

(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2012-507418
(P2012-507418A)

(43) 公表日 平成24年3月29日(2012.3.29)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
B 4 1 J 2/135 (2006.01) B 4 1 J 3/04 1 O 3 N 2 C O 5 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2011-534676 (P2011-534676)
 (86) (22) 出願日 平成21年10月27日 (2009.10.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年6月17日 (2011.6.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/062194
 (87) 国際公開番号 W02010/051272
 (87) 国際公開日 平成22年5月6日 (2010.5.6)
 (31) 優先権主張番号 61/109,754
 (32) 優先日 平成20年10月30日 (2008.10.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100083116
 弁理士 松浦 憲三
 (72) 発明者 岡村 好真
 アメリカ合衆国 95124 カリフォル
 ニア州、サンノゼ、セリンダ レイン 5
 O 1 9
 Fターム(参考) 2C057 AF72 AF93 AP13 AP58 AP61
 AQ02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流体吐出装置上の非湿潤性被膜

(57) 【要約】

流体吐出装置は、外面と内面とを有する基板を含む。非湿潤性被覆が、外面の少なくとも一部を被覆することができ、流路内に実質的に存在しないことができる。非湿潤性被覆は、分子集合体で構成されていてもよい。非湿潤性被覆の前駆体は、基板よりも高い温度でチャンバ内に流れてもよい。非湿潤性被覆は、シード層の上にあってもよい。シード層の外側部分は、内側部分よりも、高い水分子の濃度又は高い密度を有していてもよい。外側部分は、内側部分よりも大きい水の分圧と母材前駆体の分圧との比で堆積されてもよい。酸素プラズマを外面上のシード層に当ててもよく、非湿潤性被覆をシード層上に置いてもよい。

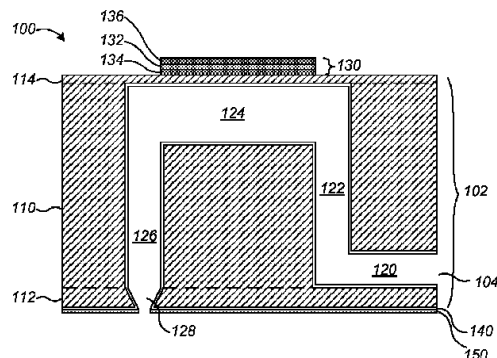


FIG. 1A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

外面と、前記外面内のオリフィスへの流体の流路を画成する内面と、を有する基板と、前記外面の少なくとも一部を被覆し、前記流路内に実質的に存在しない、非湿潤性被覆であって、分子集合体で構成される非湿潤性被覆と、を含む流体吐出装置。

【請求項 2】

前記基板の前記内面と前記外面とを被覆し、前記基板とは異なる組成の、無機シード層を更に含み、

前記非湿潤性被覆は前記シード層上に直接配置される、

10

請求項 1 に記載の流体吐出装置。

【請求項 3】

前記基板は単結晶シリコンで構成され、前記シード層は酸化シリコンである、請求項 2 に記載の流体吐出装置。

【請求項 4】

前記非湿潤性被覆は前記基板上に直接配置される、請求項 1 に記載の流体吐出装置。

【請求項 5】

前記非湿潤性被覆は、一端が $-CF_3$ 基で終端された炭素鎖を有する分子を含む、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の流体吐出装置。

【請求項 6】

20

前記非湿潤性被覆は、トリデカフルオロ $1, 1, 2, 2$ テトラヒドロオクチルトリクロロシラン (FOTS) 及び $1H, 1H, 2H, 2H$ ペルフルオロデシル - トリクロロシラン (FDTS) からなる群の少なくとも一つの前駆体で構成される分子を含む、請求項 5 に記載の流体吐出装置。

【請求項 7】

前記非湿潤性被覆は $50 \sim 1000$ オングストロームの厚さを有する、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の流体吐出装置。

【請求項 8】

前記非湿潤性被覆は、実質的に化学結合なしで実質的に分子間力により分子集合体内に保持される複数の同一分子を含む、請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の流体吐出装置。

30

【請求項 9】

流体吐出装置上に非湿潤性被覆を形成する方法であって、

流体吐出装置を第 1 の温度でチャンバ内に保持する工程と、

前記非湿潤性被覆の前駆体を、前記第 1 の温度よりも高い第 2 の温度で前記チャンバ内に流す工程と、

を含む方法。

【請求項 10】

前記流体吐出装置を保持する前記チャンバ内の支持体を、前記チャンバに前記前駆体のガスを供給するガスマニホールドよりも、低い温度に維持する工程を更に含む、請求項 9 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記支持体と前記ガスマニホールドとの温度差が少なくとも 70° である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記支持体を室温よりも低い温度に冷却するとともに前記ガスマニホールドを室温以上に維持する工程を更に含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記支持体を室温に維持するとともに前記ガスマニホールドを室温よりも高い温度に加熱する工程を更に含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

50

前記前駆体はトリデカフルオロ $1, 1, 2, 2$ テトラヒドロオクチルトリクロロシラン (FOTS) 又は $1H, 1H, 2H, 2H$ ペルフルオロデシル-トリクロロシラン (FDTS) の少なくとも一つを含む、請求項9乃至13のいずれかに記載の方法。

【請求項15】

前記流体吐出装置の流体吐出用の流路を画成する内面から前記非湿潤性被覆を除去する工程を更に含む、請求項9乃至14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】

外面と、前記外面内のオリフィスへの流体の流路を画成する内面と、を有する基板と、少なくとも前記基板の前記外面を被覆し、前記基板とは異なる組成のシード層であって、前記シード層は無機母材内にトラップされた水分子を含み、前記シード層は内側部分と前記内側部分よりも前記基板から遠い外側部分とを含み、前記外側部分は前記内側部分よりも高い水分子の濃度を有する、シード層と、

