(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第3986060号 (P3986060)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007.10.3)

(24) 登録日 平成19年7月20日 (2007.7.20)

ヤノン株式会社内

(51) Int.C1. F 1

B41J 2/05 (2006.01) B41J 3/04 103B **B41J** 2/135 **(2006.01)** B41J 3/04 103N

請求項の数 4 (全 17 頁)

最終頁に続く

(73)特許権者 000001007 (21) 出願番号 特願2002-379563 (P2002-379563) (22) 出願日 平成14年12月27日 (2002.12.27) キヤノン株式会社 (65) 公開番号 特開2003-251808 (P2003-251808A) 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 ||(74)代理人 100123788 (43) 公開日 平成15年9月9日(2003.9.9) 弁理士 宮崎 昭夫 審査請求日 平成15年11月26日 (2003.11.26) (31) 優先権主張番号 特願2001-399337 (P2001-399337) ||(74)代理人 100088328 平成13年12月28日 (2001.12.28) (32) 優先日 弁理士 金田 暢之 (33) 優先権主張国 日本国(JP) ||(74)代理人 100106297 弁理士 伊藤 克博 (74)代理人 100106138 弁理士 石橋 政幸 (72) 発明者 今村 功 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ

(54) 【発明の名称】インクジェット記録ヘッドの流路構成部材及びインクジェット記録ヘッドの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

インク吐出圧力発生素子が形成された基体と、該基体上<u>に流</u>路構成部材からなる流路と、を備える<u>インクジェット記録ヘッドにおいて、</u>

前記流路構成部材が、一分子中に少なくともエポキシ基を 2 個以上含有するとともに下記一般式 (1)で表わされる単位を有するエポキシ樹脂と、カチオン重合開始剤、アミン及び酸無水物から選択された 1 種と、を含有するエポキシ樹脂組成物により形成されたことを特徴とするインクジェット記録ヘッド。

【化1】

 R^{1} $-CH_{2}-C$ C=0 $0-R_{2}-R_{3}$... (1)

(上記一般式中、 R^1 は - Hまたは - CH_3 を表わし、 R^2 は、 - CH_2 - 、 - $(CH_2)_2$ - または

を表わし、

 R^3 は

【化3】



10

を表わす。)

【請求項2】

<u>インク吐出圧力発生素子が形成された基体と、該基体上に流路構成部材からなる流路と</u> <u>、</u>を備えるインクジェット記録ヘッドにおいて、

前記流路構成部材が、一分子中に少なくともエポキシ基を 2 個以上含有するとともに下記一般式 (1)で表わされる単位を有するエポキシ樹脂と、カチオン重合開始剤、アミン及び酸無水物から選択された 1 種と、を含有するエポキシ樹脂組成物により形成され、前記エポキシ樹脂の該数平均分子量が 2 ,0000~10,000であることを特徴とするインクジェット記録ヘッド。

【化4】

30

20

<u>(上記一般式中、R¹は-Hまたは-CH₃</u>

<u>を表わし、R²は、-CH₂-、-(CH₂)₂-または</u>

【化5】

を表わし、

R³は

【化6】

40

50



<u>を表わす。)</u>

【請求項3】

インク吐出圧力発生素子が形成された基体上に、

(1)溶解可能な樹脂にてインク流路パターンを形成する工程と、

(2) 一分子中に少なくともエポキシ基を2個以上含有するとともに下記一般式(1)で表わされる単位を有するエポキシ樹脂と、カチオン重合開始剤、アミン及び酸無水物から 選択された1種と、を含有するエポキシ樹脂組成物からなる被覆樹脂を溶媒に溶解し、こ れを前記溶解可能な樹脂層上にソルベントコートすることによって、前記溶解可能な樹脂層上にインク流路壁となる被覆樹脂層を形成する工程と、

(3)前記インク吐出圧力発生素子上方の前記被覆樹脂層にインク吐出口を形成する工程 と、

(4)前記溶解可能な樹脂層を溶出する工程と、

を有することを特徴とするインクジェット記録ヘッドの製造方法。

【化7】

(上記一般式中、 R^1 は - Hまたは - CH_3 を表わし、 R^2 は、 - CH_2 - 、 - $(CH_2)_2$ - または【化 8】

を表わし、

【化9】

$$-$$

を表わす。)

【請求項4】

前記インク吐出口がフォトリソグラフィーによって形成されることを特徴とする請求項3に記載のインクジェット記録ヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、低応力、耐薬品性を有し、紫外線照射などによるパターン成形で高精度な流路を有するインクジェット記録ヘッドの流路構成部材、該流路構成部材を有するインクジェット記録ヘッドの製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】

