース；加熱可能なセラミックタイル；自己加熱回路基板（例えば自己はんだ付け基板；自己積層基板）；消火栓加熱器；食品処理装置（例えばオーブン、バット、蒸気システム、焼きごて、収縮ラッピングシステム、圧力釜、ボイラ、フライヤ、熱密封システム）；インライン食品処理装置；熱を２Ｄまたは３Ｄ構造に選択的に与えるためのプログラマブル温度グリッド及びプラテン（例えば熱可塑性溶接及び密封システム）；ポイントパルスヒータ；バッテリ作動式ヒータ；インスクライバ及びマーキングシステム；静的ミキサ；蒸気クリーナ；ＩＣチップ加熱器；ＬＣＤパネル加熱器；コンデンサ；被加熱航空機部品（例えば翼、プロペラ、フラップ、補助翼、垂直尾翼、ロータ）；導電性セラミックペン及びプローブ；自己硬化釉薬；自己焼成陶器；ウォークインオーブン；自己溶接ガスケット；ヒートポンプ；

８．家庭及びオフィス用途：あらゆる種類の加熱可能な器具；自浄式オーブン；点火装置；グリル；グリドル；電子レンジ用のサセプタをベースとする加熱可能なセラミック表面焼きシステム；被加熱ミキサ；インペラ；撹拌器；スチーマ；電気釜；圧力釜；電熱器天板；冷蔵庫解凍機構；被加熱アイスクリームスクープ及び給仕レードル；手持ち型ヒータ及びウォーマ；温水器及びスイッチ；コーヒーヒータシステム；加熱可能なフードプロセッサ；暖房可能なトイレ便座；タオルラック；衣服ウォーマ；ボディウォーマ；猫用ベッド；瞬間加熱アイロン；ウォータベッド加熱器；洗濯機；乾燥機；水道蛇口；被加熱バスタブ及び洗面台；除湿機；被加熱洗浄または蒸気クリーニング用ホースノズル；熱加湿ワイプのプラテン；トイレのティッシュヒータ；タオルヒータ；被加熱ソープディスペンサ；被加熱ヘッド剃刀；蒸発冷却システム；自己加熱キー；虫誘引殺虫システム用の戸外CO_2及び熱発生システム；水槽ヒータ；浴室鏡；椅子ウォーマ；加熱可能なブレードシーリングファン；床暖房器；

９．全面幾何学形状ヒータ；直接接触ヒータ；純粋セラミック暖房システム；被覆金属加熱システム；故障自己検出システム；プラズマ溶射熱電対及びセンサ；プラズマ球状化ベッド反応システム（例えば半導体産業用の硼素ガス発生システム；加熱可能な導電性クロマトグラフィーベッド及びビードシステム）；安価かつ効率的な加熱前に表面を加熱する予備加熱器；センサ（例えば集積回路チップパッケージの一部としての加熱器）；

１０．マイクロ波及び電磁用途：磁性サセプタコーティング；被覆調理器；電磁誘導オーブン及びレンジの天板；

１１．熱可塑性プラスチック製造用途：抵抗で加熱する大型作業面及び大型加熱器；被加熱射出成形金型；ツール；金型；ゲート；ノズル；ランナ；フィードライン；バット；化学反応金型；スクリュー；駆動装置；圧縮システム；押出しダイ；熱成形装置；オーブン

；アニール装置；溶接装置；熱接着装置；湿分硬化オーブン；真空及び圧力成形システム；熱封止装置；フィルム；ラミネート；蓋；ホットスタンピング装置；収縮包装装置；
１２．自動車用途：ウォッシャ液加熱器；インラインヒータ及びノズルヒータ；ウィンドシールドワイパヒータ；エンジンブロックヒータ；オイルパンヒータ；ハンドルヒータ；抵抗に基づくロックシステム；マイクロ触媒コンバータ；排気清浄器；シートヒータ；空気加熱器；被加熱ミラー；被加熱キーロック；被加熱外部ランプ；塗装下及び塗装内の一体的ヒータ；入口及び出口エッジ；無火花「スパークプラグ」；エンジンバルブ、ピストン、及びベアリング；ミニ排気触媒パイプ；
１３．船舶用途：よごれ止めコーティング；防氷コーティング（例えば手すり、通路）；電気分解システム；脱塩システム；船上シーフード処理システム；缶詰装置；乾燥装置；アイスドリル及びコア採取器；救命スーツ；ダイビングスーツヒータ；乾燥及び除湿システム；
１４．防衛用途：高温サーマルターゲット及びデコイ；レモラヒータ；ＭＲＥ加熱システム；武器予熱器；携帯加熱器；調理装置；バッテリ電源式加熱可能ナイフ；非燃焼式ガス膨張銃；翼等のジェット防氷コーティング；熱融合自己破壊システム；焼却器；フラッシュ加熱システム；非常用加熱システム；非常用蒸留器；脱塩及び殺菌システム；
１５．信号用途：被加熱道路標識、熱応答色変化標識；磁界内で蛍光を発する不活性ガス（例えばネオン）含浸マイクロバルーン；
１６．印刷及び写真用途：複写機；プリンタ；プリンタヒータ；ワックスヒータ；熱硬化インクシステム；熱転写システム；静電写真及び印刷ヒータ；Ｘ線撮影及び写真用フィルム処理ヒータ；セラミックプリンタ；
１７．建築用途：被加熱通路マット、暖炉、排水管、雨樋、縦樋、及び屋根先；
１８．スポーツ用途：被加熱ゴルフクラブヘッド；バット；ステッキ；ハンドグリップ；被加熱アイススケートエッジ；スキー及びスノーボードのエッジ；リンクを除氷及び再氷結するためのシステム；被加熱ゴーグル；被加熱眼鏡；被加熱観客席；キャンプ用コンロ；電気グリル；加熱可能な食品貯蔵容器；
一実施形態では、本発明の加熱体は、射出成形システムで金型のキャビティ空間全体の溶融材料の流動を管理及び制御するために使用することができる。加熱体はコーティングの一部として金型キャビティ領域の表面に直接堆積し、移動する溶融材料の温度分布を正確に管理することができる。一部の用途に対しては、溶融材料の温度勾配の微調整を考慮し、したがって正確な熱流制御及びメルトの流動の一定した（または正確に管理された）粘度及び速度を達成するために、加熱体は可変抵抗率を持つことができる。金型の熱管理及び流動制御は、特定の用途及び使用する材料の種類によって異なる。

【００４６】

望ましくは、加熱体は熱センサ（例えばサーミスタまたは熱電対）及び／または圧力センサと共に使用する。加熱体を含むコーティングを金型のキャビティ領域全体に直接堆積すると、加熱体と被加熱面との間の空隙を低減または排除することができ、加熱体と被加熱面との間の改善された温度伝達のために密接かつ直接の接触がもたらされる。

【００４７】

一例では、加熱体はプラスチック金型の金型キャビティに塗布される（図４参照）。最初に、高速オキシ燃料ワイヤ（ＨＶＯＦ）溶射システムを用いて、ＮｉＣｒＡｌＹ合金接着（または結合）コートがキャビティに約０．００２”の厚さに塗布される。次に、０．０１２”の寸法をとる酸化ジルコニウム層がアークプラズマ溶射システムで塗布される。酸化ジルコニウムは、水冷される鋼金型から加熱体を電気的かつ熱的に絶縁する。次に、抵抗加熱体層が、酸化ジルコニウムの上に、厚さ０．００８”のシートまたはコーティングとして塗布される。ジルコニウムは、金属ワイヤを溶融するための燃料ガスにプロパン及び酸素を使用し、促進剤として純粋窒素を使用するＨＶＯＦ溶射システムを用いて堆積される。窒素は溶融フラックス中の窒化ジルコニウムの形成を促進し、コーティングの抵抗率を純粋ジルコニウムの０．０００００７Ωｃｍから堆積コーティングの０．００３Ωｃｍに高める。次に、酸化アルミニウム媒体を使用し、多軸マシニングセンタに取り付けられ

た微細研磨ブラスタを使用して、金型に所望の加熱体要素パターンが描かれる。この段階で金型に機械加工された穴を通してジルコニウム端子が挿入される。それらは加熱体層と電気的接触を行うために挿入される。次いで、第２の０．０１５”厚さのセラミック電気絶縁体が加熱体の上に塗布される。この層には、酸化ジルコニウムより高い熱伝導性を持つことから、酸化アルミニウムが選択される。酸化アルミニウムは、アークプラズマシステムを用いて塗布され、次いでナノフェーズ酸化アルミニウムにより封止される。最後に、タングステンの金属層がアークプラズマ溶射によって０．０４０”の厚さに塗布され、所望の寸法まで機械加工される。金型キャビティは、タングステンの上にニッケル層を電気めっきすることによって完成する。

