

(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2019-513189  
(P2019-513189A)

(43) 公表日 令和1年5月23日 (2019.5.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 16/54 (2006.01)	C 2 3 C 16/54	4 K O 2 9
C 2 3 C 16/455 (2006.01)	C 2 3 C 16/455	4 K O 3 0
C 2 3 C 16/02 (2006.01)	C 2 3 C 16/02	5 F O 4 5
C 2 3 C 16/50 (2006.01)	C 2 3 C 16/50	
C 2 3 C 14/12 (2006.01)	C 2 3 C 14/12	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-550811 (P2018-550811)	(71) 出願人 505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ ム センター
(86) (22) 出願日 平成29年3月24日 (2017. 3. 24)	
(85) 翻訳文提出日 平成30年9月27日 (2018. 9. 27)	
(86) 国際出願番号 PCT/US2017/024096	
(87) 国際公開番号 W02017/172531	
(87) 国際公開日 平成29年10月5日 (2017. 10. 5)	
(31) 優先権主張番号 62/316, 886	(74) 代理人 100110803 弁理士 赤澤 太朗
(32) 優先日 平成28年4月1日 (2016. 4. 1)	(74) 代理人 100135909 弁理士 野村 和歌子
(33) 優先権主張国 米国 (US)	(74) 代理人 100133042 弁理士 佃 誠玄
	(74) 代理人 100157185 弁理士 吉野 亮平
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ロールツーロール原子層堆積装置及び方法

(57) 【要約】

方法が提供される。本方法は、基材の第1表面上にある第1の縁部領域を第1の支持ローラに係合することと、基材の第1表面上にある第2の縁部領域を第2の支持ローラに係合することと、第1の支持ローラ及び第2の支持ローラ上で基材を運搬することと、基材上に薄膜を形成するために、(a) 基材を第1の前駆体に暴露するステップ及び (b) 基材を第1の前駆体に暴露した後、反応種を基材に供給するステップの、シーケンスを繰り返すことと、薄膜上に蒸気を堆積させて薄膜上にコーティングを形成することと、を含むことができる。

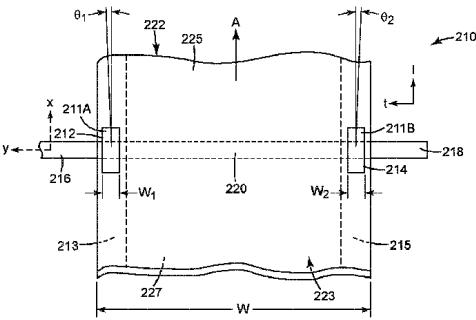


Fig. 2

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基材の第 1 表面上にある第 1 の縁部領域を第 1 の支持ローラに係合することであって、前記第 1 の支持ローラはシャフトの第 1 の端部を中心として回転可能であり、前記基材はその幅よりもかなり長い長さを有する、係合することと、

前記基材の前記第 1 表面上にある第 2 の縁部領域を第 2 の支持ローラに係合することであって、前記第 2 の支持ローラは前記その第 1 の端部とは反対側の前記シャフトの第 2 の端部を中心として回転可能であり、前記第 1 のローラと前記第 2 のローラとの間にあり前記基材の幅の少なくとも約 50 % で構成される中央領域はローラによる支持がない、係合することと、

10

前記第 1 の支持ローラ及び前記第 2 の支持ローラ上で前記基材を運搬することと、  
前記基材上に薄膜を形成するのに十分な回数、

( a ) 前記基材を第 1 の前駆体に暴露するステップ及び

( b ) 前記基材を前記第 1 の前駆体に暴露した後、反応種を前記基材に供給して前記第 1 の前駆体と反応させるステップの、  
シーケンスを繰り返すことであって、

前記薄膜を、前記第 1 の前駆体と前記反応種との反応生成物として形成する、繰り返すことと、

前記薄膜上に蒸気を堆積させて前記薄膜上にコーティングを形成することと、  
を含む、方法。

20

**【請求項 2】**

前記薄膜上に前記蒸気を堆積させる前に前記基材を冷却すること、を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記基材を前記第 1 の前駆体に暴露する前に前記基材を加熱すること、を含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記その第 1 表面とは反対側の前記基材の第 2 表面が、前記反応種と実質的に接触しない、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記蒸気を前記薄膜上に堆積することが、前記薄膜が前記基材の幅の 50 % より広く覆う固体表面に接触する前に起こる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

30

**【請求項 6】**

前記薄膜は 3 nm ~ 20 nm の厚さを有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記繰り返すステップは、( c ) ステップ ( b ) の後に、前記基材を第 2 の前駆体に暴露することと、( d ) 前記基材を前記第 2 の前駆体に暴露した後に反応種を前記基材に供給することと、を更に含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記支持ローラのうちの少なくとも一方を前記基材の運動方向に対してある角度に向けること、を更に含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

40

**【請求項 9】**

前記反応種を、エネルギーを化学的化合物に加えることによって発生させる、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記反応種を、化学的化合物をプラズマ中に導入することによって発生させる、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記薄膜を、原子層堆積法によって堆積させる、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載

50

の方法。

【請求項 1 2】

前記薄膜を堆積させる前に、蒸気を前記基材上に堆積して前記基材の前記第 1 表面上にコーティングを形成すること、を更に含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記蒸気を前記基材上に堆積させる前に、プラズマを供給することによって前記基材の前記第 1 表面を前処理すること、を更に含む、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記薄膜上又は前記基材の前記第 1 表面上で前記コーティングを硬化させること、を更に含む、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

第 1 の前駆体が導入されている第 1 のゾーンと、  
第 2 の前駆体が導入されている第 2 のゾーンと、  
前記第 1 のゾーンと前記第 2 のゾーンとの間にあり、反応種が発生している第 3 のゾーンと、