インクジェット記録方式(液体噴射記録方式)に適用されるインクジェット記録ヘッドは、一般に微細な記録液の吐出口(オリフィスとも言う)と、吐出口に連通する流路と、流路の一部に設けられる液体吐出エネルギー発生部とを有する構成単位を複数備えている。そして、このようなインクジェット記録ヘッドで高品位の画像を得るためには、吐出口から吐出されるインク等の記録液の小滴が、それぞれの吐出口より常に同じ体積、吐出速度で吐出されることが望ましい。これを達成するために、特開平4-10940号から特開平4-10942号までの各公報(特許文献1~3)においては、インク吐出圧力発生素子(電気熱変換素子)に記録情報に対応して駆動信号を印加し、電気熱変換素子にインクの核沸騰を越える急激な温度上昇を与える熱エネルギーを発生させ、インク内に気泡を形成

30

20

50

させ、この気泡を外気と連通させてインク液滴を吐出させる方法が開示されている。

[0003]

このような方法を実現するためのインクジェット記録ヘッドとしては、吐出エネルギー発生部に設けられた電気熱変換素子と吐出口との距離(以下、「OH距離」と称す。)が短い方が好ましい。また、前記方法においては、OH距離がその吐出体積をほぼ決定するため、OH距離を正確に、また再現良く設定できることが必要である。

[0004]

そこで、高精度の0H距離を有するインクジェット記録ヘッドの製造方法として、特開平6-286149号公報(特許文献4)では、インク吐出圧力発生素子が形成された基体上に、1 溶解可能な樹脂にてインク流路パターンを形成する工程と、2 常温にて固体状のエポキシ樹脂を含む被覆樹脂を溶媒に溶解して、これを溶解可能な樹脂層上にソルベントコートすることによって、溶解可能な樹脂層上にインク流路壁となる被覆樹脂層を形成する工程と、3 インク吐出圧力発生素子上方の被覆樹脂層にインク吐出口を形成する工程と、4 溶解可能な樹脂層を溶出する工程と、を有することを特徴とするインクジェット記録ヘッドの製造方法について開示している。

[0005]

この公報で用いられている樹脂として、高アスペクトのパターンを形成すること及び耐インク性の観点から脂環式エポキシ樹脂のカチオン重合物が用いられるようになってきている。

[0006]

20

【特許文献1】

特開平4-10940号公報

【特許文献2】

特開平4-10941号公報

【特許文献3】

特開平4-10942号公報

【特許文献4】

特開平6-286149号公報

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、脂環式エポキシ樹脂のカチオン重合硬化物を用いることにより新たに以下のような課題も見受けられるようになった。

[0008]

すなわち、脂環式エポキシ樹脂のカチオン重合硬化物は接着力は優れているものの、機械 的強度が高いため、内部応力が高くなると剥離が生じてしまうのである。

[0009]

これは特にヘッドを長尺にした場合や樹脂組成物の厚みが厚くなるとこのような問題が発生しやすい。

[0010]

本発明の目的は、低応力、耐薬品性を有し、紫外線照射などによるパターン成形が容易で 40 ある塗膜を形成でき、インクジェット記録ヘッドの流路構成材料及びそれを用いたインクジェット記録ヘッドの製造方法を提供することにある

[0011]

【課題を解決するための手段】

本発明にかかる<u>インクジェット記録ヘッドは、インク吐出圧力発生素子が形成された基体と、前記基体上に流路構成部材からなる流路と、を備えるインクジェット記録ヘッドにおいて、前記流路構成部材が、</u>一分子中に少なくともエポキシ基を 2 個以上含有するとともに下記一般式(1)で表わされる単位を有するエポキシ樹脂と、カチオン重合開始剤、アミン及び酸無水物から選択された1種と、を含有するエポキシ樹脂組成物により形成さ

30

30

40

れたインクジェット記録ヘッドである。

[0012]

【化7】

$$R^{1}$$
 $-CH_{2}-C$
 $C=0$
 $C=0$

(上記一般式中、 R ¹ は - Hまたは - C H ₃ を表わし、 R ² は、 - C H ₂ - 、 - (C H ₂) ₂ - または 【 0 0 1 3 】

【化8】

$$-CH_{2}-CH_{-}$$
 CH_{3}

を表わし、

[0014]

【化9】

$$\sum_{i}$$

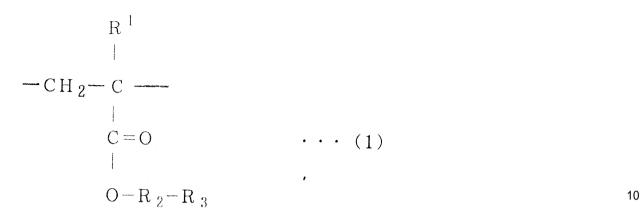
を表わす。)

本発明<u>に</u>かかるインクジェット記録ヘッドは、<u>特に、前記エポキシ樹脂の該数平均分子</u> <u>量が2,000~10,000である</u>ことを特徴とする。