【００４８】

（他の実施形態）

以上の明細書の記述中で示した全ての刊行物及び特許は、参照によってここに組み込まれる。本発明の範囲及び精神から逸脱することなく、本発明の記載した方法及びシステムの様々な変形及び変化が当業者には明らかであろう。特定の好ましい実施形態に関連して本発明を説明したが、請求する発明はそのような特定の実施形態に不当に限定されないことを理解されたい。実際、溶射、コーティング、熱可塑性プラスチック、または関連分野の熟練者にとって明白である、本発明を実施するための記載の態様の様々な変形は、発明の範囲内に含めるつもりである。

【図面の簡単な説明】

【００４９】

【図１】図１は、金属ワイヤ４を原料として使用し、原料を溶融するために燃料ガス６の燃焼を使用するＨＶＯＦワイヤシステム２の略図である。反応ガス８は溶融された原料と反応し、溶融滴をサブストレート１０に移送して層１２を生成する。

【図２】図２は、金属粉末１１０を原料として使用し、アルゴン１２０／水素１３０プラズマを発生して粉末を溶融するプラズマ溶射システム１００の略図である。別の反応ガス１４０がノズル１５０を介して溶融滴に供給される。溶融滴はサブストレート１７０上に層１６０として堆積する。

【図３】図３は、ローラ２００の内部表面用に設計された溶射堆積抵抗加熱体の略図である。抵抗層２１０は、平行に加熱する抵抗加熱体を生成するためにリングのパターンに堆積される。

【図４】図４は、抵抗加熱体を含む射出成形金型の断面図である。金型３００の表面は幾つかの層、すなわち接着層３１０、電気的かつ熱的絶縁層３２０、金属抵抗層３３０、電気絶縁かつ熱伝導層３４０、及び金属層３５０を含む。端子絶縁体３７０によって金型から絶縁された端子３６０は、抵抗層を電源に接続する。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
1 August 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/059936 A2

(51) International Patent Classification⁷: H01L

(21) International Application Number: PCT/US01/44594

(22) International Filing Date:
28 November 2001 (28.11.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/253,969 29 November 2000 (29.11.2000) US

(63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application:
US 60/253,969 (CIP)
Filed on 29 November 2000 (29.11.2000)

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **THERMOCERAMIX, LCC** [US/US]; P.O. Box 1476, Shirley, MA 01464-1476 (US).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **ABBOTT, Richard, C.** [US/US]; 79 Ridgeview Lane, New Boston, NH 03070 (US). **MAGNANT, Gary, P.** [US/US]; 47 Fox Run Road, Topsfield, MA 01983 (US). **GLENN, William, A.** [US/US]; 107 Broadmeadow Road, Groton, MA 01450 (US).

(74) Agent: **ELBING, Karen, L.**; Clark & Elbing LLP, 176 Federal Street, Boston, MA 02110-2214 (US).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/059936 A2

(54) Title: RESISTIVE HEATERS AND USES THEREOF

(57) Abstract: The present invention features a metallic resistive heater and uses thereof. The resistive heater includes a metallic component that is electrically conductive (i.e., has low resistivity) and an oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative of the metallic component that is electrically insulating (i.e., has high resistivity). The resistivity is controlled in part by controlling the amount of oxide, nitride, carbide, and boride formation during the deposition of the metallic component and the derivative.

RESISTIVE HEATERS AND USES THEREOF

Background of the Invention

The invention relates to the field of resistive heaters.

Thermal spray

Thermal spray is a versatile technology for depositing coatings of metals or ceramics. It includes systems that use powder as feedstock (e.g., arc plasma, flame spray, and high velocity oxy-fuel (HVOF) systems), and systems that use wire as feedstock (e.g., arc wire, HVOF wire, and flame spray systems).

Arc plasma spraying is a method for depositing materials on various substrates. A DC electric arc creates an ionized gas (a plasma) that is used to spray molten powdered materials in a manner similar to spraying paint.

Arc wire spray systems function by melting the tips of two wires (e.g., zinc, copper, aluminum, or other metal) and transporting the resulting molten droplets by means of a carrier gas (e.g., compressed air) to the surface to be coated. The wire feedstock is melted by an electric arc generated by a potential difference between the two wires.

In flame spray, a wire or powder feedstock is melted by means of a combustion flame, usually effected through ignition of gas mixtures of oxygen and another gas (e.g., acetylene).

HVOF uses combustion gases (e.g., propane and oxygen) that are ignited in a small chamber. The high combustion temperatures in the chamber cause a concurrent rise in gas pressure that, in turn, generates a very high speed effluent of gas from an orifice in the chamber. This hot,

high speed gas is used to both melt a feedstock (e.g., wire, powder, or combination thereof) and transport the molten droplets to the surface of a substrate at speeds in the range of 330-1000 m/sec. Compressed gas (e.g., compressed air) is used to further accelerate the droplets and cool the HVOF apparatus.

A thermal sprayed coating has a unique microstructure. During the deposition process, each particle enters the gas stream, melts, and cools to the solid form independent of other particles. When molten particles impact the substrate being coated, they impact ("splat") as flattened circular platelets and freeze at high cooling rates. The coating is built up on the substrate by traversing the plasma gun apparatus repeatedly over the substrate building up layer by layer until the desired thickness of coating has been achieved. Because the particles solidify as splats, the resultant microstructure is very lamellar with the grains approximating circular platelets randomly stacked above the plane of the substrate.

Resistive heaters

Thermal spray technology has been used to deposit a coating for use as a heater. A resistive heater produces heat by the collision of electrons with the atoms of the heater material. The rate at which heat is generated is the power, which depends on the amount of current flowing and the resistance to the current flow offered by the material. The resistance of a heater depends on a material property termed "resistivity," and a geometric factor describing the length of the current path and the cross-sectional area through which the current passes.

Previously, resistive coatings have been deposited using thermal spray. In one such example, metal alloys such as 80% Nickel-20% Chrome are deposited and used as heaters. In another example, a metal alloy in powder form is mixed with powders of electrical insulators such

as aluminum oxide prior to deposition. The blended material is then deposited using thermal spray to form a coating of resistive material. When nickel-chrome is deposited as a resistive heater, however, the bulk resistivity of the layer is still rather low, which makes it more difficult to form an element because a long path length is required to achieve a high enough resistance. When oxide-metal blends are deposited, large discontinuities in the composition of resistive layer, which produce variations in power distribution over a substrate, are frequently present.

Molding thermoplastic materials

Many plastic and metal parts are manufactured by injecting molten metal or polymer melt into a complex cavity cut into steel, for example, aluminum automobile transmission housings or polycarbonate computer cases. Injection-molding machinery melts a thermoplastic powder in a heating chamber and forces it into a mold, where it hardens. The operations take place at rigidly controlled temperatures and intervals. In an injection molding process, it is important to maintain a material such as polycarbonate in a molten state as it flows into and through a mold cavity space. Additionally, the shear stress profile of the flow of resin must be monitored and managed to insure proper filling of the cavity space. If the molten resin solidifies too rapidly when it encounters a cold mold, it will not penetrate narrow cavities and will form weak knit lines where two flows intersect. Accordingly, much effort has been directed towards improving heat management and flow control in the injection molding process.

Summary of the Invention

The present invention features a metallic resistive heater and uses thereof. The resistive heater includes a metallic component that is electrically conductive (i.e., has low resistivity) and an oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative of the metallic component that is electrically insulating (i.e., has high resistivity). The resistivity is controlled in part by controlling the amount of oxide, nitride, carbide, and boride formation during the deposition of the metallic component and the derivative. The resistive heater has numerous industrial and commercial applications (i.e, production of molded thermoplastic parts, paper, and semiconductor wafers).

Accordingly, in a first aspect, the invention features a resistive heater that includes a resistive layer coupled to a power source. The resistive layer includes a metallic component and one or more oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of the metallic component. The resistivity of the resistive layer results from the amount of the oxide, nitride, carbide, and/or boride present in the resistive layer. Desirably, the resistive heater is disposed on a substrate such as a mold cavity surface.

In one embodiment, the resistive layer has a microstructure that resembles a plurality of flattened discs or platelets having an outer region of nitride, oxide, carbide, and/or boride derivatives of the metallic component, and an inner region of the metallic component.