10

前記シード層上の非湿潤性被覆であって、前記外面の少なくとも一部を被覆し、前記流路内に実質的に存在しない、非湿潤性被覆と、を含む流体吐出装置。

【請求項17】

前記シード層は約 200nm までの合計厚を有する、請求項16に記載の流体吐出装置

【請求項18】

前記外側部分は約 $50 \sim 500$ オングストロームの厚さを有する、請求項16に記載の流体吐出装置。

20

【請求項19】

前記シード層の母材は無機酸化物である、請求項16乃至18のいずれかに記載の流体吐出装置。

【請求項20】

前記無機酸化物は二酸化シリコンである、請求項19に記載の流体吐出装置。

【請求項21】

前記非湿潤性被覆は、前記二酸化シリコンに結合されたシロキサンを含む、請求項20に記載の流体吐出装置。

【請求項22】

前記シード層は前記内面を被覆する、請求項16乃至21のいずれかに記載の流体吐出装置。

30

【請求項23】

流体吐出装置上に非湿潤性被覆を形成する方法であって、無機母材内にトラップされた水分子を含むシード層を基板の外面上に堆積する工程であって、

第1の水の分圧と母材前駆体の分圧との比で、前記シード層の内側部分を前記基板上に堆積する工程と、

前記第1の比より大きい、第2の水の分圧と母材前駆体の分圧との比で、前記シード層の外側部分を前記内側部分上に堆積する工程と、

40

を含む、堆積工程と、非湿潤性被覆を前記シード層上に堆積する工程と、を含む方法。

【請求項24】

前記無機母材は二酸化シリコンである、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

前記基板は単結晶シリコンである、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

前記非湿潤性被覆は、前記シード層に化学的に結合されたシロキサンを含む、請求項24に記載の方法。

50

- 【請求項 27】
前記母材前駆体は SiCl_4 を含む、請求項 23 乃至 26 のいずれかに記載の方法。
- 【請求項 28】
前記第 1 の $\text{H}_2\text{O} : \text{SiCl}_4$ の比は 2 : 1 よりも小さい、請求項 27 に記載の方法。
- 【請求項 29】
前記第 2 の $\text{H}_2\text{O} : \text{SiCl}_4$ の比は 2 : 1 より大きい、請求項 27 に記載の方法。
- 【請求項 30】
前記外側部分は約 50 ~ 500 オングストロームの厚さを有する、請求項 23 乃至 29 のいずれかに記載の方法。
- 【請求項 31】 10
外面と、前記外面内のオリフィスへの流体の流路を画成する内面と、を有する基板と、前記基板の前記外面の少なくとも一部を被覆し、前記基板とは異なる組成のシード層であって、前記シード層は、第 1 の密度を有する内側部分と前記内側部分よりも前記基板から遠い外側部分とを含み、前記外側部分は、前記第 1 の密度よりも高い第 2 の密度を有する、シード層と、
前記シード層の上の非湿潤性被覆であって、前記外面の少なくとも一部を被覆し、前記流路内に実質的に存在しない、非湿潤性被覆と、
を含む流体吐出装置。
- 【請求項 32】 20
前記シード層は二酸化シリコンを含む、請求項 31 に記載の流体吐出装置。
- 【請求項 33】
前記基板は単結晶シリコンである、請求項 32 に記載の流体吐出装置。
- 【請求項 34】
前記非湿潤性被覆は、前記シード層に化学的に結合されたシロキサンを含む、請求項 32 に記載の流体吐出装置。
- 【請求項 35】
前記第 1 の密度は約 2.0 g/cm^3 である、請求項 31 乃至 34 のいずれかに記載の流体吐出装置。
- 【請求項 36】
前記第 2 の密度は少なくとも 2.4 g/cm^3 である、請求項 31 乃至 35 のいずれかに記載の流体吐出装置。 30
- 【請求項 37】
前記第 2 の密度は約 2.7 g/cm^3 である、請求項 36 に記載の流体吐出装置。
- 【請求項 38】
前記第 2 の密度は、前記第 1 の密度よりも少なくとも約 0.3 g/cm^3 高い、請求項 31 乃至 37 のいずれかに記載の流体吐出装置。
- 【請求項 39】
前記外側部分の厚さは約 40 オングストロームである、請求項 31 乃至 38 のいずれかに記載の流体吐出装置。
- 【請求項 40】 40
流体吐出装置上に非湿潤性被覆を形成する方法であって、
シード層を基板の外面上に堆積する工程と、
前記外面上の前記シード層に酸素プラズマを当てる工程と、
分子集合体である非湿潤性被覆を前記外面上の前記シード層上に堆積する工程と、
を含む方法。
- 【請求項 41】
前記シード層を前記外面内のオリフィスへの流体の流路を画成する前記基板の内面上に堆積する工程を更に含む、請求項 40 に記載の方法。
- 【請求項 42】 50
前記非湿潤性被覆を前記内面上に堆積する工程を更に含む、請求項 41 に記載の方法。

【請求項 4 3】

前記内面上の前記非湿潤性被覆を除去する工程を更に含む、請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 4】

前記シード層は二酸化シリコンを含む、請求項 4 0 乃至 4 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 4 5】

前記基板は単結晶シリコンである、請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 4 6】

前記非湿潤性被覆は、前記シード層に化学的に結合するシロキサンを含む、請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 4 7】

前記シード層を堆積する工程は、前記酸化シリコンを形成する化学反応において消費される水母材比よりも大きい水の分圧と母材前駆体の分圧との比で、前記シード層の少なくとも一部を堆積する工程を含む、請求項 4 4 に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記母材前駆体は SiCl_4 を含む、請求項 4 7 に記載の方法。

【請求項 4 9】

水の分圧と母材前駆体の分圧との前記比は 2 : 1 よりも大きい、請求項 4 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書は流体吐出装置上の被膜に関する。

【背景技術】

【0002】

流体吐出装置（例えばインクジェットプリントヘッド）は通常、内面と、流体が吐出されるオリフィスと、外面と、を有する。流体がオリフィスから吐出されると、流体が流体吐出装置の外面上に蓄積する可能性がある。流体がオリフィス近傍の外面上に蓄積すると、更にオリフィスから吐出される流体は、蓄積された流体との相互作用により（例えば表面張力により）、意図された移動路からそらされたり完全に遮断されたりする可能性がある。

【0003】

表面を被覆するためにテフロン（登録商標）、フルオロカーボンポリマーなどの非湿潤性被膜を使用することができる。しかしながら、テフロン（登録商標）やフルオロカーボンポリマーは通常は柔らかく、耐久性のある被覆ではない。これらの被膜はまた、高価でかつパターン化が困難である。

【発明の概要】

【0004】

一態様において、流体吐出装置は、外面と外面内のオリフィスへの流体の流路を画成する内面とを有する基板と、外面の少なくとも一部を被覆し、かつ流路内に実質的に存在しない非湿潤性被膜と、を含む。非湿潤性被膜は、分子集合体で構成される。

【0005】

実施形態は、以下の一つ又は複数を含んでいてもよい。基板とは異なる組成の無機シード層が基板の内面と外面とを被覆していてもよく、非湿潤性被膜はシード層上に直接配置されていてもよい。基板は単結晶シリコンで構成されていてもよく、シード層は酸化シリコンであってもよい。非湿潤性被膜は、基板上に直接配置されていてもよい。非湿潤性被膜は、一端が CF_3 基で終端された炭素鎖を有する分子を含む。非湿潤性被膜は、トリデカフルオロ 1, 1, 2, 2 テトラヒドロオクチルトリクロロシラン (FOTS) 及び 1H, 1H, 2H, 2H ペルフルオロデシル - トリクロロシラン (FDTS) からなる群の少なくとも一つの前駆体で構成される分子を含んでいてもよい。非湿潤性被膜は、50 ~ 1000 オングストロームの厚さを有していてもよい。非湿潤性被膜は、実質的に化学結合