[0015]

本発明にかかるインクジェット記録ヘッドの製造方法は、インク吐出圧力発生素子が形成された基体上に、<u>(1)</u>溶解可能な樹脂にてインク流路パターンを形成する工程と、<u>(2)</u>一分子中に少なくともエポキシ基を2個以上含有するとともに下記一般式(1)で表わされる単位を有するエポキシ樹脂と、カチオン重合開始剤、アミン及び酸無水物から選択された1種と、を含有するエポキシ樹脂組成物からなる被覆樹脂を溶媒に溶解し、これを前記溶解可能な樹脂層上にソルベントコートすることによって、前記溶解可能な樹脂層上にインク流路壁となる被覆樹脂層を形成する工程と、<u>(3)</u>前記インク吐出圧力発生素子上方の前記被覆樹脂層にインク吐出口を形成する工程と、<u>(4)</u>前記溶解可能な樹脂層を溶出する工程と、を有することを特徴とするインクジェット記録ヘッドの製造方法である。

【0016】 【化10】



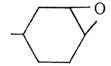
(上記一般式中、 R^1 は - Hまたは - CH_3 を表わし、 R^2 は、 - CH_2 - 、 - $(CH_2)_2$ - または【 $0\ 0\ 1\ 7$ 】 【化 $1\ 1$ 】 $-CH_2$ -CH- CH_3

を表わし、

 R^3 lt

[0018]

【化12】



を表わす。)

そして、このエポキシ樹脂組成物を用いることで、インク溜りなどの原因となる凹凸のない流路を形成する被覆樹脂層を得ることができ、低応力化及び耐薬品性が達成され、剥離等の問題が格段に低減された製造歩留まりや品質の向上したインクジェット記録ヘッドを得ることができる。

[0019]

【発明の実施の形態】

本発明にかかるエポキシ樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂は、一分子中に少なくともエポキシ基を2個以上含有する数平均分子量が1,000~20,000、特に好ましくは2,000~10,000エポキシ樹脂であり、このエポキシ樹脂としては、下記一般式(1):

[0020]

【化13】

20

40

$$R^{1}$$
 $-CH_{2}-C$
 $C=0$
 $C=$

 $0 - R_2 - R_3$

(上記一般式中、 R ¹ は - H または - C H ₃ を表わし、 R ² は、 - C H ₂ - 、 - (C H ₂) ₂ - または

[0 0 2 1]

【化14】

$$\begin{array}{c} -\,C\,H_2 -\,C\,H -\\ \,\\ C\,H_3 \end{array}$$

を表わし、

R³は

[0022]

【化15】

$$-\left\langle \right\rangle$$

を表わす。)

で表わされる単位を有する多官能エポキシ樹脂を好適なものとして挙げることができる。

[0023]

このエポキシ樹脂は、例えば、上記のエポキシ基を持つ単位を重合体中にモノマー単位として導入するためのアクリルモノマーを当該業者に良く知られた方法で重合することにより得ることができる。なお、この重合の際、エポキシ基を持たないアクリルモノマーを必要に応じて併用することができる。

[0024]

このエポキシ樹脂は、好ましくはエポキシ当量が2000以下、さらに好ましくはエポキシ当量が1000以下であることが望ましく、また下限としては120が好ましい。これは、エポキシ当量が上記の範囲内にある場合、硬化反応の際に架橋密度が低下し、硬化物のTgもしくは熱変形温度が低下したり、不十分な密着性や耐インク性等の問題の発生を有効に緩和することができる為である。

[0025]

本発明にかかる樹脂組成物は、ソルベントコートにより塗布されるものであり、この観点から樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂の数平均分子量が2,000~10,000であることが好ましい。

[0026]

なお、数平均分子量が3000以下の場合には、常温で固体でかつ融点が高い別の樹脂を添加することにより良好な塗布状態を確保することができる。

[0027]

50

40

20

20

30

40

本発明にかかるエポキシ樹脂組成物を用い、溶剤により溶液として、基板上に塗布した後、乾燥、加熱などの処理によって、パターニングが可能であり、形状が安定した固体状の層を形成することができる。

[0028]

被覆樹脂層の表面(上面)をフラットに好ましく形成できる観点から、スピンコート等の ソルベントコート時にエポキシ樹脂を溶剤に対して30~70重量(wt)%の濃度で、 さらに好ましくは、40~60wt%の濃度で溶解させることにより被覆樹脂層の表面を フラットにすることが容易となる。

[0029]

さらにスピンコート法により塗布を行う場合は、塗布剤の粘度を 10~3000cpsとする必要ことが好ましく、エポキシ樹脂を含む塗布用溶液の粘度が上述の濃度において所望の粘度となるように溶剤を適宜選択することが好ましい。

[0030]