In a second, related aspect, the invention features a resistive heater on a substrate, the heater made by a method that includes the steps of providing a substrate, a metallic component feedstock, and a gas including oxygen, nitrogen, carbon, and/or boron; melting the feedstock to produce a stream of molten droplets; reacting the molten droplets with the gas to produce one or more oxide, nitride, carbide, or boride derivatives of the metallic component, wherein a portion of the metallic component reacts

with the gas to produce the oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative of the metallic component and a portion of the metallic component remains unreacted; depositing the unreacted metallic component and the oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative of the metallic component onto the substrate to produce a resistive layer; and connecting the resistive layer to a power supply.

In one embodiment of the heater of the second aspect, the melting step and the reacting step are coordinated such that the resistive layer has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω·cm (e.g., 0.0001 to 0.001 Ω·cm, 0.001 to 0.01 Ω·cm, 0.01 to 0.1 Ω·cm, or 0.1 to 1.0 Ω·cm). In another embodiment, the molten droplets have an average diameter of 5 to 150 μm, 10 to 100 μm, or 20 to 80 μm. In other desirable embodiments, the method includes the additional step of applying a ceramic or metallic layer superficial to the resistive layer, an electrically insulating layer between the substrate and the resistive layer, and/or an adhesion layer between the substrate and the insulating layer.

In a third aspect, the invention features a method of producing a resistive heater on a substrate. The method includes the steps of providing a substrate, a metallic component feedstock, and a gas including oxygen, nitrogen, carbon, and/or boron; melting the feedstock to produce a stream of molten droplets; reacting the molten droplets with the gas to produce one or more oxide, nitride, carbide, or boride derivatives of the metallic component, wherein a portion of the metallic component reacts with the gas to produce the oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative of the metallic component and a portion of the metallic component remains unreacted; depositing the unreacted metallic component and the oxide,

nitride, carbide, and/or boride derivative of the metallic component onto the substrate to produce a resistive layer; and connecting the resistive layer to a power supply.

In particular embodiments of any of the first, second, and third aspects, the substrate is an injection mold, a roller, or a platen for semiconductor wafer processing.

In yet another aspect, the invention features an injection mold that includes (i) a mold cavity surface and (ii) a coating that includes a resistive heater that in turn includes a resistive layer coupled to a power supply, the coating being present on at least a portion of the surface. The resistive layer includes a metallic component and one or more oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of the metallic component. In one embodiment, the resistivity of the resistive layer results from the amount of the oxide, nitride, carbide, and/or boride present in the resistive layer. Desirably, the mold includes a runner, and the coating is disposed on at least a portion of a surface of the runner.

In still another aspect, the invention features a method of making a molded product. This method includes the steps of providing an injection mold as described above; injecting a thermoplastic melt into the mold; and cooling the melt in the mold to form the molded product. The heated resistive heater regulates solidification and cooling of the melt. In one embodiment, the resistive heater is produced by the method described above.

In another aspect, the invention features a cylindrical roller including an outer surface, an inner surface surrounding a hollow core, and a resistive heater including a resistive layer coupled to a power source. The resistive layer includes a metallic component and one or more oxide,

nitride, carbide, and/or boride derivatives of the metallic component, and is disposed on the outer surface and/or on the inner surface of the cylindrical roller.

In still another aspect, the invention features a method of drying paper during manufacturing. This method includes the steps of providing paper including a water content of greater than about 5% and one or more cylindrical rollers as described above; heating the roller with the resistive heater; and contacting the paper with the roller for a time suitable for drying the paper to a water content of less than about 5%.

In another aspect, the invention features a semiconductor wafer processing system including an enclosure defining a reaction chamber; a support structure mounted within the reaction chamber, the support structure mounting a semiconductor wafer to be processed within the chamber; and a resistive heater including a resistive layer coupled to a power source, the resistive layer including a metallic component and one or more oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of the metallic component. In one embodiment, a heater is placed on the top of the reaction chamber such that one side (typically polished) of a wafer may be placed adjacent to or in contact with the heater. In another embodiment, a heater is placed on the bottom of the chamber such that one side (polished or unpolished) of a wafer may be placed adjacent to or in contact with the heater. In yet another embodiment, heaters are placed on the top and the bottom of the chamber.

In still another aspect, the invention features a method for heating a semiconductor wafer including the steps of providing a semiconductor wafer and a semiconductor wafer processing system as described above; and heating the wafer with the resistive heater.

In various embodiments of any of the foregoing aspects, the resistive layer has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω cm (e.g., 0.0001 to 0.001

Ω·cm, 0.001 to 0.01 Ω·cm, 0.01 to 0.1 Ω·cm, or 0.1 to 1.0 Ω·cm), and the application of current from the power supply to the resistive layer results in production of heat by the resistive layer. Preferably, the resistive layer is capable of generating a sustained temperature of greater than 200 °F, 350 °F, 400 °F, 500 °F, 1200 °F or 2200 °F. In various other embodiments, the resistive heater includes an electrically insulating layer (e.g., a layer including aluminum oxide or silicon dioxide) between the substrate and the resistive layer; an adhesion layer (e.g., one including nickel-chrome alloy or nickel-chrome-aluminum-yttrium alloy) between the insulating layer and the substrate, a heat reflective layer (e.g., a layer including zirconium oxide) between the resistive layer and the substrate, a ceramic layer (e.g., one including aluminum oxide) superficial to the resistive layer, and/or a metallic layer (e.g., one including molybdenum or tungsten) superficial to the resistive layer. Desirably, the metallic component of the resistive heater is titanium (Ti), silicon (Si), aluminum (Al), zirconium (Zr), cobalt (Co), nickel (Ni), or alloys or combinations thereof. Other suitable metallic components are described herein.

A particular embodiment of the invention includes the use of insulating layers positioned above or below the heater to insulate the resistive layer electrically from adjacent, electrically conductive components. Additional layers can be added to reflect or emit heat from the heater in a selected pattern. One or more layers can also be included to provide improved thermal matching between components to prevent bending or fracture of different layers having different coefficients of thermal expansion. Layers that improve the adhesion between layers and the substrate may also be used.

By "metallic component" is meant a metal, metalloid, or composite thereof capable of forming an oxide, carbide, nitride, and/or boride by reaction with a gas.

By "metallic component feedstock" is meant a metallic component in a physical form suitable for use in thermal spraying. Exemplary physical forms include, without limitation, wire, powder, and ingots.

Exemplary metallic components include, without limitation, transition metals such as titanium (Ti), vanadium (V), cobalt (Co), nickel (Ni), and transition metal alloys; highly reactive metals such as magnesium (Mg), zirconium (Zr), hafnium (Hf), and aluminum (Al); refractory metals such as tungsten (W), molybdenum (Mo), and tantalum (Ta); metal composites such as aluminum/aluminum oxide and cobalt/tungsten carbide; and metalloids such as silicon (Si).

By "substrate" is meant any object on which a resistive layer is deposited. The substrate may be, e.g., bare ceramic, or it may have one or more layers, e.g., an electrically insulating layer, on its surface.

By "thermoplastic material" is meant a material capable of softening or fusing when heated and of hardening again when cooled. Exemplary thermoplastic materials include metals and thermoplastic organic polymers. A "thermoplastic melt" is the softened or molten thermoplastic material.

By "cycle time" is meant the time elapsed between a certain point in one cycle and that same point in the next cycle. For example, the cycle time for injection molding is measured as the time between injections of thermoplastic melt into a mold.

By "runner" is meant a channel that transports a thermoplastic melt from an entrance to a mold to the cavity.

Other features and advantages will be apparent from the description of the preferred embodiments, and from the claims.

Brief Description of the Drawings

Figure 1 shows an illustration of an HVOF wire system **2** that uses metal wire **4** as feedstock and combustion of fuel gases **6** for melting the feedstock. A reactant gas **8** reacts with the molten feedstock and transports the molten droplets to a substrate **10** to produce a layer **12**.

Figure 2 shows an illustration of a plasma spray system **100** that uses metal powder **110** as feedstock and generates an argon **120** /hydrogen **130** plasma to melt the powder. Another reactant gas **140** is supplied to the molten droplets through a nozzle **150**. The molten droplets are deposited as a layer **160** on a substrate **170**.

Figure 3 shows an illustration of a spray deposited resistive heater designed for the inside surface of a roller **200**. A resistive layer **210** is deposited in a pattern of rings for the production of resistive heaters that heat in parallel.

Figure 4 shows an illustration of a cross section of an injection mold including a resistive heater. The surface of a metal mold **300** includes several layers: an adhesion layer **310**, an electrically and thermally insulating layer **320**, a metallic resistive layer **330**, an electrically insulating and thermally conducting layer **340**, and a metal layer **350**. A terminal **360**, insulated from the mold by a terminal insulator **370**, connects the resistive layer to a power supply.