前記基材の単一の主表面に接触している少なくとも 2 つの支持ローラを備える基材運搬機構であって、

前記基材は第 1 の縁部及び第 2 の縁部を有し、前記支持ローラは、

前記基材の第 1 の縁部領域に接触している第 1 の支持ローラ及び

前記基材の第 2 の縁部領域に接触している第 2 の支持ローラを備え、

前記基材は前記基材の幅の少なくとも約 50 % で構成され、前記第 1 の支持ローラと前記第 2 の支持ローラとの間の非接触領域を含む基材運搬機構と、

蒸気を発生させる蒸気源を備える蒸気処理システムと、

を備える、システム。

【請求項 1 6】

前記基材を加熱する加熱システムを更に備える、請求項 1 5 に記載のシステム。

【請求項 1 7】

前記基材を冷却する冷却システムを更に備える、請求項 1 5 又は 1 6 に記載のシステム。

【請求項 1 8】

前記蒸気から前記基材上に堆積された液体モノマー又は液体オリゴマーの重合を開始するために構成された硬化源を更に備える、請求項 1 5 ~ 1 7 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 1 9】

反応種を前記第 3 のゾーンに供給するフリーラジカル発生器を更に備える、請求項 1 5 ~ 1 8 のいずれか一項に記載のシステム。

【請求項 2 0】

前記基材の運動方向の変化中に前記基材を支持するアイドルローラを更に備える、請求項 1 5 ~ 1 9 のいずれか一項に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

ガス、液体、及び他の環境因子は、食品、医療、電気デバイス、又は医薬品などの種々の製品の劣化を引き起こす可能性がある。酸素及び水などのガス又は液体が、製品の製造、貯蔵又は使用中に包装を介して透過することを防止又は制限するために、影響を受けやすい製品に付随する包装の上又はその内部にバリアフィルムが含まれている。例えば、その構成要素が水蒸気及び酸素の侵入の影響を受けやすい電子デバイスには、例えば、可撓性バリアがコーティングされたポリマーフィルムが使用されている。バリアフィルムの市

10

20

30

40

50

場用途としては、例えば、可撓性薄膜太陽電池及び有機太陽電池、ディスプレイ及びソリッドステート照明に使用される有機発光ダイオード（OLED）、並びに量子ドットを含む他の発光デバイスが挙げられる。以前は原子層エピタキシ（「ALE」）として知られていた原子層堆積（「ALD」）は、エレクトロルミネセンス（EL）ディスプレイパネルの製造、半導体集積回路製造、及びその他の目的のための使用で知られている薄膜堆積プロセスである。バリアフィルムは、可撓性で、軽量かつ丈夫であるためガラスに勝る利点をもたらし、低コストの連続ロールツーロール加工を可能にする。空気及び湿気の透過に対して有効なバリア層の調製が知られているが、バリアフィルムを製造するためのより良いプロセス及びシステムが必要とされている。

#### 【発明の概要】

##### 【0002】

本開示は、ロールツーロールALDシステム及びバリアフィルムの製造方法に関する。本開示のシステム及び方法は、多種多様な基材上に非常に高速の堆積を可能とし、巻取り及びそれに次ぐ後処理を通してバリアフィルムの性能を維持することができる。

##### 【0003】

第1の態様では、方法が提供される。本方法は、基材の第1表面上にある第1の縁部領域を第1の支持ローラに係合することであって、第1の支持ローラはシャフトの第1の端部を中心として回転可能であり、ウェブ材料は幅よりもかなり長い長さを有する、係合することと、基材の第1表面上にある第2の縁部領域を第2の支持ローラに係合することであって、第2の支持ローラはその第1の端部とは反対側のシャフトの第2の端部を中心として回転可能であり、第1のローラと第2のローラとの間にあり基材の幅の少なくとも約50%で構成される中央領域はローラによる支持がない、係合することと、第1の支持ローラ及び第2の支持ローラ上で基材を運搬することと、基材上に薄膜を形成するのに十分な回数、（a）基材を第1の前駆体に暴露するステップ及び（b）基材を第1の前駆体に暴露した後、反応種を基材に供給して第1の前駆体と反応させるステップのシーケンスを繰り返すことであって、薄膜を、第1の前駆体と反応種との反応生成物として形成する、繰り返すことと、薄膜上に蒸気を堆積させて薄膜上にコーティングを形成することと、を含むことができる。

##### 【0004】

別の態様では、システムが提供される。システムは、第1の前駆体が導入される第1のゾーンと、第2の前駆体が導入される第2のゾーンと、第1のゾーンと第2のゾーンとの間にあり、反応種が生成している第3のゾーンと、基材の単一の主表面に接触している少なくとも2つの支持ローラを備える基材運搬機構であって、基材は第1の縁部及び第2の縁部を有し、支持ローラは、基材の第1の縁部領域に接触している第1の支持ローラ及び基材の第2の縁部領域に接触している第2の支持ローラを備え、基材は基材の幅の少なくとも約50%で構成され、第1の支持ローラと第2の支持ローラとの間の非接触領域を含む基材運搬機構と、蒸気を発生させる蒸気源を備える蒸気処理システムと、を備えることができる。

##### 【0005】

上記発明の概要は、本開示の開示される各実施形態又は全ての実施態様を説明することを意図したものではない。以下の図及び「発明を実施するための形態」は、例示的な実施形態をより詳細に例示するものである。

##### 【0006】

本明細書の全体を通じて添付の図面を参照するが、図中、同様の参照符号は、同様の要素を示す。

これらの図は、必ずしも一定の比率の縮尺ではない。図面で使用されている同様の番号は同様の構成要素を示す。しかし、特定の図中のある構成要素を示す数字の使用は、同じ数字を付した別の図中の構成要素を限定することを意図するものではないことが理解されよう。

#### 【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

【 図 1 】 ロールツーロール A L D のためのシステム及び方法を図示する、一実施形態の概略断面図を示す。

【 図 2 】 基材運搬機構の一実施形態の概略上面図を示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 8 】