10

20

30

40

50

なしで実質的に分子間力により分子集合体内に保持される複数の同一分子を含んでいてもよい。

【0006】

別の態様において、流体吐出装置上に非湿潤性被膜を形成する方法は、流体吐出装置を第1の温度でチャンバ内に保持する工程と、非湿潤性被膜の前駆体を、第1の温度よりも高い第2の温度でチャンバ内に流す工程と、を含む。

【0007】

実施形態は、以下の一つ又は複数を含んでいてもよい。流体吐出装置を保持するチャンバ内の支持体は、チャンバに前駆体のガスを供給するためのガスマニホールドよりも、低い温度に維持されてもよい。支持体とガスマニホールドとの温度差が少なくとも70度であつてもよい。支持体は室温よりも低い温度に冷却されてもよく、ガスマニホールドは室温以上に維持されてもよい。支持体は室温に維持されてもよく、ガスマニホールドは室温よりも高い温度に加熱されてもよい。前駆体は、トリデカフルオロ1,1,2,2テトラヒドロオクチルトリクロロシラン(FOTS)又は1H,1H,2H,2Hペルフルオロデシルトリクロロシラン(FDTS)の少なくとも一つを含んでいてもよい。非湿潤性被膜は、流体吐出装置の流体吐出用の流路を画成する内面から除去されてもよい。

10

【0008】

別の態様において、流体吐出装置は、外面と外面内のオリフィスへの流体の流路を画成する内面とを有する基板と、少なくとも基板の外面を被覆し、基板とは異なる組成のシード層と、シード層上の非湿潤性被膜であつて、外面の少なくとも一部を被覆し、流路内に実質的に存在しない、非湿潤性被膜と、を含む。シード層は、無機母材内にトラップされた水分子を含む。シード層は、内側部分と内側部分よりも基板から遠い外側部分とを含む。外側部分は、内側部分よりも高い水分子の濃度を有する。

20

【0009】

実施形態は、以下の一つ又は複数を含んでいてもよい。シード層は、約200nmまでの合計厚を有していてもよい。外側部分は、約50~500オングストロームの厚さを有していてもよい。シード層の母材は、無機酸化物であつてもよい。無機酸化物は、二酸化シリコンであつてもよい。非湿潤性被膜は、二酸化シリコンに結合されたシロキサンを含んでいてもよい。シード層は、内面を被覆していてもよい。

30

【0010】

別の態様において、流体吐出装置上に非湿潤性被膜を形成する方法は、無機母材内にトラップされた水分子を含むシード層を基板の外面上に堆積する工程と、非湿潤性被膜をシード層上に堆積する工程と、を含む。層の堆積工程は、第1の水の分圧と母材前駆体の分圧との比でシード層の内側部分を基板上に堆積する工程と、第1の比より大きい第2の水の分圧と母材前駆体の分圧との比でシード層の外側部分を内側部分上に堆積する工程と、を含む。

【0011】

実施形態は、以下の一つ又は複数を含んでいてもよい。無機母材は、二酸化シリコンであつてもよい。基板は、単結晶シリコンであつてもよい。非湿潤性被膜は、シード層に化学的に結合されたシロキサンを含んでいてもよい。母材前駆体は、 SiCl_4 を含んでいてもよい。第1の $\text{H}_2\text{O}:\text{SiCl}_4$ の比は、2:1よりも小さくてもよい。第2の $\text{H}_2\text{O}:\text{SiCl}_4$ の比は、2:1よりも大きくてもよい。外側部分は、約50~500オングストロームの厚さを有していてもよい。

40

【0012】

別の態様において、流体吐出装置は、外面と外面内のオリフィスへの流体の流路を画成する内面とを有する基板と、基板の外面の少なくとも一部を被覆し、基板とは異なる組成のシード層と、シード層上の非湿潤性被膜であつて、外面の少なくとも一部を被覆し、流路内に実質的に存在しない、非湿潤性被膜と、を含む。シード層は、第1の密度を有する内側部分と内側部分よりも基板から遠い外側部分とを含み、外側部分は、第1の密度よりも高い第2の密度を有する。

50

【0013】

実施形態は、以下の一つ又は複数を含んでいてもよい。シード層は、二酸化シリコンを含んでいてもよい。基板は、単結晶シリコンであってもよい。非湿潤性被膜は、シード層に化学的に結合されたシロキサンを含んでいてもよい。第1の密度は、約 2.0 g/cm^3 であってもよい。第2の密度は、少なくとも 2.4 g/cm^3 (例えば約 2.7 g/cm^3) であってもよい。第2の密度は、第1の密度よりも少なくとも約 0.3 g/cm^3 高くてもよい。外側部分の厚さは、約40オングストロームであってもよい。

【0014】

別の態様において、流体吐出装置上に非湿潤性被膜を形成する方法は、シード層を基板の外面上に堆積する工程と、外面上のシード層に酸素プラズマを当てる工程と、非湿潤性被膜を外面上のシード層上に堆積する工程と、を含む。

10

【0015】

実施形態は、以下の一つ又は複数を含んでいてもよい。シード層は、外面内のオリフィスへの流体の流路を画成する基板の内面上に堆積されてもよい。非湿潤性被膜は、内面上に堆積されてもよい。内面上の非湿潤性被膜は、除去されてもよい。シード層は、二酸化シリコンを含んでいてもよい。基板は、単結晶シリコンであってもよい。非湿潤性被膜は、シード層に化学的に接合するシロキサンを含んでいてもよい。シード層の少なくとも一部は、酸化シリコンを形成する化学反応において消費される水母材比よりも大きい水の分圧と母材前駆体の分圧との比で堆積されてもよい。母材前駆体は、 SiCl_4 を含んでいてもよい。水の分圧と母材前駆体の分圧との比は、2:1よりも大きくてもよい。