Detailed Description

We have discovered a metallic resistive layer (and methods of making same) that includes a metallic component that is electroconductive and an oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative of the metal component that is electrically insulating. We have further discovered that this resistive layer, when coupled to a power supply, functions as a heater.

To deposit a layer that will generate heat when a voltage is applied, the layer must have a resistance that is determined by the desired power level. The resistance, R, is calculated from the applied voltage, V, and the desired power level, P, from:

$$R = V^2/P$$

The resistance is related to the geometry of the heater coating -- the electric current path length, L, and the cross sectional area, A, through which the current passes -- and also to the material resistivity, ρ, by the equation:

$$R = \rho L/A$$

Therefore, to design a layer for a given power level and a given geometry that will operate at a given voltage, one has only to determine the resistivity of the material by:

$$\rho = R A/L = V^2 A/PL$$

In the present invention, the resistivity is controlled in part by controlling the amount of oxide, nitride, carbide, and boride formation during the deposition of the metallic component and the derivative.

That the resistivity is a controlled variable is significant because it represents an additional degree of freedom for the heater designer. In most situations, the resistivity of the heater material, e.g., nichrome, is a fixed value. In such an instance, the heater designer must arrange the heater geometry (L and A) to obtain the desired power. For example, if it is desired to heat a tube by winding nichrome wire around it, the designer must choose the correct diameter wire for A, the cross sectional area through which the electric current must pass, and the spacing of the windings for L, the total path length of the electric current.

We now describe the resistive layer, its application as a component of a coating, and its use as a resistive heater.

Metallic components and oxides, nitrides, carbides, and borides thereof

Metallic components of the invention include any metals or metalloids that are capable of reacting with a gas to form a carbide, oxide, nitride, boride, or combination thereof. Exemplary metallic components include, without limitation, transition metals such as titanium (Ti), vanadium (V), cobalt (Co), nickel (Ni), and transition metal alloys; highly reactive metals such as magnesium (Mg), zirconium (Zr), hafnium (Hf), and aluminum (Al); refractory metals such as tungsten (W), molybdenum (Mo), and tantalum (Ta); metal composites such as aluminum/aluminum oxide and cobalt/tungsten carbide; and metalloids such as silicon (Si). These metallic components typically have a resistivity in the range of 1-100 $\times 10^{-8}$ $\Omega \cdot$ m. During the coating process (e.g., thermal spraying), a feedstock (e.g., powder, wire, or solid bar) of the metallic component is melted to produce, e.g., droplets and exposed to a gas containing oxygen, nitrogen, carbon, and/or boron. This exposure allows the molten metallic component to react with the gas to produce an oxide, nitride, carbide, or boride derivative, or combination thereof, on at least a portion of the surface of the droplet.

The nature of the reacted metallic component is dependent on the amount and nature of the gas used in the deposition. For example, use of pure oxygen results in an oxide of the metallic component. In addition, a mixture of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide results in a mixture of oxide, nitride, and carbide. The exact proportion of each depends on intrinsic properties of the metallic component and on the proportion of oxygen, nitrogen, and carbon in the gas. The resistivity of the layers produced by the methods herein range from 500-50,000 $\times 10^{-8}$ Ωm.

Exemplary species of oxide include TiO_2, TiO, ZrO_2, V_2O_5, V_2O_3, V_2O_4, CoO, Co_2O_3, CoO_2, Co_3O_4, NiO, MgO, HfO_2, Al_2O_3, WO_3,

WO_2, MoO_3, MoO_2, Ta_2O_5, TaO_2, and SiO_2. Examples of nitrides include TiN, VN, Ni_3N, Mg_3N_2, ZrN, AlN, and Si_3N_4. Desirable carbides include TiC, VC, MgC_2, Mg_2C_3, HfC, Al_4C_3, WC, Mo_2C, TaC, and SiC. Exemplary borides include TiB, TiB_2, VB_2, Ni_2B, Ni_3B, AlB_2, TaB, TaB_2, SiB, and ZrB_2. Other oxides, nitrides, carbides, and borides are known by those skilled in the art.

Gases

In order to obtain oxides, nitrides, carbides, or borides of a metallic component, the gas that is reacted with the component must contain oxygen, nitrogen, carbon, and/or boron. Exemplary gases include oxygen, nitrogen, carbon dioxide, boron trichloride, ammonia, methane, and diborane. Other gases are known by those skilled in the art.

Thermal Spray

The resistive layers and other layers of a coating of the present invention are desirably deposited using a thermal spray apparatus. Exemplary thermal spray apparatuses include, without limitation, arc plasma, flame spray, Rockide systems, arc wire, and high velocity oxy-fuel (HVOF) systems.

A typical HVOF wire system consists of a gun or spray head where three separate gases come together (see Figure 1). Propane gas and oxygen are commonly used as fuel gases, and the gas chosen as the reactant gas is used to accelerate the molten droplets and cool the spray nozzle in the gun. Normally, this last function is accomplished through the use of air. The gases are fed to the spray head through flow meters and pressure regulators or through mass flow controllers so that there is a controlled, independent flow for each gas. If it is desired to deliver reduced amounts of reactant gas, it can be mixed with a nonreactant gas,

for example, argon, so that the volume and flow are sufficient to operate the gun at appropriate velocities. The mixing may be accomplished by flowmeters and pressure regulators, mass flow controllers, or by the use of pre-mixed cylinders, each of which is generally known to a practitioner skilled in the art. The feedstock, which is wire in this case, is supplied to the gun head by means of a wire feeder that controls the rate at which material is delivered to the gun. The gun itself may be attached to a motion control system such as a linear translator or multiaxis robot.

The thermal spray apparatus is desirably configured so that a reaction gas may be injected into the molten flux stream of the spray. For combustion systems and arc wire systems, this injection may be accomplished by using the gas as the accelerator. For plasma systems, if the plasma gases do not serve also as the reaction gas, the gas may be injected using an additional nozzle (see Figure 2). Incorporating additional nozzles for injection of reactant gases is also applicable to other systems.

The composition of the deposited layer may be influenced by the type of thermal spray apparatus used. For example, droplets are emitted very rapidly from an HVOF system in comparison to other techniques, and these droplets are consequently exposed to reactants for a shorter period of time and thus react with the gas to a lesser extent. In addition, layers deposited by HVOF have higher adhesion strength than layers deposited by other systems.

Resistive layers may be deposited in defined patterns on a substrate. The pattern may be defined, for example, by a removable mask. Patterned application allows for the fabrication of more than one spatially separated resistive layer on one or more substrates. Patterned layers also allow controlled heating in localized areas of a substrate.

Microstructure

The characteristic lamellar microstructure of a coating deposited by thermal spray is a direct result of the process. The thermal spray process creates from the feedstock a flux of molten droplets, which are accelerated and directed towards the substrate. The droplets, typically moving at speeds of several hundred meters per second, impact the substrate and very rapidly cool at rates approaching one million degrees per second. This rate of cooling causes very rapid solidification. Nevertheless, during the impact, the droplets deform into platelet-like shapes and stack on top of each other as the spray head is traversed back and forth across the substrate to build up the coating. The microstructure thus assumes a layered configuration, with the flattened particles all aligned parallel to the substrate and perpendicular to the line of deposition.

If the material being deposited undergoes no reactions with the gases present in the flux stream, then the composition of the coating is identical to that of the feedstock. If, however, the molten droplets react with an ambient gas during the deposition process, the composition of the coating differs from that of the feedstock. The droplets may acquire a surface coating of the reaction product, which varies in thickness depending, for example, on the rate of reaction, the temperatures encountered, and the concentration of the gas. In some cases, the droplets react completely; in other cases, the droplets have a large volume fraction of free metal at their centers. The resulting microstructure of the coating is a lamellar structure, one consisting of individual particles of complex composition. The coating has a reduced volume fraction of free metal with the remainder consisting of reaction products distributed in general as material surrounding the free metal contained in each platelet-like particle.

When the gases that are added to the flux stream are chosen to form reaction products, which have a much higher electrical resistivity, then the

resultant coating exhibits a bulk resistivity that is higher than the free metallic component. In addition, when the concentration of gas is controlled, thereby controlling the concentration of reaction product, the resistivity of the coating is controlled proportionately. For example, the resistivity of aluminum sprayed in pure oxygen is higher than that sprayed in air because there is a higher concentration of aluminum oxide in the layer and aluminum oxide has a very high resistivity.