以下の定義された用語の用語集に関して、異なる定義が特許請求の範囲又は本明細書の他の箇所において与えられていない限り、これらの定義が本出願全体のために適用されるものとする。

【 0 0 0 9 】

用語集

明細書及び特許請求の範囲の全体を通して特定の用語が使用されており、大部分は公知であるが、いくらか説明を必要とするものもある。以下のとおりであると理解すべきである。

【 0 0 1 0 】

数値又は形状への言及に関する用語「約」又は「おおよそ」は、数値又は特性若しくは特徴の  $\pm 5$  パーセントを意味するが、明示的に、正確な数値を含むと理解されなければならない。例えば、「約」1 P a - s e c の粘度とは、0 . 9 5 ~ 1 . 0 5 P a - s e c の粘度を指すが、正確に 1 P a - s e c の粘度もまた明示的に含む。

【 0 0 1 1 】

特性又は特徴に関する用語「実質的に」は、その特性又は特徴が、その特性又は特徴の反対のものが呈される程度よりも高い程度で呈されることを意味する。例えば、「実質的に」透明である基材は、それが伝達できない（例えば、吸収し、反射させる）放射線よりも多い放射線（例えば、可視光）を伝達する基材を指す。それゆえに、その表面上に入射する可視光のうちの 5 0 % より多くを伝達する基材は、実質的に透明であるが、その表面上に入射する可視光のうちの 5 0 % 以下を伝達する基材は、実質的に透明ではない。

【 0 0 1 2 】

本明細書で使用する時、端点による数値範囲の記述には、その範囲内に包含されるあらゆる数値が含まれる（例えば 1 ~ 5 には 1、1 . 5、2、2 . 7 5、3、3 . 8、4、及び 5 が含まれる）。

【 0 0 1 3 】

図 1 は、バリアフィルムの製造プロセスを示す、システム 1 0 0 の図である。システム 1 0 0 は、不活性環境内に収容されてもよく、基材 1 1 4 の投入ロールから基材 1 1 4 を繰り出す巻出しローラ 1 1 0 と、受け取り及び移動のための冷却ドラム 1 1 2 と備え、移動するウェブを提供することができる。基材前処理源 1 1 6 は、表面の処理を基材 1 1 4 に施す、例えば、プラズマを基材 1 1 4 に供給することができる。蒸気処理システム 1 1 8 は、蒸気を生成し、基材 1 1 4 が冷却ドラム 1 1 2 上を通過する際に蒸気を基材 1 1 4 上に堆積させる蒸気源を備える。蒸気は、基材 1 1 4 が冷却ドラム 1 1 2 上を通過するときに基材 1 1 4 上に堆積されて、基材 1 1 4 の第 1 表面上にコーティングを形成する。少なくとも冷却ドラム 1 1 2 の表面が温度制御されるように、冷却ドラム 1 1 2 は冷却システム、例えば、伝熱流体循環を備えることができるため、基材上 1 1 4 上への蒸気の凝結、反応、及び / 又は他の形態の堆積を促進することができる。いくつかの実施形態では、システム 1 0 0 は、1 つ以上の硬化源 1 2 0 を更に備えることができる。硬化源 1 2 0 は、蒸気から基材上に堆積された液体モノマー又は液体オリゴマーの重合を開始させることができる。本開示のシステムにおいて有用な硬化源 1 2 0 は、例えば、熱源、紫外線源、電子線源、及びプラズマ放射源のうちの 1 つ以上を備える。基材 1 1 4 上に堆積された蒸気コーティングは硬化源 1 2 0 によって硬化でき、冷却ドラム 1 1 2 が基材 1 1 4 を矢印 1 2 2 で示す方向に進める際に基材 1 1 4 上にベースポリマー層を形成する。いくつかの実施形態では、システム 1 0 0 は、基材上に薄膜を A L D 堆積する前に基材 1 1 4 を加熱する加熱システム 1 2 4 を更に備えることができる。本開示のシステムにおいて有用な加

10

20

30

40

50

熱システム 124 は、例えば、赤外線加熱源、加熱ドラム、伝導性加熱源及び誘導加熱器のうちの一つ以上を備える。いくつかの実施形態では、基材 114 は、50 ~ 150 の範囲まで加熱され得る。いくつかの実施形態では、基材 114 は、70 ~ 100 の範囲まで加熱され得る。いくつかの実施形態では、基材 114 は 100 まで加熱され得る。いくつかの実施形態では、基材 114 は 80 まで加熱され得る。

#### 【0014】

基材 114 が加熱された後、基材 114 は、基材 114 上に薄膜を堆積するために ALD コーティングシステム 126 内に進められる。図 2 を参照すると、ALD コーティングシステム 126 は、反応種が生成される第 3 のゾーン 138 によって分離されている第 1 の前駆体ゾーン 128 及び第 2 の前駆体ゾーン 130 を備える。使用時には、反応性の第 1 の前駆体ガス及び第 2 の前駆体ガス（前駆体 1 及び前駆体 2）は、第 1 の前駆体送達システム 132 及び前駆体送達システム 134 からそれぞれ第 1 の前駆体ゾーン 128 及び第 2 の前駆体ゾーン 130 内に導入される。前駆体送達システム 132、134 は、前駆体ゾーン 128、130 の外側又は内部に位置する前駆体源容器（図示せず）を備えることができる。加えて又は代替的に、前駆体送達システム 132、134 は、配管、ポンプ、バルブ、タンク、及び前駆体ガスを前駆体ゾーン 128、130 内に供給する他の関連する機器を備えることができる。化合物送達システム 136 が化合物を第 3 のゾーン 138 内に注入して反応種を発生させるために同様に備えられる。