本願発明のエポキシ樹脂組成物は、耐薬品性に優れ、各種部材への密着性に優れ、光に対する感度が高いため優れたパターニング特性を有しているという利点を有する。また、構造体として優れた硬化物や、硬化応力の少ない硬化物を提供することが出来る。

[0031]

本発明にかかるエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂の重合を開始させる重合開始剤が含有される。この重合開始剤としては、カチオン重合触媒(開始剤)が用いられる。このカチオン重合開始剤としては、例えば、光重合開始剤及び熱重合開始剤がある。

[0032]

光重合開始剤を用いた場合は、活性エネルギー線によって賦活化されるルイス酸のオニウム塩を触媒として用いることによって、パターン状に選択的に表面処理を施すことが可能である。エポキシ樹脂の分子量が上がることによって解像性は下がるが、他の樹脂を加えることや分子量をそろえる事によって対応でき、分子量が上がることで感度も向上する。パターン状に表面処理を施す方法は、樹脂組成物を当該基材に塗布し、マスクを介して活性エネルギー線の照射を行い、次いで現像液を用いた現像処理を行う事によって達成される。この場合における基本的な工程はフォトリソグラフィーと同じであるが、現像液としては、樹脂組成物に適した溶剤あるいは溶剤組成物を選択する必要がある。現像液としては、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類、グリコールエーテル類などおよびそれらの混合物を使用することができる。

[0033]

なお、本発明のエポキシ樹脂組成物を、特に低温硬化が可能となるところの活性エネルギー線によって賦活化されるルイス酸のオニウム塩に対して反応性が高くなるように設計することは、フォトリソグラフィーによる加工が簡便に行えるので好ましい。そのように樹脂組成物を設計する際における好ましい光重合開始剤としては、ビス(4‐tert‐ブチルフェニル)ヨードニウム塩などの芳国ーヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩[J.POLYMERSCI:SymposiumNo.56383-395(1976)参照]、下記構造のオプトマ・SP‐150、オプトマ・SP170(旭電化工業)、下記構造のイルガキュアキュア261(チバスペシャルティー社製)などを挙げることができる。

[0034]

【化16】

オプトマーSP-150

$$\begin{array}{c|c} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ \\ \text{S}^+ \\ \hline \\ \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c|c} \text{S}^+ \\ \hline \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c|c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \end{array} \\ \end{array}$$

10

30

40

50

オプトマーSP-170

$$\begin{array}{c|c} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ \hline \\ \text{S}^+ \\ \hline \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \hline \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{20} \\ \hline \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \end{array}$$

イルガキュアキュア261

$$\begin{array}{ccc}
& & & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
&$$

熱重合開始剤としては、例えば、カチオン系熱重合開始剤としてのアデカオプトンCP-66(旭電化工業)、アデカオプトンCP-77(旭電化工業)などを挙げることができ

[0035]

ある。

カチオン重合開始剤をエポキシ樹脂組成物に用いた場合、エポキシ樹脂のカチオン重合硬化物は、比較的高い架橋密度(高 T g)を有するため、構造材として優れた特性を示すのでより好ましい。なお、硬化物に要求される特性によっては、通常のエポキシの硬化剤であるアミン類や酸無水物を用いることもでき、これらを含有させることで加熱による硬化を行うことができる。また、加熱硬化を行う場合は、必要に応じて三級アミンやイミダゾールなどの促進剤を加えても良い。

、これらを含有させることで、加熱によってエポキシ樹脂を重合、硬化させる事が可能で

[0036]

熱カチオン重合開始剤や通常のエポキシの硬化剤などの熱硬化系では、塗膜形成後に熱硬

化させ、得られた硬化膜に対してエキシマレーザーを用いた加工処理やドライエッチング 等の方法で吐出口を形成し、インクジェットヘッドを得ることができる。熱重合開始剤を 用いる場合の添加量は、目的とする重合硬化状態が得られる程度とすればよく、常法に応 じて選択できる。

[0037]

上記のエポキシ樹脂と重合開始剤とを混合して、本発明にかかるエポキシ樹脂組成物を得ることができる。本発明にかかるエポキシ樹脂組成物には、インクジェット記録ヘッドの流路壁の形成工程の種類に応じて、溶剤等で樹脂濃度や粘度を調整して用いることができる。そのような溶剤としては、例えばメチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、ジグライム、キシレン、トルエン、シクロヘキサン、乳酸メチルなどを挙げることができる。

[0038]

エポキシ樹脂に対する光重合開始剤の量は、所望とする重合特性が得られるように設定され、例えば、エポキシ樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 . 5 ~ 1 0 重量部とすることが好ましい。

[0039]