Spatially variable resistivity

The invention also provides methods for producing a coating having a resistivity that is variable, e.g., a continuous gradient or step function, as a function of location on a substrate. For example, the resistivity of the layer may increase or decrease by 50, 100, 200, 500 or 1000% over a distance of 1, 10, or 100 cm. The apparatus used includes a thermal spray gun and a gas source. The gas source includes two or more gases that can be mixed in any arbitrary combination. By controlling the composition of the gas used in the thermal spray gun, the composition, and therefore resistivity, of the coating is controlled. For example, a gradual increase in a reactant in the gas (e.g., oxygen) leads to a gradual increase in the resistivity of the coating. This gradual increase can be used to produce a coating having a gradient of resistivity on a substrate. Similarly, other patterns, e.g., step functions, of resistivity may be formed by appropriate control of the mixture of gases. The mixture of gases may include more than one reactive species (e.g., nitrogen and oxygen) or a reactive and an inert species (e.g., oxygen and argon). A computer may also be used to control the mixing of the gases.

Applications

Coatings. Coatings on substrates can comprise resistive layers of the invention. In addition, other layers may be present in a coating to provide additional properties. Examples of additional coatings include, without limitation, an adhesion layer (e.g., nickel-aluminum alloy), an electrically insulating layer (e.g., aluminum oxide, zirconium oxide, or magnesium oxide), an electrical contact layer (e.g., copper), a thermally insulating layer (e.g., zirconium dioxide), a thermally emissive coating (e.g., chromium oxide), layers for improved thermal matching between layers with different coefficients of thermal expansion (e.g., nickel between aluminum oxide and aluminum), a thermally conductive layer (e.g., molybdenum), and a thermally reflective layer (e.g., tin). These layers may be located between the resistive layer and the substrate (e.g., adhesion layers) or on the side of the resistive layer distal to the substrate. Resistive layers may also be deposited on a nonconducting surface without an electrically insulating layer.

Heaters. A resistive layer is made into a resistive heater by coupling a power supply to the layer. Application of a current through the resistive layer then generates heat resistively. Connections between the power supply and the resistive layer are made, for example, by brazing connectors, soldering wires, or by physical contact using various mechanical connectors. These resistive heaters are advantageous in applications where localized heating is desired.

A. Injection mold. One application of a resistive heater of the invention is in injection molding. An injection mold has a cavity into which a melt of a thermoplastic material is forced. Once the material cools and hardens, it can be removed from the mold, and the process can be repeated. An injection mold of the invention has a coating containing a resistive heating layer on at least a portion of the surface of the cavity.

The resistive heating layer may be covered with a metal layer (e.g., molybdenum or tungsten). The purpose of placing a heater layer in the cavity of a mold and in the conduits to that cavity is to better control the solidification process and reduce cycle times. Heaters in close proximity to the melt can be used to keep the melt hot so that it flows better with less pressure, and to cool the melt during the solidification phase in a controlled way.

B. Heated rollers. Heated rollers are used in many industries include papermaking, printing, laminating, and paper, film, and foil converting industries. One application of a resistive heater of the invention is in dryers in paper manufacturing (see Figure 3). Paper is manufactured in several stages, including forming, pressing, and drying. The drying stage typically removes water remaining from the pressing stage (typically about 30%) and reduces the water content typically to about 5%. The drying process typically involves contacting both sides of the paper with heated cylindrical rollers. Accordingly, a roller for a paper dryer having a resistive heater layer may be produced by methods of the invention. A coating containing a resistive heater layer is deposited on the interior or exterior of such a roller. Other coatings such as anticorrosive coatings may also be applied. The heater may be applied in a defined pattern through masks in the deposition step. For instance, a pattern of zones that concentrates heat at the ends of the roller provides a more uniform heat to the paper since the ends cool more quickly than the center of the roller. Examples of rollers that contain heating zones are given in U.S. Patent No. 5,420,395, hereby incorporated by reference.

The deposited resistive heaters may be applied to a dryer can (or roller) used in the paper making process to remove water from pulp. In one example, the heaters are applied to the inside surface of a steel roller or can. First, an insulator layer of aluminum oxide is applied by thermal

spray and sealed with nanophase aluminum oxide or some other suitable high temperature dielectric sealant. Then, the resistive heater layer is deposited using a high velocity oxy-fuel wire spray system, titanium wire, and nitrogen gas. The terminals are secured to the inside of the can by welding or threaded studs and are insulated such that electrical power may be applied to the deposited resistive layer. Finally, the entire heater layer is coated with high temperature silicone or another layer of thermally sprayed aluminum oxide, which is sealed as before.

Alternatively, the heater layer and insulator layers may be applied to the outside surface of the dryer can and coated with a thermally sprayed metallic layer, such as nickel. The nickel is then ground back to the desired dimension. For smaller heated roller applications, a metal casing may be affixed or shrunk onto the roller with its heaters applied.

C. Semiconductor wafer processing system. Heaters are also used in semiconductor wafer processing (see WO 98/51127, hereby incorporated by reference). A semiconductor wafer processing system of the invention includes a chamber, one or more resistive heaters, and means for mounting and manipulating a semiconductor wafer. The system may be used in wafer processing applications such as annealing, sintering, silicidation, and glass reflow. A system including such a heater is also useful for promoting reactions between wafers and reactive gases, for example, oxidation and nitridation. In addition, the system may be used for epitaxial reactions, wherein a material such as silicon is deposited on a heated surface in monocrystalline form. Finally, such a system allows chemical vapor deposition of the product of a gas phase reaction in noncrystalline form on a heated substrate.

Additional applications of the heaters of the invention are as follows:

1. blanket heater on pipe with metal contact layer on top and aluminum oxide insulator on the contact.

2. heater tip for natural gas ignitor on kitchen stove, oven, water heater or heating system.

3. free standing muffle tube fabricated by sprayforming on a removable mandrel.

4. low voltage heater coating for bathroom deodorizer.

5. Laboratory Applications: Resistively heated coated glass and plastic lab vessels; work trays; dissection trays; cell culture ware; tubing; piping; heat exchangers; manifolds; surface sterilizing laboratory hoods; self-sterilizing work surfaces; sterilizing containers; heatable filters; frits; packed beds; autoclaves; self-sterilizing medical bacterial and tissue culture tools (e.g., loops and spreaders); incubators; benchtop heaters; flameless torches; lab ovens; incinerators; vacuum ovens; waterbaths; drybaths; heat platens; radiography pens; reaction vessels; reaction chambers; combustion chambers; heatable mixers and impellors; electrophoresis equipment; anode and cathode electrodes; heating electrodes; electrolysis and gas generation systems; desalinization systems; de-ionizing systems; spectroscopy and mass spectroscopy equipment; chromatography equipment; HPLC; IR sensors; high temperature probes; thermoplastic bags; cap and tube sealers; thermal cyclers; water heaters; steam generation systems; heated nozzles; heat activated in-line valves; shape-memory alloy/conductive ceramic systems; lyophilizers; thermal ink pens and printing systems;

6. Medical and Dental Applications: Self-sterilizing and self-cauterizing surgical tools (e.g., scalpel blades, forceps); incubators; warming beds; warming trays; blood warming systems; thermally

controlled fluid systems; amalgum heaters; dialysis systems; phoresis systems; steamer mops; ultra high temperature incineration systems; self sterilizing tables and surfaces; drug delivery systems (e.g., medicated steam inhaler; thermal activated transcutaneal patches); dermatological tools; heatable tiles; wash basins; shower floors; towel racks; mini-autoclaves; field heater cots; body warming systems;

7. Industrial applications: Sparkless ignition systems; sparkless combustion engines; bar heaters; strip heaters; combustion chambers; reaction chambers; chemical processing lines; nozzles and pipes; static and active mixers; catalytic heating platforms (e.g., scrubbers); chemical processing equipment and machines; environmental remediaton systems; paper pulp processing and manufacturing systems; glass and ceramic processing systems; hot air/air knife applications; room heaters; sparkless welding equipment; inert gas welding equipment; conductive abrasives; heater water-jet or liquid-jet cutting systems; heated impellors and mixing tanks; fusion and resistance locks; super heated fluorescent bulbs that use new inert gases; heatable valves; heatable interconnects and interfaces of all types; heatable ceramics tiles; self heating circuit boards (e.g., self-soldering boards; self-laminating boards); fire hydrant heaters; food processing equipment (e.g., ovens, vats, steaming systems, searing systems, shrink wrapping systems, pressure cookers, boilers, fryers, heat sealing systems); in-line food processing equipment; programmable temperature grids and platens to selectively apply heat to 2-D or 3-D structures (e.g., thermoplastic welding and sealing systems); point pulsing heaters; battery operated heaters; inscribers and marking systems; static mixers; steam cleaners; IC chip heaters; LCD panel heaters; condensers; heated aircraft parts (e.g., wings, propellers, flaps, ailerons, vertical tail, rotors); conductive ceramic pens and probes; self-curing glazes; self-baking pottery; walk-in-ovens; self-welding gaskets; heat pumps;