#### 【0015】

図 1 に示す実施形態では、前駆体ゾーン 128、130 及び第 3 のゾーン 138 は、第 1 の仕切り 142 及び第 2 の仕切り 144 によって仕切られる外側反応チャンバハウジング又は容器 140 によって画定され、これを境界とする。他の実施形態では、ALD コーティングシステム 126 は、追加のゾーン、例えば、前駆体ゾーン 128 とゾーン 138 との間の分離ゾーン、及び前駆体ゾーン 130 とゾーン 138 との間の分離ゾーンを備えてもよい。第 1 の仕切り 142 を通る一連の第 1 の通路 146 は、基材 114 が進む全体的な方向に沿って離間されており、対応する一連の第 2 の通路 148 は、第 2 の仕切り 144 を通るように設けられる。通路 146、148 は、基材 114 が、第 1 の前駆体ゾーン 128 と第 2 の前駆体ゾーン 130 との間を前後に縫うようにして複数回通り毎回第 3 のゾーン 138 を通るように、配置及び構成される。ウェブ基材については、通路 146、148 は、好ましくは、基材 114 の厚さよりもわずかに広い幅（図 1 では誇張されている）と、図 1 の平面内に（すなわち、ページに対して垂直に）延び、基材の幅よりもわずかに長い長さ（図示せず）とを、有するスリットを備える。したがって、第 3 のゾーン 138 は好ましくは、第 1 の仕切り 142 によって第 1 の前駆体ゾーン 128 から、また第 2 の仕切り 144 によって第 2 の前駆体ゾーン 130 から（不完全にだが）分離されている。

#### 【0016】

一連のプラズマ又は他のフリーラジカルを発生させる発生器 150 は、第 3 のゾーン 138 に動作可能に付随しており、150 W ~ 1500 W で動作するフリーラジカル発生器 150 は、化合物 136 から反応種を発生させる。ラジカル発生器 150 としては、高周波（RF）プラズマ発生器、マイクロ波プラズマ発生器、直流（DC）プラズマ発生器、又は UV 光源を挙げることができ、例えばプラズマによって第 3 のゾーン 138 内で in-situ でラジカル種の集合を連続的に発生させることが好ましい。いくつかの実施形態では、ラジカル発生器 150 は、基材 114 の一方の表面のみが反応種に接触できるように第 3 のゾーン 138 内に配置される。反応種としては、活性酸素、オゾン、水、活性窒素、アンモニア及び活性水素を挙げることができるが、これらに限定されない。いくつかの実施形態では、化学化合物 136 にエネルギーを加え、例えば、活性酸素種を発生させるように乾燥した酸素含有化合物を熱分解することによって、反応種を発生させることができる。このような実施形態のいくつかにおいて、プラズマ発生器（例えば、DC プラズマ源、RF プラズマ源又は誘導結合プラズマ源）は、乾燥したガス状酸素含有化合物（例えば、乾燥空気、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO、NO、NO<sub>2</sub>、又は追加の窒素（N<sub>2</sub>）及び /

10

20

30

40

50

又は別の好適な不活性キャリアガスと共に若しくはそれ無しのこれらの２つ以上の混合物)を活性化し、分解することができる。いくつかの他の実施形態では、酸素含有化合物、例えば過酸化水素、水又はそれらの混合物を、非プラズマ活性化(例えば、熱処理)を介して分解又は熱分解することができる。更に他の実施形態では、オゾンが基材表面に供給されるように、基材又は基材経路の遠く又は近くに(例えばコロナ放電を介して)オゾンを発生させてもよい。いくつかの実施形態では、反応種は、化学化合物をプラズマ中に導入することによって生成され得る。

#### 【００１７】

いくつかの実施形態では、第１の前駆体は前駆体ゾーン１２８内に供給される。基材１１４が第１の前駆体ゾーン１２８に入る際に、基材１１４の表面１６６が第１の前駆体１３２に暴露されるため、基材表面に第１の前駆体１３２が化学吸着され、反応種と反応する表面に化学吸着した種が残る。基材１１４上への第１の前駆体の堆積に次いで、基材１１４は、第３のゾーン１３８に入り、第３のゾーン１３８には、いくつかの実施形態では、化合物１３６から発生する、プラズマ中で発生する反応種が供給される。第２の前駆体は、前駆体ゾーン１３０に進入する。基材１１４は、前駆体ゾーン１３０に進入し、第２の前駆体に暴露される。次に、基材１１４が、所定の追加回数だけ第３のゾーン１３８及び前駆体ゾーン１２８を横向きに通った後、基材１１４上に薄膜が形成される。いくつかの実施形態では、次に、基材１１４は、更に２回以上第３のゾーン１３８及び前駆体ゾーン１２８を横向きに通って、薄膜基材１１４を形成する。いくつかの実施形態では、次に、基材１１４は、更に２～５回第３のゾーン１３８及び前駆体ゾーン１２８を横向きに通って、薄膜基材１１４を形成する。いくつかの実施形態では、薄膜は、１００ｎｍ以下、８０ｎｍ以下、６０ｎｍ以下、５０ｎｍ以下、３０ｎｍ以下、又は２０ｎｍ以下の厚さを有することができる。いくつかの実施形態では、薄膜は、少なくとも１ｎｍ、少なくとも３ｎｍ、少なくとも５ｎｍ、又は少なくとも１０ｎｍの厚さを有することができる。いくつかの実施形態では、薄膜は、１ｎｍ～１００ｎｍ、３ｎｍ～８０ｎｍ、３ｎｍ～６０ｎｍ、３ｎｍ～５０ｎｍ、３ｎｍ～３０ｎｍ、又は３ｎｍ～２０ｎｍの厚さを有することができる。

#### 【００１８】

システム１００の基材運搬機構１５１は、基材１１４を案内するための複数の回転ガイドを備えるキャリッジを備え、前駆体ゾーン１２８に沿って離間された一組の第１の支持ローラ１５２と、一組の第２の支持ローラ１５２a(図１に図示せず)とを備える。基材運搬機構１５０は、基材１１４の運動方向の変化中に基材を支持するために使用され得る一組のアイドルローラ(idler roller)１５４を更に備えることができる。