なお、光カチオン重合開始剤を用いる場合は、これに還元剤を併用することで、樹脂組成物を加熱することによってカチオン重合を更に促進(単独の光カチオン重合に比較して架橋密度が向上する。)させることができる。ただし、光カチオン重合開始剤と還元剤を併用する場合、常温では反応せず一定温度以上(好ましくは60 以上)で反応するいわゆるレドックス型の開始剤系になるように、還元剤を選択する必要がある。このような還元剤としては、銅化合物、特に反応性とエポキシ樹脂との相溶性を考慮して、銅トリフラート(トリフルオロメタンスルフォン酸銅(II))が最適である。また、アスコルビン酸等の還元剤も有用である。また、ノズル数の増加(高速印刷性)、非中性インクの使用(着色剤の耐水性の改良)等、より高い架橋密度(高Tg)が必要な場合は、上述の還元剤を後述のように前記被覆樹脂層の現像工程後に溶液の形で用いて被覆樹脂層を浸漬および加熱する後工程によって、架橋密度をあげることができる。

[0040]

さらに、エポキシ樹脂組成物に対して必要に応じて添加剤などを適宜添加することが可能である。例えば、エポキシ樹脂の弾性率を下げる目的で可撓性付与剤を添加したり、あるいは基板との更なる密着力を得るためにシランカップリング剤を添加することなどがあげられる。

[0041]

以下、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いたインクジェット記録ヘッドの製造方法の一例 を説明する。

[0042]

まず、図1(a)に示されるような、ガラス、セラミックス、プラスチックあるいは金属等からなる基板7を用い、この基板7上に電気熱変換素子あるいは圧電素子等のインク吐出エネルギー発生素子8を所望の個数配置する。この基板7は、流路構成部材の一部として機能し、また、後述のインク流路およびインク吐出口を形成する材料層の支持体として機能し得るものであれば、その形状、材質等に特に限定されることなく使用できる。このインク吐出エネルギー発生素子8によってインクの小滴を吐出させるための吐出エネルギーがインクに与えられ、吐出口からインク滴が記録用紙などの記録媒体吐出されて記録が行われる。

[0043]

ちなみに、インク吐出エネルギー発生素子 8 として電気熱変換素子が用いられる時には、この素子が近傍のインクを加熱することにより、インクに状態変化を生起させ吐出エネルギーを発生する。また、圧電素子が用いられる時は、この素子の機械的振動によって、吐出エネルギーが発生される。

[0044]

50

20

30

なお、これらの素子 8 には、これら素子を動作させるための制御信号入力用電極(図示せず)が接続されている。また、一般にはこれら吐出エネルギー発生素子の耐用性の向上を目的として、保護層等の各種機能層が設けられるが、このような機能層を設けることは一向に差し支えない。

[0045]

図1(a)には、インク供給のための開口部9を基板7に予め設けておき、基板7の後方よりインクを供給する形態が例示されている。開口部9の形成には、基板7に穴を形成できる手段であれば、いずれの方法も使用できる。例えば、ドリル等機械的手段にて形成しても構わないし、レーザー等の光エネルギーを使用しても構わない。また、基板7にレジストパターン等を形成して化学的にエッチングしても構わない。

[0046]

もちろん、インク供給口9を基板7側に形成せず、後述する被覆樹脂層12側に形成し、 基板7に対してインク吐出口14と同じ面に設けてもよい。

[0047]

次いで、図1(b)に示すように、インク吐出エネルギー発生素子8が設けられた基板7上に、溶解可能な樹脂にてインク流路パターン10′を形成するための層10を設ける。最も一般的な層10の形成手段としては、感光性材料にて形成する手段が挙げられるが、スクリーン印刷法等の手段にても形成は可能である。感光性材料を使用する場合においては、インク流路パターン10′が溶解可能であることが要求されるため、ポジ型レジストか、あるいは溶解性変化型のネガ型レジストの使用が可能である。

[0048]

層10の形成の方法としては、図1に示すようなインク供給口9を設けた基板7を使用する場合には、感光性材料を適当な溶剤に溶解し、PETなどのフィルム上に塗布、乾燥してドライフィルムを作成し、ラミネートによってこれを基板7上の必要部分に転写して形成することが好ましい。このドライフィルムとしては、ポリメチルイソプロペニルケトン、ポリビニルケトン等のビニルケトン系光崩壊性高分子化合物を好適に用いることができる。これらを用いるのは、これら化合物が、光照射前は高分子化合物としての特性(被膜性)を維持しており、インク供給口9上にも容易にラミネート可能であるためである。

[0049]

また、インク供給口9に後工程で除去可能な充填物を配置し通常のスピンコート法、ロールコート法等で層10を形成しても構わない。この層10を、図1(c)~(d)に示すようにフォトグラフィー等を利用してパターニングしてインク流路パターン10'を得ることができる。

[0050]