8. Home and office applications: Heatable appliances of all types; self cleaning ovens; igniters; grills; griddles; susceptor-based heatable ceramic searing systems for microwaves ovens; heated mixers; impellors; stirrers; steamers; crock pots; pressure cookers; electric range tops; refrigerator defrost mechanisms; heated ice cream scoops and serving ladles; operated hand held heaters and warmers; water heaters and switches; coffee heater systems; heatable food processors; warmable toilet seats; towel racks; clothes warmers; bodywarmers; cat beds; instantly heated irons; water bed heaters; washers; driers; faucets; heated bathtubs and wash basins; dehumidifiers; hose nozzles for heated washing or steam cleaning; platens to heat moisturized wipes; bathroom tissue heaters; towel heaters; heated soap dispensers; heated head razors; evaporative chilling systems; self-heating keys; outdoor CO_2 and heat generating systems for bug attraction and killing systems; aquarium heaters; bathroom mirrors; chair warmers; heatable blade ceiling fans; floor heaters;

9. Whole surface geometric heaters; direct contact heaters; pure ceramic heating systems; coated metal heating systems; self-detecting fault systems; plasma sprayed thermocouples and sensors; plasma spheredized bed reaction systems (e.g., boron gas generation system for the semiconductor industry; heatable conductive chromatographic beds and beads systems); pre-heaters to warm surfaces prior to less costly or more efficient heating methods; sensors (e.g., heater as part of integrated circuit chip package);

10. Microwave and electromagnetic applications: Magnetic susceptor coatings; coated cooking wear; magnetic induction ovens and range tops;

11. Thermoplastic manufacturing applications: resistively heated large work surfaces and large heaters; heated injection molds; tools; molds; gates; nozzles; runners; feed lines; vats; chemical reaction molds;

screws; drives; compression systems; extrusion dies; thermoforming equipment; ovens; annealing equipment; welding equipment; heat bonding equipment; moisture cure ovens; vacuum and pressure forming systems; heat sealing equipment; films; laminates; lids; hot stamping equipment; shrink wrapping equipment;

12. Automotive applications: Washer fluid heaters; in-line heaters and nozzle heaters; windshield wiper heaters; engine block heaters; oil pan heaters; steering wheel heaters; resistance-based locking systems; micro-catalytic converters; exhaust scrubbers; seat heaters; air heaters; heated mirrors; heated key locks; heated external lights; integral heater under paint or in place of paint; entry and exit port edges; sparkless "sparkplugs"; engine valves, pistons, and bearings; mini-exhaust catalytic pipes;

13. Marine applications: antifouling coatings; de-iceable coatings (e.g., railings, walkways); electrolysis systems; desalinization systems; on-board seafood processing systems; canning equipment; drying equipment; ice drills and corers; survival suits; diving suit heaters; desiccation and dehumidifying systems;

14. Defense applications: High temperature thermal targets and decoys; remora heaters; MRE heating systems; weapons preheaters; portable heaters; cooking devices; battery powered heatable knife; noncombustion based gas expansion guns; jet de-icing coating on wings etc; thermal fusion self destruction systems; incinerators; flash heating systems; emergency heating systems; emergency stills; desalinization and sterilization systems;

15. Signage applications: heated road signs, thermoresponsive color changing signs; inert gas (e.g., neon) impregnated microballoons that fluoresce in magnetic fields;

16. Printing and photographic applications: copiers; printers; printer heaters; wax heaters; thermal cure ink systems; thermal transfer systems; xerographic and printing heaters; radiographic and photographic film process heaters; ceramic printers;

17. Architectural applications: heated walkway mats, grates, drains, gutters, downspouts, and roof edges;

18. Sporting applications: heated golf club heads; bats; sticks; handgrips; heated ice skate edges; ski and snowboard edges; systems for de-icing and re-icing rinks; heated goggles; heated glasses; heated spectator seats; camping stoves; electric grills; heatable food storage containers;

In one embodiment, the heater of the present invention may be used in an injection molding system to manage and control the flow of the molten material throughout the mold cavity space. The heater may be deposited as part of a coating directly on the surface of the mold cavity area to precisely manage the temperature profile in the moving, molten material. For some applications, the heater may have variable resistivity across the surface of the mold cavity area to allow for fine adjustments to the molten material temperature gradient, thus providing precise heat flow control and constant (or precisely-managed) viscosity and velocity of the melt flow. Mold heat management and flow control depend on the specific application and the type of material used.

Desirably, the heater is used in conjunction with a thermal sensor (e.g., a thermistor or thermocouple) and/or a pressure sensor. Direct deposit of the coating containing the heater onto the mold cavity area can reduce or eliminate air gaps between the heater and the heated surface, providing intimate and direct contact for improved temperature transfer between the heater and the heated surface.

In one example, the heater is applied to the mold cavity of a plastics mold (see Figure 4). First, a NiCrAlY alloy adhesion (or bond) coat is applied to the cavity to a thickness of about 0.002" using a High Velocity Oxy-Fuel Wire (HVOF) thermal spray system. Next a zirconium oxide layer measuring 0.012" is applied with an arc plasma spray system. The zirconium oxide electrically and thermally insulates the heater from the steel mold, which is water cooled. A resistive heater layer is applied next as a sheet or coating of material 0.008" thick on top of the zirconium oxide. The zirconium is deposited using a HVOF thermal spray system using propane and oxygen for the fuel gases to melt the metal wire and pure nitrogen as an accelerator. The nitrogen promotes formation of zirconium nitride in the molten flux and boosts the resistivity of the coating from 0.00007 Ω·cm for pure zirconium to 0.003 Ω·cm for the deposited coating. Next, a micro-abrasive blaster using aluminum oxide media and attached to a multiaxis machining center is used to delineate the desired heater element pattern on the mold. Zirconium terminals are inserted at this stage through holes machined in the mold. They are inserted to make electrical contact with the heater layer. A second 0.015"-thick layer of ceramic electrical insulator is then applied to the top of the heater. Aluminum oxide is chosen for this layer because it has higher thermal conductivity than the zirconium oxide. The aluminum oxide is applied using an arc plasma system and is then sealed with nanophase aluminum oxide. Finally, a metal layer of tungsten is applied to a thickness of 0.040" by arc plasma spray and machined back to the desired dimension. The mold cavity is completed by electroplating a layer of nickel on top of the tungsten.

Other Embodiments

All publications and patents mentioned in the above specification are herein incorporated by reference. Various modifications and variations of the described method and system of the invention will be apparent to those skilled in the art without departing from the scope and spirit of the invention. Although the invention has been described in connection with specific preferred embodiments, it should be understood that the invention as claimed should not be unduly limited to such specific embodiments. Indeed, various modifications of the described modes for carrying out the invention that are obvious to those skilled in thermal spraying, coatings, thermoplastics, or related fields are intended to be within the scope of the invention.

Other embodiments are in the claims.

What is claimed is:

CLAIMS

1. A resistive heater comprising a resistive layer coupled to a power source, said resistive layer comprising a metallic component and one or more oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of said metallic component, wherein said resistive layer has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω·cm, and wherein application of current from said power supply to said resistive layer results in production of heat by said resistive layer.

2. The resistive heater of claim 1, wherein said oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative is present in said resistive layer in an amount resulting in a resistivity of said resistive layer of 0.0001 to 1.0 Ω·cm, and wherein application of current from said power supply to said resistive layer results in production of heat by said resistive layer.

3. The resistive heater of claim 1, wherein said resistive heater is disposed on a substrate.

4. A resistive heater on a substrate, produced by the method comprising the steps of:

a) providing a substrate, a metallic component feedstock, and a gas comprising one or more of oxygen, nitrogen, carbon, and boron;

b) melting said feedstock to produce a stream of molten droplets;

c) reacting said molten droplets with said gas to produce one or more oxide, nitride, carbide, or boride derivatives of said metallic component, wherein a portion of said metallic component reacts with said gas to produce said oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative of said metallic component and a portion of said metallic component remains unreacted;

d) depositing said unreacted metallic component and said oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of said metallic component onto said substrate to produce a resistive layer; and

e) connecting said resistive layer of step (d) to a power supply to produce a resistive heater.

5. The resistive heater of claim 4, wherein said molten droplets have an average diameter of 5 to 150 μm.

6. The resistive heater of claim 4, wherein said resistive layer has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω·cm.

7. The resistive heater of claim 1 or 4, further comprising an electrically insulating layer between said substrate and said resistive layer.