#### 【００１９】

システム１００は、基材１１４がＡＬＤコーティングシステム１２６を出た後に基材を冷却するための基材冷却システム１５６を更に備えることができる。システム１００は、冷却された基材１１４を受け取り移動させる冷却ドラム１５８を更に備えることができる。追加の蒸気処理システム１６０を、システム１００に備えることができ、基材１１４が冷却ドラム１５８上を通過する際に、蒸気を生成し、基材１１４の表面１６６上に形成される薄膜上に蒸気を堆積させる蒸気源を備える。少なくとも冷却ドラム１５８の表面が温度制御されるように、冷却ドラム１５８は基材冷却システム、例えば、伝熱流体循環を備えることができるため、基材上１１４上への蒸気の凝結、反応、及び/又は他の形態の堆積を促進することができる。いくつかの実施形態では、システム１００は、１つ以上の硬化源１６２を更に備えることができる。硬化源１６２は、蒸気から薄膜上に堆積された液体モノマー又はオリゴマーの重合を開始し、コーティングを形成することができる。システム１００は、コーティング基材１１４を受け取り、巻取りロールに基材１１４を巻き取る巻取りローラ１６４を備えることができる。

#### 【００２０】

図２を参照すると、基材運搬機構２１０の概略上面図は、対応するシャフト２１６、２１８を中心に回転する少なくとも２つの支持ローラ２１２、２１４を備える。様々な実施

10

20

30

40

50

形態では、支持ローラ 212、214 は、シャフト 216、218 上のローラ軸受上で回転しても、又はシャフト 216、218 上で駆動されてもよい。いくつかの実施形態では、ローラは、単一のシャフト 220 を中心として回転することができる。基材運搬機構 210 の支持ローラ 212、214 のうちの少なくとも一方は、シャフト 216、218 の長手方向軸に垂直な方向 x に対して、平面 x - y において角度  $\theta_1$  で「先が外を向いて」、配置される。図 2 の実施形態では、ローラ 212 は基材 222 の運動方向 x に対して角度  $\theta_1$  で傾斜しており、ローラ 214 は角度  $\theta_2$  で傾斜している。様々な実施形態では、 $\theta_1 = \theta_2$  である必要はなく、 $\theta_1$  及び  $\theta_2$  は、約  $0^\circ$  を超え約  $6^\circ$  以下、又は約  $0^\circ$  を超え約  $2^\circ$  以下、又は約  $0^\circ$  を超え約  $1^\circ$  以下、又は約  $0.2^\circ \sim 0.8^\circ$  から独立して選択され得る。

10

#### 【0021】

長さ l が幅 w よりもかなり長い基材 222 は、矢印 A の方向にその長さに沿って移動し、支持ローラ 212、214 を横向きに通る。支持ローラ 212、214 は、それぞれ基材 222 の幅 w よりもかなり狭い幅 w1、w2 を有する。図 2 の実施形態では、支持ローラ 212、214 は基材 222 の第 1 表面 223 に接触するが、他の実施形態では、基材 222 の第 1 表面 223 とは反対側の第 2 表面 225 に接触してもよい。いくつかの実施形態では、支持ローラ 212、214 は、基材 222 の両面 223、225 に接触してもよい。支持ローラ 212、214 の基材 222 との接触面 211A、211B は、天然ゴム及び合成ゴム、シリコン、ポリマー材料、金属などを含むがこれらに限定されない広範囲の材料から独立して選択することができる。いくつかの実施形態では、支持ローラ 212、214 の表面 211A、211B は、基材 222 との界面における静止摩擦係数を変えるために、リング又はスリーブを備えることができる。

20

#### 【0022】

支持ローラ 212、214 は、基材 222 の第 1 表面 223 の両側の縁部 213、215 の少なくとも一部分に接触する。基材 222 の第 1 表面 223 の中央領域 227 は、支持ローラ 212、214 に接触せず、いずれのローラにも支持されないままである。様々な実施形態では、基材 222 の両側の縁部 213、215 は、支持ローラ 212、214 と実質的に同じ幅となるように独立して選択することができ、意図する用途に応じてかなり幅広にされてもよい。様々な実施形態では、基材 222 の第 1 表面 223 の中央領域は、基材 222 の幅 w の約 50% ~ 約 98%、又は幅 w の約 70% ~ 約 95%、又は約 80% ~ 約 90% である。いかなる理論にも拘束されるものではないが、現在入手可能な証拠によれば、ローラのうちの少なくとも一方の先が外を向いた配向により、基材 222 がその長さ l に垂直な横断方向 t に緩やかに引っ張られ、このことによって、基材 222 の張力が維持され、支持ローラ 212、214 と両側の縁部 213、215 との間の十分な係合が維持され、基材 222 が運搬されることが示される。

30

#### 【0023】

本明細書に記載のシステム及び方法の使用に好適な基材 114 としては、ロールツーロール加工が可能な可撓性材料、例えば、紙、ポリマー材料、金属箔、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好適なポリマー基材としては、種々のポリオレフィン、例えば、ポリプロピレン、種々のポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート、フルオロポリエステル）、ポリメチルメタクリレート、並びに他のポリマー、例えば、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルスルホン、ポリエステルカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリイミド、ビニル、セルロースアセテート、及びフルオロポリマーが挙げられる。

40

#### 【0024】

好適な第 1 の前駆体 132 及び第 2 の前駆体 134 としては、米国特許公開第 2014 / 0242736 号に記載されたものを挙げることができる。第 1 の前駆体 132 の非限定的な例としては、トリス（ジメチルアミノ）シラン（ $\text{SiH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ）；テトラ（ジメチルアミノ）シラン（ $\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ ）；ビス（第三級ブチルアミノ）シラン（ $\text{SiH}_2[\text{HNC}(\text{CH}_3)_3]_2$ ）；トリシリルアミン（ $(\text{SiH}_3)_3$ ）