20

【0016】

いくつかの実施形態は、次の利点の一つ又は複数をも有することができる。オリフィスを囲む外面は非湿潤性であることができ、吐出される流体と接触する内面は湿潤性であることができる。非湿潤性被膜は流体吐出装置の外面上への流体の蓄積を低減することができる。これにより流体吐出装置の信頼性を改善することができる。非湿潤性被膜は、より高密度であることができ、これにより、非湿潤性被膜をより広範囲の流体に対してより耐久性を高めかつ不溶性とすることができる。非湿潤性被膜下のシード層は、より高密度であることができ、これにより、シード層をより広範囲の流体に対してより耐久性を高めかつ不溶性とすることができる。非湿潤性被膜は、より厚くすることができる。これにより、非湿潤性被膜の耐久性を改善することができる。オーバーコート層が、流体吐出装置の内面を覆うことができる。吐出される流体と接触する面上の高湿潤性オーバーコート層は、液滴サイズ、吐出速度、及び他の流体吐出特性に関する制御を改善することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1A】図1Aは、例示的な流体吐出装置の断面図である。

【図1B】図1Bは、図1Aの流体吐出装置のノズルの拡大図である。

【図2A】図2Aは、非湿潤性被膜単分子層の概略図である。

【図2B】図2Bは、非湿潤性被膜集合体の概略図である。

【図2C】図2Cは、非湿潤性被膜の例示的な分子の化学構造の概略図である。

【図3A】図3Aは、流体吐出装置を形成する例示的な工程を示す。

40

【図3B】図3Bは、流体吐出装置を形成する例示的な工程を示す。

【図3C】図3Cは、流体吐出装置を形成する例示的な工程を示す。

【図3D】図3Dは、流体吐出装置を形成する例示的な工程を示す。

【図3E】図3Eは、流体吐出装置を形成する例示的な工程を示す。

【図3F】図3Fは、流体吐出装置を形成する例示的な工程を示す。

【図3G】図3Gは、流体吐出装置を形成する例示的な工程を示す。

【図4】図4は、非湿潤性被膜のシード層を含まない別の例示的な流体吐出装置におけるノズルの断面図である。

【図5A】図5Aは、オーバーコート層を含む別の例示的な流体吐出装置におけるノズルの断面図である。

50

【図 5 B】図 5 B は、図 5 A に示す流体吐出装置を形成する例示的な工程における一段階を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

図 1 A は、流体吐出装置 100（例えばインクジェットプリントヘッドのノズル）の断面図であり、本明細書では検討されないその態様は米国特許出願公開第 2008-0020573 号明細書（その全体を参照として本明細書に援用する）に記載されるように実施可能である。

【0019】

流体吐出装置 100 は、流体流路 104 が形成された基板 102 を含む。基板 102 は、流路体 110 と、ノズル層 112 と、膜層 114 とを含むことができる。流体流路 104 は、流体入口 120 と、上行路 122 と、膜層 114 に隣接するポンプ室 124 と、下行路 126 と、ノズル層 112 を貫通して形成されるノズル 128 とを含むことができる。流路体 110、ノズル層 112 及び膜層 114 は、それぞれシリコン（例えば単結晶シリコン）であってもよい。いくつかの実施形態では、流路体 110、ノズル層 112 及び膜層 114 は、互いに融着（シリコン間結合）されている。いくつかの実施形態では、流路モジュール 110 及びノズル層 112 は、モノリシック体の一部である。

【0020】

アクチュエータ 130 が、ポンプ室 124 の上の膜層 114 の上に置かれている。アクチュエータ 130 は、圧電層 132 と、下部電極 134（例えばアース電極）と、上部電極 136（例えば駆動電極）とを含むことができる。動作中、アクチュエータ 130 は、ポンプ室 124 の上の膜層 114 を撓ませ、ポンプ室 124 内の液体（例えばインク（例えば水性インク））を加圧して、その液体が下行路 126 を通じて流れてノズル層 112 内のノズル 128 を通じて吐出されるようにする。

【0021】

無機シード層 140 が、ノズル層 112 の外面と、流路 110 を画成する基板 102 の内面とを覆っている。無機層 140 は、シラン又はシロキサン被膜の接着性を促進する材料、例えば無機酸化物（例えば二酸化シリコン（ SiO_2 ））で構成されていてもよい。酸化物層の厚さは、約 5 nm ~ 約 200 nm であってもよい。随意的に、図 1 B に示すように、無機層 140 の外側部分 142 は無機層 140 の残りの部分よりも高い密度を有することができる。例えば、外側部分 142 は 2.4 g/cm^3 以上（例えば 2.7 g/cm^3 ）の密度を有することができる、内側部分は約 2.0 g/cm^3 の密度を有することができる。外側部分 142 は、約 60 オングストローム以下の厚さ（例えば約 40 オングストロームの厚さ）を有することができる。シードの外側部分の密度を高めることにより、より広範囲の流体に対して耐久性及び不溶性を高めることができる。或いは、無機層 140 は一貫してほぼ同じ密度を有していてもよい。

【0022】

随意的に、図 1 B に示すように、無機層 140 の外側部分 144 は、無機層 140 の残りの部分よりも高い濃度で水をトラップすることができる。外側部分 144 の厚さは、約 50 ~ 500 オングストロームである。水濃度を高めることにより、無機層 140 の表面における -OH 基の濃度を上昇させ、これにより非湿潤性被膜の分子の付着点の濃度を高めて、非湿潤性被膜の密度を高めることができる。しかしながら、無機層 140 の表面における -OH 基のより高い濃度はまた、無機層自体の化学的耐性を低める可能性がある。或いは、無機層 144 は一貫してほぼ同じ水濃度を有していてもよい。

【0023】

水濃度が高い外側部分 144 と密度が高い外側部分 142 とは、個々に存在してもよいし或いは組み合わせられて存在してもよい。

【0024】

非湿潤性被膜 150（例えば疎水性材料の層）が、流体吐出装置 100 の外面上の無機層 140 を覆っていて、例えば、非湿潤性被膜は流路 104 内に存在しない。図 2 A に示

すように、非湿潤性被膜 150 は自己組織化単分子層、即ち単一の分子の層であってもよい。このような非湿潤性被膜単分子層 150 の厚さは、約 10 ~ 20 オングストローム（例えば約 15 オングストローム）である。或いは、図 2 B に示すように、非湿潤性被膜 150 は分子集合体であってもよい。分子集合体内では、分子 152 は、互いに離れているが、イオン結合又は共有結合ではなく分子間力（例えば、水素結合及び / 又はファンデルワールス力）により集合体として保持される。このような非湿潤性被膜集合体 150 の厚さは、約 50 ~ 1000 オングストロームである。非湿潤性被膜の厚さの増加により、非湿潤性被膜を、より広範囲の流体に対しより耐久性がありかつ耐性のあるものにする。