このようにして形成されたインク流路パターン10'上に、図2(a)に示すように、被覆樹脂層12を通常のスピンコート法、ロールコート法等でさらに形成する。ここで、被覆樹脂層12を形成する工程において、インク流路パターン10'を変形せしめない等の処置が必要となる。すなわち、被覆樹脂層12を形成するための材料を溶剤に溶解して塗料を調製し、この塗料をスピンコート、ロールコート等で、インク流路パターン10'上に形成する場合、インク流路パターン10'を塗料が溶解しないように塗料の溶剤を選択する必要がある。

[0051]

次に、被覆樹脂層12について説明する。被覆樹脂層12としては、インク吐出口14をフォトリソグラフィーで容易にかつ精度よく形成できるという観点からは、感光性のものが好ましい。このような被覆樹脂層12は、構造材料としての高い機械的強度、基板7との密着性、耐インク性などの特性と同時にインク吐出口14の微細なパターンを形成するための解像性が要求される。また、更なる低応力化及び更なる耐薬品性が達成された硬化物層を形成できることが要求される。本発明にかかるエポキシ樹脂組成物は、これらの要求を満たし、インクジェット記録ヘッドの流路構成用材料として極めて好適なものである

10

20

30

50

[0052]

エポキシ樹脂のカチオン重合硬化物は、通常の酸無水物もしくはアミンによる硬化物に比較して高い架橋密度(高Tg)を有するため、構造材として優れた特性を示す。また、常温にて固体状のエポキシ樹脂を用いることで、光重合開始剤を用いた場合に、光照射によりカチオン重合開始剤より発生した重合開始種のエポキシ樹脂層中への拡散が抑えられ、優れたパターニング精度、形状を得ることができる。これらのエポキシ樹脂の有する特性に加えて、本発明にかかるエポキシ樹脂組成物は、更なる低応力化及び耐薬剤性を達成することができる。

[0053]

インク流路パターン10 '上に被覆樹脂層12を形成する工程には、常温で固体状の被覆 樹脂層を形成できるエポキシ樹脂を重合開始剤とともに溶剤に溶解し、スピンコート法で 形成する方法が好適である。薄膜コーティング技術であるスピンコート法を用いることで 、被覆樹脂層12を均一にかつ精度良く形成し、またインク吐出エネルギー発生素子8と 吐出口間の距離を短くすることができ、吐出口14からのインクの小液滴の吐出を容易に 達成することができる。

[0054]

ここで、被覆樹脂層12はインク流路パターン10′を覆う層として形成され、その表面はフラットに形成されることが望ましい。これは、吐出口面となる表面に凸凹がある場合に、その凹部が製品として使用した際に不要なインク溜となるので、平滑な面として形成することでこのような凹部の形成を防ぐことができ、また、被覆樹脂層12にインク吐出口を形成する際の加工が容易となるためである。

[0055]

以下、被覆樹脂層を感光性のエポキシ樹脂組成物を用いて形成した場合について説明する

[0056]

感光性の被覆樹脂層12に対して、図2(b)に示すように、マスク13を介してパターン露光を行う。被覆樹脂層12としてネガ型を用いた場合は、インク吐出口14を形成する部分をマスクで遮蔽する(むろん、電気的な接続を行う部分も遮蔽する。図示せず。)

[0057]

パターン露光は、使用する光カチオン重合開始剤の感光領域に合わせて紫外線、 Deep - UV 光、電子線、 X 線などから適宜選択することができる。

[0058]

ここで、これまでの工程は、すべて従来のフォトリソグラフィー技術を用いて位置合わせが可能であり、吐出口プレートを別途作成し基板と張り合せる方法に比べて、格段に精度をあげることができる。こうしてパターン露光された被覆樹脂層12においては、必要に応じて反応を促進するために、加熱処理を行ってもよい。ここで、被覆樹脂層12は、常温で固体状の成形可能な層として構成されているので、パターン露光で生じるカチオン重合開始種の拡散は層中で制約を受け、優れたパターニング精度、形状を実現できる。

[0059]

次いで、パターン露光された感光性被覆樹脂層 5 は適当な溶剤を用いて現像され、図 2 (c) に示すようにインク吐出口 1 4 が形成される。ここで、被覆樹脂層 1 2 の未露光の部分の現像時に、同時に溶解可能な材料からなるインク流路パターン 1 0 'を現像することも可能である。ただし、一般的に、基板 7 上には、複数の同一または異なる形態のヘッドが配置され、各ヘッドを互いに分離するための切断工程を経てインクジェット記録ヘッドが得られるので、切断時のごみ対策として、まず被覆樹脂層 1 2 のみを選択的に現像することにより、インク流路パターン 1 0 'を残し(液室内にパターン 1 0 'が残存するため切断に発生するゴミが入り込まない)、切断工程後にインク流路パターン 1 0 'を現像することも可能である。また、この際、被覆樹脂層 1 2 を現像する時に発生するスカム(現像残渣)は、溶解可能なインク流路パターン 1 0 'と共に溶出されるため、流路や吐出口