8. The resistive heater of claim 7, wherein said insulating layer comprises aluminum oxide or silicon dioxide.

9. The resistive heater of claim 7, further comprising an adhesion layer between said insulating layer and said substrate.

10. The resistive heater of claim 9, wherein said adhesion layer comprises nickel-chrome alloy or nickel-chrome-aluminum-yttrium alloy.

11. The resistive heater of claim 1 or 4, further comprising a heat reflective layer between said resistive layer and said substrate.

12. The resistive heater of claim 11, wherein said heat reflective layer comprises zirconium oxide.

13. The resistive heater of claim 1 or 4, further comprising a ceramic layer superficial to said resistive layer.

14. The resistive heater of claim 13, wherein said ceramic layer comprises aluminum oxide.

15. The resistive heater of claim 14, wherein said ceramic layer is sealed with nanophase aluminum oxide.

16. The resistive heater of claim 1 or 4, further comprising a metallic layer superficial to said resistive layer.

17. The resistive heater of claim 16, wherein said metallic layer comprises molybdenum or tungsten.

18. The resistive heater of claim 1 or 4, wherein said substrate is an injection mold, a roller, or a platen for semiconductor wafer processing.

19. The resistive heater of claim 1 or 4, wherein said metallic component is titanium (Ti), silicon (Si), aluminum (Al), zirconium (Zr), cobalt (Co), nickel (Ni), or alloys thereof.

20. A method of fabricating a resistive heater on a substrate, said method comprising the steps of:

a) providing a substrate, a metallic component feedstock, and a gas comprising one or more of oxygen, nitrogen, carbon, and boron;

b) melting said feedstock to produce a stream of molten droplets;

c) reacting said molten droplets with said gas to produce one or more oxide, nitride, carbide, or boride derivatives of said metallic component, wherein a portion of said metallic component reacts with said gas to produce said oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative of said metallic component and a portion of said metallic component remains unreacted;

d) depositing said unreacted metallic component and said oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative of said metallic component onto said substrate to produce a resistive layer; and

e) connecting said resistive layer of step (d) to a power supply to produce a resistive heater.

21. The method of claim 20, wherein said melting step (b) and said reacting step (c) are coordinated such that the resistive layer of step (d) has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω·cm.

22. The method of claim 20, wherein said molten droplets of step (b) have an average diameter 5 to 150 μm.

23. The method of claim 20, wherein said resistive layer of step (d) has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω·cm.

24. The method of claim 20, wherein said substrate comprises an electrically insulating layer.

25. The method of claim 20, wherein said substrate comprises an adhesion layer.

26. The method of claim 20, wherein said substrate comprises a heat reflective layer.

27. The method of claim 20, further comprising step (f) applying a ceramic layer superficial to said resistive layer, wherein step (f) is performed before, during, or after step (e).

28. The method of claim 27, further comprising step (g) applying a metallic layer superficial to said ceramic layer, wherein step (g) is performed before, during, or after step (e).

29. The method of claim 20, wherein said substrate is an injection mold, a roller, or a platen for semiconductor wafer processing.

30. The method of claim 20, wherein said metallic component is titanium (Ti), silicon (Si), aluminum (Al), or zirconium (Zr), cobalt (Co), nickel (Ni), or alloys thereof.

31. An injection mold comprising a mold cavity surface and a coating comprising a resistive layer, said coating being disposed on at least a portion of said surface, said resistive layer comprising a metallic component and one or more oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of said metallic component, wherein said resistive layer has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω·cm, and wherein application of current from a power supply to said resistive layer results in production of heat by said resistive layer.

32. The injection mold of claim 31, wherein said oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative of said metallic component is present in said resistive layer in an amount resulting in a resistivity of said resistive layer of 0.0001 to 1.0 Ω·cm, said resistive layer being coupled to a power supply, and wherein application of current from said power supply to said resistive layer results in production of heat by said resistive layer.

33. The injection mold of claim 31, wherein said coating further comprises an electrically insulating layer between said cavity surface and said resistive layer.

34. The injection mold of claim 33, wherein said coating further comprises an adhesion layer between said cavity surface and said insulating layer.

35. The injection mold of claim 31, wherein said coating further comprises a heat reflective layer between said resistive layer and said substrate.

36. The injection mold of claim 31, wherein said coating further comprises a ceramic layer superficial to said resistive layer.

37. The injection mold of claim 31, wherein said coating further comprises a metallic layer superficial to said resistive layer.

38. The injection mold of claim 31, further comprising a runner, wherein said coating is disposed on at least a portion of a surface of said runner.

39. A method of making a molded product, said method comprising the steps of:

a) providing an injection mold comprising a cavity surface and a coating comprising a resistive heater coupled to a power supply, said coating disposed on at least a portion of said cavity surface, wherein said resistive heater comprises a metallic component and one or more oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of said metallic component, wherein said resistive heater has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω·cm, whereby application of current from said power supply to said resistive layer results in production of heat by said resistive layer;

b) heating said resistive heater;

c) injecting a thermoplastic or metal melt into said mold, wherein said heated resistive heater regulates solidification of said melt; and

d) cooling said melt in said mold to form said molded product.

40. The method of claim 39, wherein said resistive heater is produced by a method comprising the steps of:

a) providing a metallic component feedstock and a gas comprising one or more of oxygen, nitrogen, carbon, and boron;

b) melting said feedstock to produce a stream of molten droplets;

c) reacting said molten droplets with said gas to produce one or more oxide, nitride, carbide, or boride derivatives of said metallic component, wherein a portion of said metallic component reacts with said gas to produce said oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of said metallic component, and a portion of said metallic component remains unreacted;

d) depositing said metallic component and said oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of said metallic component to produce a resistive layer; and

e) connecting said resistive layer of step (d) to a power supply to produce said resistive heater.

41. The method of claim 39, wherein said injection mold further comprises a runner, wherein said coating is disposed on at least a portion of a surface of said runner.

42. The method of claim 39, wherein said coating further comprises an electrically insulating layer between said cavity surface and said resistive heater.

43. The method of claim 42, wherein said coating further comprises an adhesion layer between said cavity surface and said insulating layer.

44. The method of claim 39, wherein said coating further comprises a heat reflective layer between said resistive heater and said cavity surface.

45. The method of claim 39, wherein said coating further comprises a ceramic layer superficial to said resistive layer.

46. The method of claim 39, wherein said coating further comprises a metallic layer superficial to said resistive layer.

47. A cylindrical roller comprising an outer surface, an inner surface surrounding a hollow core, and a resistive heater comprising a resistive layer coupled to a power source, said resistive layer comprising a metallic component and one or more oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of said metallic component, wherein said resistive layer has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω·cm, and wherein application of current from said power supply to said resistive layer results in production of heat by said resistive layer, wherein said resistive heater is disposed on said outer surface or said inner surface.

48. A method of drying paper during manufacturing comprising the steps of:

a) providing paper comprising a water content of greater than about 5% and one or more cylindrical rollers, each comprising an outer surface, an inner surface surrounding a hollow core, and a resistive heater comprising a resistive layer coupled to a power source, said resistive layer comprising a metallic component and one or more oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of said metallic component, wherein said resistive layer has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω·cm, and wherein application of current from said power supply to said resistive layer results in production of heat by said resistive layer, wherein said resistive heater is disposed on said outer surface or said inner surface;

b) heating said roller with said resistive heater; and

c) contacting said paper with said roller for a time suitable for drying said paper to a water content of less than about 5%.

49. A semiconductor wafer processing system comprising:

a) an enclosure defining a reaction chamber and comprising a platen;

b) a support structure mounted within the reaction chamber, the support structure mounting a semiconductor wafer to be processed within said chamber; and

c) a resistive heater comprising a resistive layer coupled to a power source, said resistive layer comprising a metallic component and one or more oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of said metallic component, wherein said resistive layer has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω·cm, wherein application of current from said power supply to said resistive layer results in production of heat by said resistive layer, and wherein said heater is disposed on said platen.

50. A method for heating a semiconductor wafer comprising the steps of:

a) providing a semiconductor wafer and a semiconductor wafer processing system comprising:

i) an enclosure defining a reaction chamber and comprising a platen;

ii) a support structure mounted within the reaction chamber, the support structure mounting a semiconductor wafer to be processed within said chamber; and

iii) a resistive heater comprising a resistive layer coupled to a power source, said resistive layer comprising a metallic component and one or more oxide, nitride, carbide, and/or boride derivatives of said metallic component, wherein said resistive layer has a resistivity of 0.0001 to 1.0 Ω·cm, wherein application of current from said power supply to said resistive layer results in production of heat by said resistive layer, and wherein said heater is disposed on said platen; and

b) heating said wafer with said resistive heater.