【0025】

非湿潤性被膜の分子は、一端が $-CF_3$ 基によって終端された一つ又は複数の炭素鎖を含むことができる。炭素鎖の他端は、 $SiCl_3$ 基で終端されてもよいし、或いは分子が酸化シリコン層 140 に結合される場合は、酸化シリコン層の酸素原子に結合される Si 原子で終端されてもよい（ Si 原子の残りの結合は、隣接する非湿潤性被膜分子の末端 Si 原子にも結合される酸素原子、又は OH 基、或いはその両方で満たされていてもよい。一般的には、非湿潤性被膜の密度が高いほど、このような OH 基の濃度は低くなる）。炭素鎖は、完全に飽和していてもよいし、或いは部分的に不飽和であってもよい。炭素鎖内の炭素原子のいくつかについては、水素原子をフッ素で置換することができる。炭素鎖中の炭素の数は、3 ~ 10 であってもよい。例えば、炭素鎖は $(CH_2)_M (CF_2)_N CF_3$ であってもよいであろう（ここで、 $M \geq 2$ 、 $N \geq 0$ 、 $M + N \geq 2$ 、例えば $(CH_2)_2 (CF_2)_7 CF_3$ ）。

【0026】

図 2 C に示すように、基板 102 に隣接する非湿潤性被膜（即ち、単分子層又は基板に隣接する分子集合体の一部）の分子は、無機層 140 の酸化シリコンとの結合を形成するシロキサンであってもよい。

【0027】

流体吐出装置（例えばインクジェットプリントヘッドのノズル）上に非湿潤性被膜を形成する工程は、図 3 A に示すように、被覆されていない基板 102 で始まる。被覆されていない基板 102 は、単結晶シリコンで構成されていてもよい。いくつかの実施形態では、自然酸化層（自然酸化物の厚さは通常 1 ~ 3 nm である）が基板 102 の表面上に既に存在する。

【0028】

無機シード層 140 により被覆される表面を、被覆前に例えば酸素プラズマを当てることにより洗浄することができる。この工程では、誘導結合プラズマ（ICP: inductively coupled plasma）源が、有機材料をエッチングして清浄な酸化物表面をもたらす活性酸素ラジカルを生成するために使用される。

【0029】

図 3 B に示すように、無機シード層 140 は、内面と外面とを含む流体吐出装置の露出面上（例えばノズル層 112 及び流体流路 104 の外側）に堆積される。 SiO_2 の無機シード層 140 は、被覆されていない流体吐出装置 100 を収納した化学気相堆積（CVD）反応炉内に $SiCl_4$ 及び水蒸気を導入することにより、ノズル層 112 及び流路モジュール 104 の露出面上に形成可能である。チャンバ内が減圧された後に、CVD チャンバと真空ポンプとの間のバルブが閉じられ、 $SiCl_4$ と H_2O との蒸気がチャンバ内に導入される。 $SiCl_4$ の分圧は 0.05 ~ 40 Torr（例えば 0.1 ~ 5 Torr）であってもよく、 H_2O の分圧は 0.05 ~ 20 Torr（例えば 0.2 ~ 10 Torr）であってもよい。シード層 140 は、室温付近から約 100 °C の間の温度に加熱される基板上に堆積されてもよい。例えば、基板は加熱されなくてもよいかもしれないが、CVD チャンバは 350 °C に加熱されてもよい。

【0030】

CVD 製造工程のいくつかの実施形態では、シード層 140 は、 H_2O の分圧と $SiCl_4$ の分圧との比が異なる二段階の処理で堆積される。具体的には、シード層の外側部分

10

20

30

40

50

144を配置する第2の工程では、 $H_2O : SiCl_4$ の分圧比は、基板102により近いシード層の部分を配置する第1の工程における比よりも大きくてもよい。第1の工程は、第2の工程よりも高い H_2O の分圧で実行可能である。いくつかの実施形態では、第1の工程では $H_2O : SiCl_4$ の分圧比は2 : 1よりも小さくてもよく（例えば約1 : 1）、第2の工程では $H_2O : SiCl_4$ の分圧比は2 : 1以上であってよい（例えば、2 : 1 ~ 3 : 1）。例えば、 $SiCl_4$ の分圧は、両工程において約2 Torrであってよく、 H_2O の分圧は、第1の工程では約2 Torr、第2の工程では約4 ~ 6 Torrであってよい。第2の工程は、外側部分144が約50 ~ 500オングストロームの厚さを有するように十分な持続時間で行われてもよい。

【0031】

いかなる特定理論にも限定されないが、より大きな $H_2O : SiCl_4$ の分圧比で第2の堆積工程を行うことにより、より高い濃度の H_2O が外側部分144の SiO_2 母材内にトラップされる。その結果、より高い濃度の-OH基が無機層140の表面に存在することができる。

【0032】

より大きな $H_2O : SiCl_4$ の分圧比で第2の堆積工程を実行することに代えて又は加えて、第2の堆積工程を第1の工程よりも低い基板温度で実行してもよい。例えば、第1の堆積工程は基板が約50 ~ 60 で、第2の堆積工程は約35 で、それぞれ実行可能である。いかなる特定理論にも限定されないが、より低い温度で第2の堆積工程を実行することも、無機層140の表面に存在する-OH基の濃度を増加させる。

【0033】

製造工程のいくつかの実施形態では、シード層140全体が、温度又はより大きな $H_2O : SiCl_4$ の分圧比の変更なしに単一の連続工程で堆積されてもよい。再び、いかなる特定理論にも限定されないが、これにより、 SiO_2 母材内にトラップされた H_2O の濃度をシード層140全体にわたってより均一にすることができる。

【0034】

無機シード層140の合計厚は約5 nm ~ 約200 nmである。吐出されるいくつかの流体について、無機層の厚さによって性能が影響を受ける可能性がある。いくつかの「困難な」流体について、例えば30 nm以上（例えば40 nm以上又は50 nm以上）の厚い層は性能を改善する。このような「困難な」流体として、例えば、様々な導電性ポリマー及び発光性ポリマー（例えば、ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフエン）（PEDOT）、又はDow ChemicalのDOW Green K2などの発光性ポリマー、更には化学的活性度が高い顔料及び/又は分散剤を含むインクなどの、化学的活性度が高いインクを挙げることができる。

【0035】

次に、流体吐出装置を酸素 O_2 プラズマ処理工程に付すことができる。具体的には、無機シード層140の内面及び外面の両方が O_2 プラズマに晒される。酸素プラズマ処理は、例えばYield Engineering Systemsの陽極結合プラズマ器において、 O_2 流速80 sccm、圧力0.2 Torr、RF電力500 W、及び処理時間5分で実行可能である。