10

20

30

40

内には残渣が残らない。

[0060]

前述したように、被覆樹脂層 1 2 を構成するエポキシ樹脂組成物の硬化物における架橋密度を上げる必要がある場合には、この後、インク流路およびインク吐出口が形成された硬化した被覆樹脂層 5 を還元剤を含有する溶液に浸漬および加熱することにより後硬化を行う方法が利用できる。これにより、被覆樹脂層 1 2 の架橋密度はさらに高まり、基板に対する密着性および耐インク性は非常に良好となる。もちろん、この銅イオン含有溶液に浸漬加熱する工程は、被覆樹脂層 5 にパターン露光し、現像してインク吐出口を形成した直後に行っても一向にさしつかえなく、その後で溶解可能な樹脂パターン 4 を溶出しても構わない。また浸漬、加熱工程は、浸漬しつつ加熱しても構わない。浸漬後に加熱処理を行っても構わない。

[0061]

なお、光硬化性のエポキシ樹脂組成物が、ネガ型の場合、通常は基板面からの反射、およびスカム(現像残渣)が発生する場合がある。しかしながら、図示した工程を用いる場合、溶解可能な樹脂にて形成されたインク流路パターン10'上に吐出口14のパターンを形成するため、基板7からの反射の影響は無視でき、さらに現像時に発生するスカムは、後述のインク流路を形成する溶解可能な樹脂を洗い出す工程でリフトオフされるため、悪影響を及ぼさない。

[0062]

このようにして形成したインク流路、インク吐出口等が形成された基板を含む積層体に対して必要処理を施してインクジェット記録ヘッドが完成される。例えば、吐出口面のインク溜まりによるインク滴の偏向や不吐出を更に効果的に防ぐ目的で、吐出口面に撥インク処理を施してもよく、その場合の撥インク処理には、撥水層を転写法等により吐出口面に形成する方法などが用いられる。

[0063]

樹脂の硬化後の内部応力を確認するために以下の実験を行った。

[0064]

なお、内部応力の確認は樹脂の硬化前の膜厚と硬化後の膜厚を観測することにより行い、 両者の膜厚が等しいときには樹脂の硬化に伴う体積変化による内部応力が極めて少ないも のと考えることができる。

[0065]

表 1 の組成物及び表 2 の組成物をそれぞれ 6 インチウェハーにスピンコートし、ホットプレートで90 5 minのプリベーク後に、19.5 μ m になるよう塗布しMPA600で 1 J / cm²露光し、ホットプレートで90 4minのポストベーク後200 1時間の硬化をおこなった。

[0066]

【表1】

表1 (エポキシ樹脂組成物1の組成)

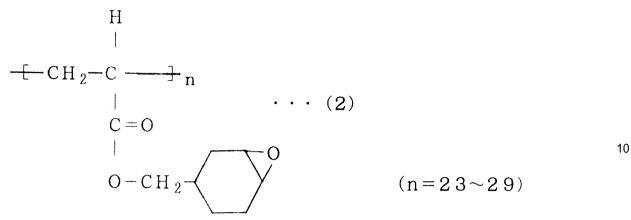
一般式(2)の脂環式エポキシ樹脂(Mn=5000)	100重量部
エポキシ系シランカップリング剤 A-187	5 重量部
(商品名、日本ユニカー製)	
SP-170 (商品名、旭電化工業 (株) 製)	2重量部
ジエチレングリコールジメチルエーテル	100重量部

30

20

50





[0068]

【表2】

表2(エポキシ樹脂組成物2)

EHPE-3150 (商品名、ダイセル化学工業 (株) 製: Mn=1070)	100重量部
A-187 (商品名、日本ユニカー製)	5重量部
オプトマーSP-170 (商品名 旭電化工業 (株) 製)	2重量部
ジエチレングリコールジメチルエーテル	100重量部

200 1時間の硬化後の膜厚をそれぞれ測定した所、表1の組成物では、膜厚の減少が観測されなかったが、表2の組成物では、膜厚の減少が観測された。

[0069]

さらに、硬化後の応力について薄膜ストレス測定装置 テンコール社製 FLX-2320で 測定したところ

表 1 では、8.5×10⁷ dyne/cm²

表 2 では、 2.0×10^8 dyne/cm²

であった。

[0070]

このことから、従来の材料である表2の組成物に比べて本願発明の材料である表1の組成物の応力が格段に低下していることが確認された。

[0071]

【実施例】

以下、実施例にて本発明をさらに詳しく説明する。

[0072]