50



N) (L'Air Liquide S.A. より商品名 TSA にて入手可能) ; シランジアミン、N, N, N', N' - テトラエチル ( $\text{SiH}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ) (L'Air Liquide S.A. より商品名 SAM. 24 (登録商標) にて入手可能) ; 及びヘキサキス(エチルアミノ)ジシラン ( $\text{Si}_2(\text{NHC}_2\text{H}_5)_6$ ) (L'Air Liquide S.A. より商品名 AHEAD (登録商標) にて入手可能) などの化合物を含む非ヒドロキシル化ケイ素含有前駆体を挙げることができる。第2の前駆体134の非限定的な例としては、金属含有前駆体、例えば、ハロゲン化金属化合物(例えば、四塩化チタン、テトラキス(ジメチルアミノ)スズ( $\text{TDMASn}$ )、ジルコニウム第三級ブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、又は  $\text{TiCl}_4$ ) ) 及び有機金属化合物(例えば、ジエチル亜鉛( $\text{DEZ}$ )、即ち  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) 及びトリメチルアルミニウム( $\text{TMA}$ ) ) を挙げることができる。

10

#### 【0025】

いくつかの実施形態では、蒸気処理システム118及び160の蒸気源は、液体を気化させることが可能な任意のデバイスとして構成することができる。好適な蒸気源としては、例えば、加熱された槽、発泡器、噴霧器、サイクロン式蒸発器、超音波蒸発器、ワイブドフィルム蒸発器、ロールフィルム蒸発器、スピニングディスク式蒸発器、回転式蒸発器、多孔性フリット蒸発器、管状蒸発器などを挙げることができる。様々な実施形態において、蒸気源としては、参照によりそれらの全容が本明細書に組み込まれる特許及び公開特許(米国特許公開第2008/0108180号(Charlesら)、米国特許第8,658,248号(Anderersonら)、米国特許第7,300,538号(Lemmerら)、米国特許第6,245,150号(Lyonsら)、米国特許第4,954,371号(Yializisら)、米国特許第5,653,813号(Benzingerら)、米国特許第5,595,603号(Klinedinstら)、米国特許第5,536,323号(Kirllinら)、米国特許第5,431,736号(Boerら)、米国特許第5,356,451号(Cainら)、米国特許第5,558,687号(Cainら)、米国特許第5,951,923号(Horieら)、米国特許公開第2008/0017110号(Kimら)、米国特許公開第2007/0120275号(Liuら)、米国特許第6,089,548号(Plitznerら)、米国特許第6,157,774号(Kominoら)、米国特許第6,958,107号(Clarkera)、米国特許第6,409,839号(Sunら)、及び米国特許第6,488,985号(Hondara))に記載されている蒸気源の1つ以上を挙げることができる。本開示は単一の蒸気源に関して説明されているが、任意の数の追加の蒸気源が利用可能であることを理解されたい。例えば、蒸気の混合気が望ましく、単一の蒸気源での蒸気混合気の2つ以上の構成成分の気化が(例えば、変動する蒸気圧曲線、液状での構成成分の非混和性、又は液状での構成成分の望ましくない反応のために)困難である又は実用不可能である実施形態においては、複数の蒸気源が有用である場合がある。

20

30

#### 【0026】

例示的な実施形態では、蒸気源から供給される蒸気は、モノマー、オリゴマー、樹脂、ワックス、溶剤、有機化合物、有機金属化合物、金属化合物、生物活性物質、及びこれらの組み合わせを含むことができる。気化に好適な他の材料としては、エポキシ、ビニルエーテル、(メタ)アクリレート、フルオロ含有ポリマー、スチレン含有ポリマー、アセチレン、ポリアミド、アクリルアミド、パリレン、ワックス、フルオロポリエーテル、ポリアミン、ジアリルジフェニルシラン、金属アルコキシド、金属アルキル、シリコーン、油、染料、タンパク質、ペプチド、ポリペプチド、脂質、炭水化物、酵素、核酸、ポリ核酸、薬物、薬物代謝産物、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

40

#### 【0027】

様々な実施形態において、蒸気源によって供給される蒸気(及び/又は蒸気源内に投入されるものとして供給される液体又は固体)は、当該技術分野で既知のように、蒸気の処理及び/又は、蒸気から形成される凝結又は堆積される材料の特性及び性能に影響を及ぼ

50

すために、１種類以上の添加剤を含むことができる。例えば、表面張力を下げるために、粘度を低下させるために、重合などの熱誘導反応を抑制するために、酸化反応を防ぐために、又はそれらの組み合わせのために、１つ以上の添加剤が含まれる場合がある。蒸気源によって供給される蒸気から形成される凝結又は堆積される材料に望ましい特性を付与するために、放射線（例えば、UV、可視波長、IR、及びマイクロ波エネルギー）を吸収する、及び／又は反応を開始する１種以上の添加剤（例えば、光開始剤、熱開始剤など）が含まれる場合がある。他の添加剤としては、着色剤、架橋剤、又は他の、当該技術分野において既知の材料を挙げることができる。

【００２８】

以下に、本開示の実施形態を列挙する。

10

１． 基材の第１表面上にある第１の縁部領域を第１の支持ローラに係合することであって、第１の支持ローラはシャフトの第１の端部を中心として回転可能であり、基材はその幅よりもかなり長い長さを有する、係合することと、

基材の第１表面上にある第２の縁部領域を第２の支持ローラに係合することであって、第２の支持ローラはその第１の端部とは反対側のシャフトの第２の端部を中心として回転可能であり、第１のローラと第２のローラとの間にあり基材の幅の少なくとも約５０％で構成される中央領域はローラによる支持がない、係合することと、

第１の支持ローラ及び第２の支持ローラ上で基材を運搬することと、

基材上に薄膜を形成するのに十分な回数、（a）基材を第１の前駆体に暴露するステップ及び（b）基材を第１の前駆体に暴露した後、反応種を基材に供給して第１の前駆体と反応させるステップの、シーケンスを繰り返すことであって、薄膜を、第１の前駆体と反応種との反応生成物として形成する、繰り返すことと、