【0036】

図3Cに示すように、 O_2 プラズマ処理は酸化シリコンシード層140の外側部分142を緻密にすることができる。例えば、外側部分142は $2.4 g/cm^3$ 以上の密度を有することができる、シード層140の下側部分は約 $2.0 g/cm^3$ の密度を有することができる。更に、 O_2 プラズマ処理は、外側部分（例えば外側部分144）が大きい $H_2O : SiCl_4$ の分圧比で（例えば2 : 1より大きい $H_2O : SiCl_4$ の圧力比で）堆積されていた場合に、緻密化により有効である。このような場合、外側部分142は、約 $2.7 g/cm^3$ の密度を有することができる。外側部分142は、約40オングストロームの厚さを有することができる。

【0037】

10

20

30

40

50

次に、図3Dに示すように、非湿潤性被膜150（例えば疎水性材料の層）が、流路104の外面及び内面の両方を含む流体吐出装置の露出表面上に堆積される。非湿潤性被膜150は、ブラッシング、ローリング、又はスピニングされるのではなく、むしろ蒸着を利用して堆積可能である。

【0038】

非湿潤性被膜150は、例えば低圧のCVD反応装置内に前駆体及び水蒸気を導入することにより、堆積させることができる。前駆体の分圧は0.05~1 Torr（例えば0.1~0.5 Torr）であってもよく、H₂Oの分圧は0.05~20 Torr（例えば0.1~2 Torr）であってもよい。堆積温度は、室温から約100 °Cであってもよい。被覆処理及び無機シード層140の形成は、一例として、Applied Microstructures, Inc.のMolecular Vapor Deposition (MVD)（商標）装置を使用して実行されてもよい。

10

【0039】

非湿潤性被膜150に適する前駆体としては、一例として、非湿潤性である末端と流体吐出装置の表面に付着可能な末端とを有する分子を含む前駆体が挙げられる。例えば、一端が-CF₃基で第2の端が-SiCl₃基で終端された炭素鎖を含む前駆体分子を使用することができる。シリコン表面に付着するのに好適な前駆体の具体的な例として、トリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチトリクロロシラン(FOTS)及び1H,1H,2H,2H-ペルフルオロデシル-トリクロロシラン(FDTS)を挙げることができる。非湿潤性被膜の他の例としては、3,3,3-トリフルオロプロピルトリクロロシラン(CF₃(CH₂)₂SiCl₃)及び3,3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロヘキシルトリクロロシラン(CF₃(CF₂)₃(CH₂)₂SiCl₃)が挙げられる。いかなる特定理論にも限定されないが、その分子が-SiCl₃末端を有する前駆体(FOTSやFDTSなど)が水蒸気と共にCVD反応装置内に導入されると、前駆体は加水分解され、次に-SiCl₃基からのシリコン原子が無機層165上の-OH基からの酸素原子と結合するようにシロキサン結合が生成され、他方の(即ち非湿潤性の)末端が露出された分子の被膜(単分子層など)を生じる、と考えられる。

20

【0040】

いくつかの実施形態では、非湿潤性被膜150は、自己組織化単分子層(即ち単一の分子の層)を形成する。このような非湿潤性被膜単分子層150は、約10~20オングストローム(例えば約15オングストローム)の厚さを有することができる。

30

【0041】

いくつかの実施形態では、非湿潤性被膜150は、分子集合体(例えばフルオロカーボン分子の集合体)を形成する。このような非湿潤性被膜集合体150は、約50~1000オングストロームの厚さを有することができる。非湿潤性被膜集合体を形成するために、基板の温度は非湿潤性被膜前駆体の温度よりも低い温度に設定される。いかなる特定理論にも限定されないが、基板の温度が低いとシード層140上のフルオロカーボンの凝集を効果的に引き起こす。これは、基板支持体を、非湿潤性被膜を堆積するのに使用されるガスマニホールド(例えば、ガスのライン又は供給シリンダ)よりも低い温度にすることにより達成することができる。基板支持体とガスマニホールドとの(及び可能性として基板自体とチャンバに入るガスとの)温度差は約70 °Cであってもよい。例えば、基板支持体を液体窒素によって冷却して、基板支持体を約-194 °C、ガスマニホールドを室温(例えば約33 °C)としてもよい。別の例として、基板支持体を冷却器によって冷却して、基板支持体を約-40 °C、ガスマニホールドを室温(例えば約33 °C)としてもよい。別の例として、基板支持体は室温程度(例えば約33 °C)に維持され、ガスマニホールドが例えば約110 °Cまで加熱される。

40

【0042】

分子集合体は、例えばトリデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロオクチトリクロロシラン(FOTS)や1H,1H,2H,2H-ペルフルオロデシルトリクロロシラン(FDTS)の単分子層を形成するために使用されてもよい前駆体から形成されても

50

よい。

【0043】

図3Eに示すように、マスク160が流体吐出装置の外表面（例えば、少なくともノズル128を囲む領域）に当てられる。マスク層は、様々な材料で構成されてよい。例えば、テープ、ワックス、又はフォトレジストを、マスクとして使用することができる。マスク160は、それが当てられる表面を、洗浄工程中に生じる除去又は損傷から（例えば酸素プラズマへの露出から）及び/又は後に続く堆積から（例えばオーバーコート層の堆積から）保護する。マスク160は、その下の非湿潤性被覆150を除去、損傷、又は実質的に変質することなく除去されるように、十分に低い接着性を有することができる。

【0044】

図3Fに示すように、流体吐出装置の流体経路104内の内面は、非湿潤性被膜のマスク160により覆われていない部分を除去する洗浄工程（例えば洗浄ガス（例えば酸素プラズマ）処理）に付される。チャンパ内の基板に酸素プラズマが当てられてもよいし、或いは酸素プラズマの源が流体経路の入口に接続されてもよい。前者の場合、マスク160は、チャンパ内の流体吐出装置の外側の酸素プラズマが外表面の非湿潤性被膜を除去することを防ぐ。後者の場合、マスク160は、酸素プラズマがオリフィスを通して流出して外表面の非湿潤性被膜を除去することを防ぐ（この場合、マスクはオリフィス自体だけを覆えば十分である）。

【0045】

図3Gに示すように、洗浄工程後にマスク160が除去され、これにより図1A及び1Bに示す流体吐出装置が提供される。最終完成装置は、非湿潤性である外表面とこの非湿潤性面よりも湿潤性が高い内面とを有する流体吐出装置である。

【0046】

例示的な工程において、酸化シリコンシード層は、第2の工程が第1の工程よりも大きい $H_2O : SiCl_4$ の分圧比で行われる二段階工程（例えば、第2の工程の $H_2O : SiCl_4$ の分圧比が2:1より大きい）で堆積される。流体吐出装置の内面及び外表面の両方の上のシード層は、次に酸素プラズマ処理される。非湿潤性被膜が、流体吐出装置の内面及び外表面の両方の上に分子集合体として形成され、内面は、内面から非湿潤性被膜を除去するために更に酸素プラズマ処理に付され、外表面上に分子集合体が残る。