実施例1

図 1 ~ 2 に示す工程を用いてインクジェット記録ヘッドを作製した。基板 7 としてインク供給口 9 が設けられている S i 基板を用い、所定個所に吐出エネルギー発生素子 8 としての電気熱変換素子を配置し、基板表面の必要部分を保護層で被覆した。この基板 7 の吐出エネルギー発生素子 8 が設けられた面の所定部に、ポジ型レジスト O D U R 1 0 1 0 (商品名東京応化(株)製)の層 1 0 を、 1 4 μ m厚で形成した。

20

30

50

[0073]

次に、層10に対して、流路形成部位及びそれと連通する液室形成予定部位を除き、マスク11を通して露光し、所定の現像液での現像を行い、インク流路パターン10'を得た。このインク流路パターン10'が設けられた面の所定部に、下記の組成から成る流路形成材料(エポキシ樹脂組成物1)をスピンコートで、膜厚が30μmになるように塗布し、ホットプレートで90、3分のベークを行い、被覆樹脂層12を得た。

[0074]

次に、被覆樹脂層 1 2 に、吐出口 1 4 以外の部分が露光されるようにマスク 1 3 を介して 5 J / cm^2 強度で紫外線を露光し、8 0 ホットプレート 4 分のベークを行い、キシレンを用いて現像を行い、被覆樹脂層 1 2 を硬化させるとともに、吐出口 1 4 を形成した。 更に、 d e e p U V 光を照射してから、 M I B K により型材である O D U R 1 0 1 0 を除去し、2 0 0 、 1 時間のベークを行い 3 インチのインクジェット記録ヘットを完成させた。

[0075]

出来上がったインクジェットヘッドについて B J F 8 5 0 0 (キヤノン(株)製)用黒インクでの 6 0 、 1 週間の浸漬テストをおこなった結果、本実施例で得られた記録ヘッドでは、剥離等の変化は何も見られなかった。

[0079]

比較例 2

被覆樹脂層 1 2 の形成に、以下の組成のエポキシ樹脂組成物 4 を用いる以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録ヘッドの形成を行い、インクに対する浸漬テストを行った。その結果、本比較例は、インクへの浸漬後に流路部材の一部に硬化による応力が原因と考えられる剥がれがみられた。

[0800]

【表4】

表4(エポキシ樹脂組成物4)

EPPN-201 (商品名、日本化薬 (株) 製: Mn=1090)	100重量部
A-187 (商品名、日本ユニカー製)	5重量部
オプトマーSP-170 (商品名、旭電化工業 (株) 製)	2重量部
ジエチレングリコールジメチルエーテル	100重量部

膜厚を50ミクロンとして1インチヘッドを上記試料を用いてそれぞれ作成したところ本願 実施例のものは、ヘッド製造後に観察したところ、吐出口のパターニング精度が良好で剥 離が見受けられなかったが、比較例のものは、一部に剥離が見受けられた

[0081]

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、硬化収縮が少ない為に応力が少なく、耐薬品性に優れた流路を形成することができる。その為に、長期にわたって信頼性の高いインクジェット記録ヘッドが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)~(d)は、インクジェット記録ヘッドの形成工程の一例を示す図で ある。

【図2】図2(a)~(c)は、インクジェット記録ヘッドの形成工程の一例を示す図である。

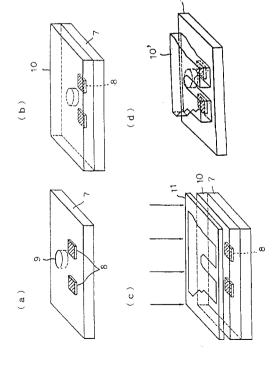
20

30

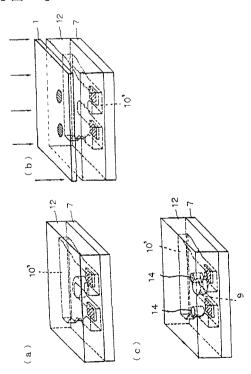
【符号の説明】

- 7 基板
- 8 インク吐出エネルギー発生素子
- 9インク供給口
- 10樹脂材料層
- 10'インク流路パターン
- 11マスク
- 1 2 被覆樹脂層
- 13マスク
- 1 4 吐出口

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 下村 明彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 三上 滋

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号 日本ペイント株式会社内

審査官 藤本 義仁

(56)参考文献 特開平06-286149(JP,A)

特開平08-276591(JP,A)

特開平06-047917(JP,A)

特開平09-057985(JP,A)

特開平10-053639(JP,A)

特開昭61-108624(JP,A)

特開平10-142992(JP,A)

特開平11-216794(JP,A)

特開平11-291382(JP,A)

特開2000-239309(JP,A)

特開2000-302964(JP,A)

特開2001-002757(JP,A)

特開平09-052938(JP,A)

特開昭55-108655(JP,A)

特開2000-064357(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

B41J 2/05

B41J 2/135