20

薄膜上に蒸気を堆積させて薄膜上にコーティングを形成することと、

を含む、方法。

【００２９】

２． 薄膜上に蒸気を堆積させる前に基材を冷却すること、を更に含む、実施形態１に記載の方法。

【００３０】

３． 基材を第１の前駆体に暴露する前に基材を加熱すること、を含む、実施形態１又は２に記載の方法。

30

【００３１】

４． 基材を第１の前駆体に暴露する前に基材を５０～１５０ の範囲まで加熱すること、を含む、実施形態１～３のいずれか１つに記載の方法。

【００３２】

５． 基材を第１の前駆体に暴露する前に基材を７０～１００ の範囲まで加熱すること、を含む、実施形態１～４のいずれか１つに記載の方法。

【００３３】

６． その第１表面とは反対側の基材の第２表面が、反応種と実質的に接触しない、実施形態１～５のいずれか１つに記載の方法。

【００３４】

７． 蒸気を薄膜上に堆積することが、薄膜が基材の幅の５０％より広く覆う固体表面に接触する前に起こる、実施形態１～６のいずれか１つに記載の方法。

40

【００３５】

８． 薄膜は１nm～１００nmの厚さを有する、実施形態１～７のいずれか１つに記載の方法。

【００３６】

９． 薄膜は３nm～８０nmの厚さを有する、実施形態１～８のいずれか１つに記載の方法。

【００３７】

１０． 薄膜は３nm～２０nmの厚さを有する、実施形態１～９のいずれか１つに記

50

載の方法。

【0038】

11. 繰り返すステップは、(c)ステップ(b)の後に、基材を第2の前駆体に暴露することと、(d)基材を第2の前駆体に暴露した後に反応種を基材に供給することと、を更に含む、実施形態1~10のいずれか1つに記載の方法。

【0039】

12. 支持ローラのうちの少なくとも一方を基材の運動方向に対してある角度に向けること、を更に含む、実施形態1~11のいずれか1つに記載の方法。

【0040】

13. 反応種を、エネルギーを化学的化合物に加えることによって発生させる、実施形態1~12のいずれか1つに記載の方法。

【0041】

14. 反応種を、化学的化合物をプラズマ中に導入することによって発生させる、実施形態1~13のいずれか1つに記載の方法。

【0042】

15. 薄膜を、原子層堆積法によって堆積させる、実施形態1~14のいずれか1つに記載の方法。

【0043】

16. 薄膜を堆積させる前に、蒸気を基材上に堆積して基材の第1表面上にコーティングを形成すること、を更に含む、実施形態15に記載の方法。

【0044】

17. 蒸気を基材上に堆積させる前に、プラズマを供給することによって基材の第1表面を前処理すること、を更に含む、実施形態1~16のいずれか1つに記載の方法。

【0045】

18. 薄膜上又は基材の第1表面上でコーティングを硬化させること、を更に含む、実施形態1~17のいずれか1つに記載の方法。

【0046】

19. 第1の前駆体及び第2の前駆体は同じである、実施形態11に記載の方法。

【0047】

20. 第1の前駆体と第2の前駆体は異なる、実施形態11に記載の方法。

【0048】

21. 第1の前駆体が導入されている第1のゾーンと、  
第2の前駆体が導入されている第2のゾーンと、  
第1のゾーンと第2のゾーンとの間にあり、反応種が発生している第3のゾーンと、  
基材の単一の主表面に接触している少なくとも2つの支持ローラを備える基材運搬機構であって、

基材は第1の縁部及び第2の縁部を有し、支持ローラは、

基材の第1の縁部領域に接触している第1の支持ローラ及び

基材の第2の縁部領域に接触している第2の支持ローラを備え、

基材は基材の幅の少なくとも約50%で構成され、第1の支持ローラと第2の支持ローラとの間の非接触領域を含む基材運搬機構と、

蒸気を発生させる蒸気源を備える蒸気処理システムと、

を備える、システム。

【0049】

22. 基材を加熱する加熱システムを更に備える、実施形態21に記載のシステム。

【0050】

23. 基材を冷却する冷却システムを更に備える、実施形態21又は22に記載のシステム。

【0051】

24. 蒸気から基材上に堆積された液体モノマー又は液体オリゴマーの重合を開始た

10

20

30

40

50

めように構成された硬化源を更に備える、実施形態 2 1 ~ 2 3 のいずれか 1 つに記載のシステム。

【 0 0 5 2 】

2 5 . 反応種を第 3 のゾーンに供給するフリーラジカル発生器を更に備える、実施形態 2 1 ~ 2 4 のいずれか 1 つに記載のシステム。

【 0 0 5 3 】

2 6 . 基材の運動方向の変化中に基材を支持するアイドルローラを更に備える、実施形態 2 1 ~ 2 5 のいずれか 1 つに記載のシステム。

【 0 0 5 4 】

2 7 . 第 1 の支持ローラ及び第 2 の支持ローラのうちの少なくとも一方が基材の運動方向に対して傾斜している、実施形態 2 1 ~ 2 6 のいずれか 1 つに記載のシステム。

10

【 0 0 5 5 】

別段の指示がない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される特徴サイズ、量及び物理的特性を表す全ての数は、用語「約」によって修飾されているものとして理解されるべきである。したがって、特に反対の指示のない限り、上記明細書及び添付の特許請求の範囲に記載されている数値パラメータは、本明細書で開示される教示を利用して当業者が得ようとする所望の特性に応じて変動し得る、近似値である。