【0047】

別の例示的な工程において、酸化シリコンシード層は、「中程度の」 $H_2O : SiCl_4$ の分圧比（例えば約2:1に等しい）の第2の工程の単一工程処理で堆積される。流体吐出装置の内面及び外表面の両方の上のシード層は、次に酸素プラズマ処理される。非湿潤性被膜が、流体吐出装置の内面及び外表面の両方の上に単分子層（即ち単一の分子の層）として形成され、内面は、内面から非湿潤性被膜を除去するために更に酸素プラズマ処理に付され、外表面上に非湿潤性被膜単分子層が残る。

【0048】

別の実施形態では、図4に示すように、流体吐出装置110は堆積シード層140を有さず、非湿潤性被膜150は流体吐出装置の自然表面（自然酸化物を含み得る）に直接置かれた分子集合体である。

【0049】

図5Aに示すように、オーバーコート層170を、流体吐出装置の、非湿潤性被膜150の外表面を除き、流体経路を形成する内表面上に（例えば、シード層140の表面上に）堆積することができる。

【0050】

第1に、洗浄工程は、内面（特にノズルの領域）から非湿潤性被膜を除去するためには、完全には有効でないかもしれない。しかしながら、洗浄工程は、その後堆積されるオーバーコート層が、流体吐出装置の内表面上に残る非湿潤性に接着してそれを被覆するためには、十分に有効である。いかなる特定理論にも限定されないが、内面に、非湿潤性被膜の区域又は領域とオーバーコート層の接着を可能にするのに十分に大きい露出シード層の他

10

20

30

40

50

の区域又は領域とが残されてもよいし、或いはオーバーコート層の接着を可能とするように内面上の非湿潤性が損なわれていてもよいであろう。

【0051】

第2に、洗浄工程が、内面から非湿潤性被膜150を完全に取り除くのに十分に有効であったとしても、シード層140の外側部分が高い水蒸気分圧で堆積されると、無機層140の外側部分の表面はより高い濃度の-OH基を有する可能性があり、これはいくつかの液体による化学的侵食に対して無機層をより脆弱にする可能性がある。

【0052】

流体吐出装置の製作は、図5Aに示すように、図3A~3Fに関して上述したように進めることができる。しかしながら、図5Bに示すように、マスク160が除去される前に、オーバーコート層170は流体吐出装置の露出された（例えば、マスクされていない）内面上に堆積される。オーバーコート層170が堆積された後、マスク160を除去することができる。しかしながら、いくつかの実施形態では、非湿潤性被膜の材料は、堆積中にオーバーコート層が非湿潤性被膜150に接着しないようなものであってもよい（したがって、オーバーコート層の堆積の前にマスクを除去することができるが、オーバーコート層は非湿潤性被膜150に接着せずまたその上に形成されない）。

【0053】

オーバーコート層170は、例えば完成装置の内部に、非湿潤性被膜150よりも湿潤性のある露出面を提供する。いくつかの実施形態では、オーバーコート層170は無機酸化物で構成される。例えば、無機酸化物はシリコンを含むことができ、例えば無機酸化物はSiO₂であってもよい。オーバーコート層170は、上述したCVDなどの従来手法により堆積されてもよい。上記のように、オーバーコート層が内面に接着するように流体吐出装置の内面から非湿潤性被膜を除去するために、洗浄工程（例えば酸素プラズマ）を用いることができる。更に、同じ装置を、堆積を受ける表面を洗浄するため及びオーバーコート層を堆積するために使用することができる。

【0054】

いくつかの実施形態では、オーバーコート層170は、シード層140と同じ条件下で堆積されて基本的に同じ材料特性（例えば同じ濡れ性）を有する。オーバーコート層170は、シード層140よりも薄くてもよい。

【0055】

いくつかの実施形態では、オーバーコート層170は、シード層140とは異なる条件下で堆積されて異なる材料特性を有する。具体的には、オーバーコート層170は、シード層140よりも高い温度で或いは低い水蒸気圧で堆積されてもよい。したがって、オーバーコート層170の表面は、シード層140の表面よりも低い-OH濃度を有することができる。したがって、オーバーコート層は、吐出される液体による化学的侵食をより受けにくい。

【0056】

いくつかの実施形態では、オーバーコート層170は、マスク160の露出面（例えば露出した内面及び外面）も被覆することができる。例えば、マスクが付けられた流体吐出装置100が、オーバーコート層170の前駆体（例えばSiCl₄及び水蒸気）が導入されるCVD反応装置内に置かれてもよい。このような実施形態では、オーバーコート層が、マスクの外面上と内面のノズルにかかる部分上とに形成される。次いで、マスクが非湿潤性被膜150から除去されると、マスク上のオーバーコート層が除去される。

【0057】

別の実施形態では、オーバーコート層170は、露出されたマスク160の外面を被覆しない。これは、オーバーコート層170が内面（例えば、内面の開口にかかる部分）上にだけ堆積されるため、或いはオーバーコート層がマスクに物理的に接着しないため、のいずれかの理由による。前者のケースは、例えば、オーバーコート層170の前駆体（例えばSiCl₄及び水蒸気）が流体吐出装置の内部露出面（即ち、流体吐出装置から吐出される流体と接触することになる表面）だけに導入されるように、流体吐出装置100に

10

20

30

40

50

、適切なアタッチメントを備えさせることにより実現可能である。これらの実施形態では、マスク160は、オーバーコート層が外面領域に達するのを防ぐためにノズル128を囲む十分に局所化された領域に付けることができる。

【0058】

随意的に、オーバーコート層170の堆積の後、オーバーコート層140が酸素O₂プラズマ処理工程に付されてもよい。具体的には、内面のオーバーコート層170がO₂プラズマに晒される。いかなる特定理論にも限定されないが、O₂プラズマ処理は、オーバーコート層170の外側部分を緻密にすることができる。酸素プラズマを、SiO₂層を堆積するために使用されるチャンバとは異なるチャンバ内で(例えば陽極結合プラズマにより)基板に当てることができる。

10

【0059】

例示的な工程では、シード層140は、オーバーコート層170よりも大きいH₂O : SiCl₄の分圧比で(例えば、より高いH₂O分圧で)堆積されるが、シード層140及びオーバーコート層170の両方がO₂プラズマ処理される。

【0060】

要約すれば、最終製品において、ノズル128を囲む表面(例えば外面)は非湿潤性であり、吐出される流体と接触する表面(例えば内面)は非湿潤性被膜で被覆された表面よりも湿潤性を有する。