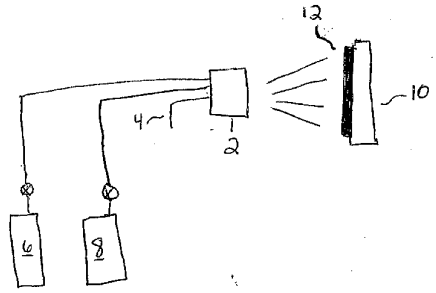


Fig. 1

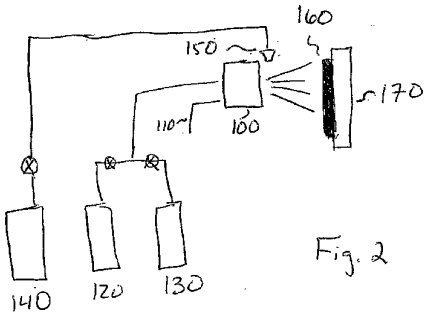


Fig. 2

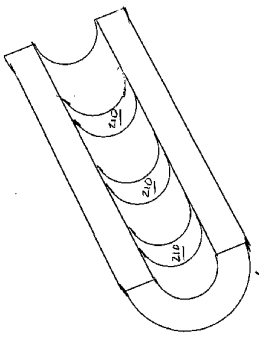


Fig. 3

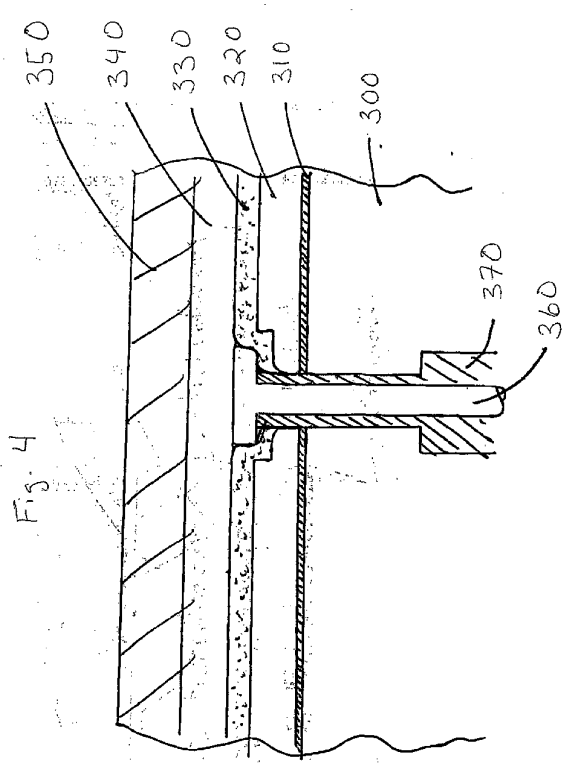


Fig. 4

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
1 August 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/059936 A3

(51) International Patent Classification[7]: H05B 3/22

(21) International Application Number: PCT/US01/44594

(22) International Filing Date:
28 November 2001 (28.11.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/253,969 29 November 2000 (29.11.2000) US

(63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application:
US 60/253,969 (CIP)
Filed on 29 November 2000 (29.11.2000)

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **THERMOCERAMIX, LCC** [US/US]; P.O. Box 1476, Shirley, MA 01464-1476 (US).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **ABBOTT, Richard, C.** [US/US]; 79 Ridgeview Lane, New Boston, NH 03070 (US). **MAGNANT, Gary, P.** [US/US]; 47 Fox Run Road, Topsfield, MA 01983 (US). **GLENN, William, A.** [US/US]; 107 Broadmeadow Road, Groton, MA 01450 (US).

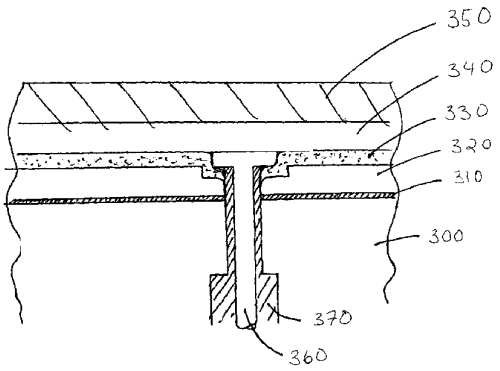
(74) Agent: **ELBING, Karen, L.**; Clark & Elbing LLP, 176 Federal Street, Boston, MA 02110-2214 (US).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),

[Continued on next page]

(54) Title: RESISTIVE HEATERS AND USES THEREOF



(57) Abstract: A metallic resistive heater includes an electrically conductive metallic component (330) (i.e., has low resistivity) and an oxide, nitride, carbide, and/or boride derivative of the metallic component (330) that is electrically insulating (i.e., has high resistivity). The resistivity is controlled in part by controlling the amount of oxide, nitride, carbide, and boride formation during the deposition of the metallic component and the derivative.

WO 02/059936 A3

WO 02/059936 A3

European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
6 February 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/44594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(7) : H05B 3/22
US CL : 219/543; 29/620; 338/308;
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
U.S. : 219/543, 469-471, 544, 553; 338/306-309; 29/611-613, 620; 392/438-439

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JAPIO & Derwent WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3,922,386 A (ROS) 25 November 1975 (25.11.1975), entire document.	1-19
Y	US 5,039,840 A (BOARDMAN) 13 August 1991 (13.08.1991), entire document.	1-19
Y	US 5,616,263 A (HYLLBERG) 01 April 1997 (01.04.1997), entire document.	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* 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 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
26 August 2002 (26.08.2002)

Date of mailing of the international search report
25 OCT 2002

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231
Facsimile No. (703)305-3230

Authorized officer
John A. Jeffery Diane Smith
Telephone No. (703) 308-0861

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US01/44594

BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING

Group I, claim(s) 1-19, drawn to a resistive heater.

Group II, claim(s) 20-30, drawn to a method of fabricating a resistive heater.

Group III, claim(s) 31-38, drawn to an injection mold.

Group IV, claim(s) 39-46, drawn to a method of making a molded product.

Group V, claim(s) 47, drawn to a roller.

Group VI, claim(s) 48, drawn to a method of drying paper.

Group VII, claim(s) 49 and 50, drawn to a semiconductor wafer heating system and method.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
Ｃ２３Ｃ 4/10	Ｂ２９Ｃ 45/73		４Ｆ２０２
Ｃ２３Ｃ 16/46	Ｃ２３Ｃ 4/06		４Ｋ０３０
Ｆ２６Ｂ 13/04	Ｃ２３Ｃ 4/10		４Ｋ０３１
Ｈ０１Ｌ 21/31	Ｃ２３Ｃ 16/46		５Ｆ０４５
Ｈ０５Ｂ 3/12	Ｆ２６Ｂ 13/04		
Ｈ０５Ｂ 3/14	Ｈ０１Ｌ 21/31	Ｅ	
Ｈ０５Ｂ 3/20	Ｈ０５Ｂ 3/12	Ａ	
Ｈ０５Ｂ 3/68	Ｈ０５Ｂ 3/14	Ｂ	
// Ｈ０５Ｂ 3/00	Ｈ０５Ｂ 3/20	３２８	
	Ｈ０５Ｂ 3/20	３３０	
	Ｈ０５Ｂ 3/68		
	Ｈ０５Ｂ 3/00	３３５	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マグナント、 ゲーリー ピー.
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 ０１９８３ トップスフィールド フォックス ラン ロード ４７
(72)発明者 グレン、 ウィリアム エー.
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 ０１４５０ グロトン ブロードミードウ ロード １０７

Ｆターム(参考) 3K034 AA02 AA03 AA04 AA08 AA16 AA17 AA36 BA02 BA06 BA13
BA17 BB02 BB06 BB14 BC02 BC12 BC23 CA02 CA17 CA23
CA33 FA02 FA05
3K058 AA86 AA88 BA18 DA01
3K092 PP08 PP20 QA07 QB02 QB04 QB08 QB10 QB12 QB31 QB59
QB61 QB62 QB63 QB67 QC05 QC20 QC25 QC50 QC65 QC66
SS02 TT26 VV18
3L113 AA02 AB05 AC08 AC32 BA30
4E093 NA01 NB05
4F202 AJ02 AJ06 AJ07 AJ09 AJ11 AJ13 AK07 AK09 AK13 CA11
CB01 CD30 CK02 CN01 CN05 CN18 CN30
4K030 BB05 CA04 CA12 KA24
4K031 AA03 AA08 AB02 AB03 AB04 AB05 AB07 CB21 CB36 CB37
DA01 DA03 DA04
5F045 AA20 AB31 EK07 EK08