【 0 0 5 6 】

本明細書に引用されている全ての参考文献及び刊行物は、それらが本開示と直接矛盾し得る場合を除き、それらの全容を参照によって本開示に明確に援用するものである。具体的な実施形態を本明細書において例示し記述したが、様々な代替及び / 又は等価な実施により、図示及び記載した具体的な実施形態を、本開示の範囲を逸脱することなく置き換え可能であることが、当業者により理解されるであろう。本出願は、本明細書において論じた具体的な実施形態のいかなる適合例又は変形例であっても包含することを意図する。したがって、本開示は、特許請求の範囲及びその等価物によってのみ限定されるものとする。

20

【図 1】

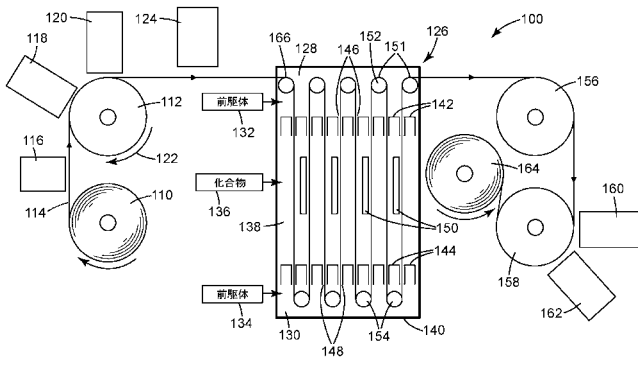


Fig. 1

【図 2】

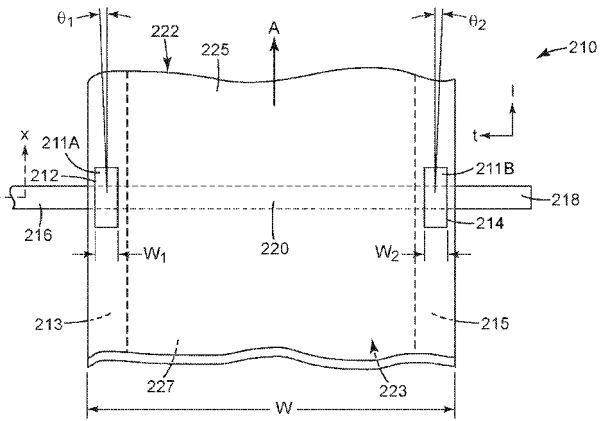


Fig. 2

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2017/024096

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C16/54 C23C16/455  
ADD.

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)

C23C

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)

EPO-Internal, IBM-TDB, WPI Data

## 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 2014/020627 A1 (KANO MITSURU [JP] ET AL) 23 January 2014 (2014-01-23) the whole document	1,5,6,8, 9,11 2-4,7, 10,12-20
Y	----- US 2007/281089 A1 (HELLER CHRISTIAN MARIA ANTON [US] ET AL) 6 December 2007 (2007-12-06) paragraphs [0035], [0036]	3,7,10, 15-20
Y	----- US 2007/238311 A1 (LEVY DAVID H [US]) 11 October 2007 (2007-10-11) paragraphs [0112], [0114], [0164]	4,13
Y	----- US 2010/215871 A1 (LEE SANG IN [US]) 26 August 2010 (2010-08-26) paragraph [0073]	2
	----- -/-	

☒ 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 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2017

Date of mailing of the international search report

09/05/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhuylt, Hans

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2017/024096
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015/337440 A1 (KIM DONG RYUL [KR] ET AL) 26 November 2015 (2015-11-26) paragraphs [0007] - [0032] -----	12,14,18

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2017/024096

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2014020627	A1	23-01-2014	CN	103459665 A		18-12-2013
			EP	2692899 A1		05-02-2014
			JP	5206908 B2		12-06-2013
			JP	5713038 B2		07-05-2015
			JP	2013091858 A		16-05-2013
			KR	20140023324 A		26-02-2014
			TW	201303074 A		16-01-2013
			US	2014020627 A1		23-01-2014
			WO	2012133541 A1		04-10-2012
-----						
US 2007281089	A1	06-12-2007	EP	2029792 A2		04-03-2009
			JP	2009540122 A		19-11-2009
			KR	20090043474 A		06-05-2009
			US	2007281089 A1		06-12-2007
			WO	2008057625 A2		15-05-2008
-----						
US 2007238311	A1	11-10-2007	CN	101415860 A		22-04-2009
			EP	1999295 A2		10-12-2008
			JP	5149272 B2		20-02-2013
			JP	2009531549 A		03-09-2009
			KR	20080109002 A		16-12-2008
			TW	200808997 A		16-02-2008
			US	2007238311 A1		11-10-2007
			WO	2007126585 A2		08-11-2007
-----						
US 2010215871	A1	26-08-2010	KR	20100096022 A		01-09-2010
			KR	20120016601 A		24-02-2012
			US	2010215871 A1		26-08-2010
			US	2012301632 A1		29-11-2012
			WO	2010095901 A2		26-08-2010
-----						
US 2015337440	A1	26-11-2015	CN	104822860 A		05-08-2015
			EP	2927346 A1		07-10-2015
			JP	2016502465 A		28-01-2016
			KR	20140070477 A		10-06-2014
			TW	201435137 A		16-09-2014
			US	2015337440 A1		26-11-2015
			WO	2014084685 A1		05-06-2014
-----						



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**H 0 1 L 21/31 (2006.01)** H 0 1 L 21/31 C

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

(72)発明者 ライオンズ, クリストファー エス.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ダッジ, ビル エイチ.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 スパグノーラ, ジョーゼフ シー.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ジェリー, グレン エー.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ゴヤル, アミータ アール.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 スワンソン, ロナルド ピー.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ドップス, ジェームズ エヌ.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 4K029 AA11 AA25 BA62 BC01 BD01 CA11  
 4K030 AA06 AA09 AA11 AA14 AA18 BA44 BA46 BB12 CA07 CA17  
 DA02 EA03 FA01 FA10 GA14 HA01 JA01 LA02 LA16 LA18  
 5F045 AA09 AA15 AB32 AB33 AC07 AC11 AC12 AC15 DP22 EE19