【0061】

多くの実施形態が説明された。例えば、ノズル層は流路体とは異なる材質であってもよく、同様に膜層は流路体とは異なる材質であってもよい。無機シード層は、CVDにより堆積されるのではなくスパッタリングで形成されてもよい。本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく他の様々な変更が可能であることが理解されるであろう。

20

【図1A】

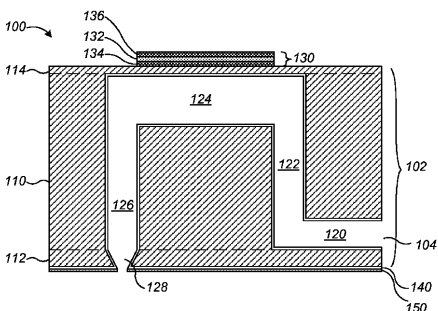


FIG. 1A

【図1B】

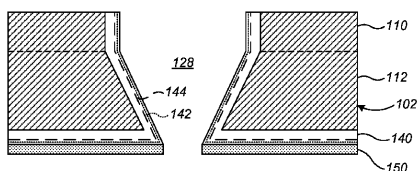


FIG. 1B

【図2A】

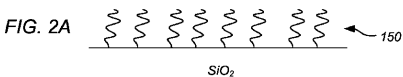


FIG. 2A

【図2B】

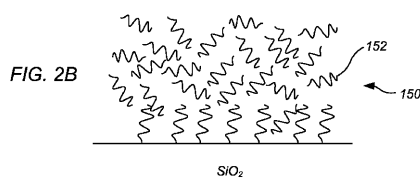


FIG. 2B

【図2C】

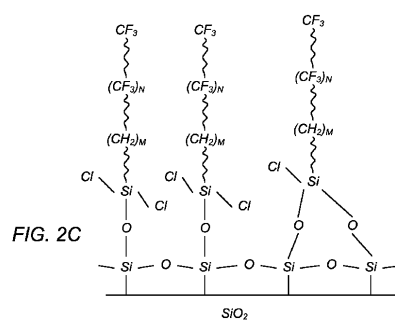


FIG. 2C

【図3A】

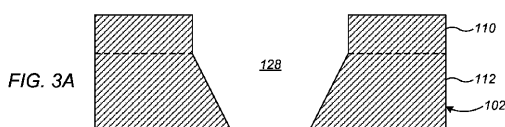
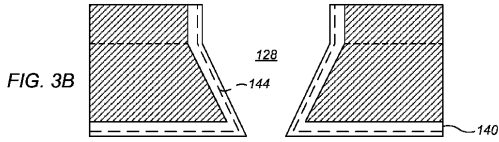
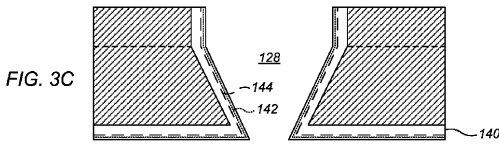


FIG. 3A

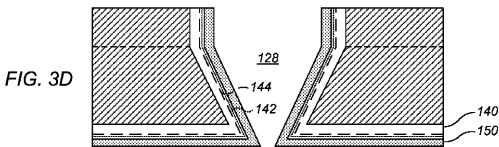
【 図 3 B 】



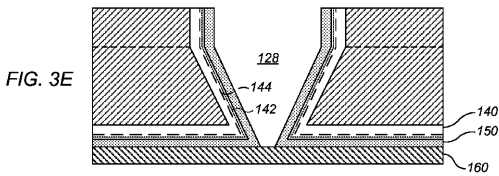
【 図 3 C 】



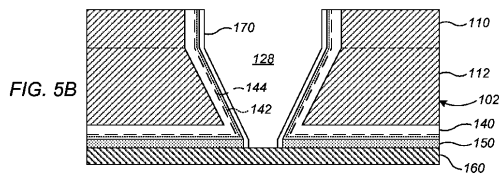
【 図 3 D 】



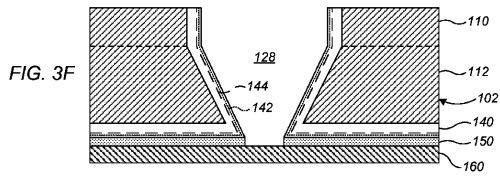
【 図 3 E 】



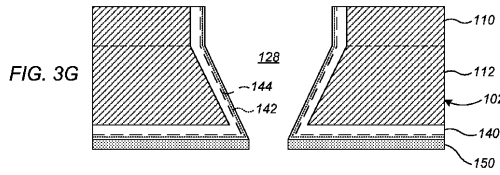
【 図 5 B 】



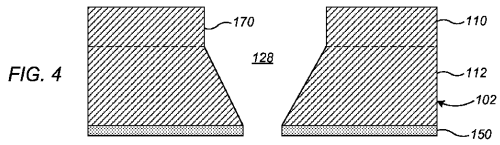
【 図 3 F 】



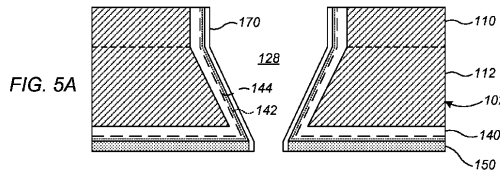
【 図 3 G 】



【 図 4 】



【 図 5 A 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 09/62194
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - B41J 2/135 (2009.01) USPC - 347/45 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) USPC - 347/45 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC - 347/45 (text search) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PubWEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); Google Scholar Searc Terms Used: fluid ejector, seed, nuclei, coating, layer, non-wetting, hydrophobic, water repellent, vapor, vacuum, deposition, water, pressure, silicon dioxide, surface		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ----- Y	US 2008/0136866 A1 (OKAMURA et al) 12 June 2008 (12.06.2008), abstract; FIGS. 1A, 1E; paras [0022]-[0028], [0030], [0032]-[0033]	1-6, 31-35, 40-49 ----- 10-14, 16-21, 23-29
Y	US 2008/0150998 A1 (OKAMURA) 26 June 2008 (26.06.2008), para [0027]	9-14
Y	US 6,827,973 B2 (NAGASHIMA) 07 December 2004 (07.12.2004), FIGS. 6, 9; col 7, ln 13-18	9-14
Y	US 2003/0042545 A1 (VOULTSAS et al) 06 March 2003 (06.03.2003), FIG. 1; para [0014]	16-21, 23-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 December 2009 (14.12.2009)		Date of mailing of the international search report 04 JAN 2010
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 09/62194

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: 7, 8, 15, 22, 30, 36-39
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

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