(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118871296 A
(43)申请公布日 2024.10.29

(21)申请号 202380026545.7

(22)申请日 2023.03.10

(30)优先权数据
2022-042757 2022.03.17 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.10

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/009193 2023.03.10

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/176705 JA 2023.09.21

(71)申请人 柯尼卡美能达株式会社
地址 日本

(72)发明人 山田晃久 田中勇作 高桥弘典
下村明久

(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 贾成功

(51)Int.Cl.
B41J 2/14(2006.01)
B41J 2/16(2006.01)

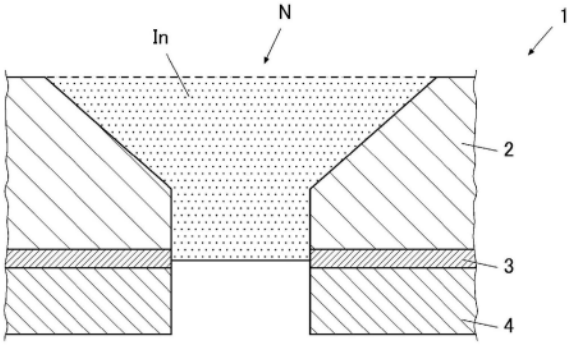
权利要求书1页 说明书27页 附图5页

(54)发明名称

喷墨头用构件、喷墨头用构件的制造方法及喷墨头

(57)摘要

本发明的喷墨头用构件(1)是至少依次具有基材(2)、基材密合层(3)及功能层(4)的喷墨头用构件1,上述基材密合层(3)含有第4族或第5族元素、氮元素及氧元素,上述基材密合层(3)的上述功能层(4)侧的表面的氧元素的原子浓度(atm%)比上述基材密合层3的内部高。



CN 118871296 A

1.一种喷墨头用构件,是至少依次具有基材、基材密合层及功能层的喷墨头用构件,

所述基材密合层含有第4族或第5族元素、氮元素及氧元素,

所述基材密合层的所述功能层侧的表面的氧元素的原子浓度(atm%)比所述基材密合层的内部高。

2.根据权利要求1所述的喷墨头用构件,其中,所述基材密合层中含有的所述第5族元素为钽(Ta)。

3.根据权利要求1或2所述的喷墨头用构件,其中,所述基材密合层的内部的氮元素与第4族或第5族元素的原子浓度(atm%)之比的值满足下述式(I),

式(I):0.3≤氮元素的原子浓度/第4族或第5族元素的原子浓度≤1。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的喷墨头用构件,其中,所述基材密合层在X射线衍射(XRD)测定中具有来自Ta_2N的峰。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的喷墨头用构件,其中,所述基材密合层的厚度为1~1500nm的范围内。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的喷墨头用构件,其中,所述功能层包含拒液层,所述拒液层含有含氟(F)的偶联剂。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的喷墨头用构件,其中,所述功能层包含:含有含氟(F)的偶联剂的拒液层、和成为该拒液层的基底的基底层。

8.根据权利要求7所述的喷墨头用构件,其中,所述基底层为至少含有无机氧化物或含碳(C)的氧化物的层。

9.根据权利要求8所述的喷墨头用构件,其中,所述基底层含有至少由碳(C)、硅(Si)、氧(O)构成的氧化物。

10.根据权利要求8或9所述的喷墨头用构件,其中,所述基底层为至少由含有碳(C)、氧(O)的硅烷偶联剂构成的层。

11.根据权利要求10所述的喷墨头用构件,其中,所述基底层含有的所述硅烷偶联剂具有:在两末端具有反应性官能团、且在中间部含烃链和苯环的分子结构。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的喷墨头用构件,其中,所述基材用不锈钢形成。

13.一种喷墨头用构件的制造方法,是制造权利要求1至12中任一项所述的喷墨头用构件的喷墨头用构件的制造方法,其中,

在所述基材形成所述基材密合层,

在所述基材密合层形成所述功能层后,通过激光加工来形成喷嘴。

14.根据权利要求13所述的喷墨头用构件的制造方法,其中,所述基材密合层通过基于干法的反应性溅射法来形成。

15.根据权利要求13或14所述的喷墨头用构件的制造方法,其中,作为所述基材密合层的表面处理,进行氧等离子体处理。

16.一种喷墨头,其具备权利要求1至12中任一项所述的喷墨头用构件。

喷墨头用构件、喷墨头用构件的制造方法及喷墨头

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨头用构件、喷墨头用构件的制造方法及喷墨头，特别是涉及能够实现制造工艺中的耐久性、和基材与功能层之间的密合性的兼顾、其结果能够确保对于墨的长期耐久性及耐磨损性、且连续射出性优异的喷墨头用构件等。

背景技术

[0002] 就现在广泛普及的喷墨记录装置而言，通过将具备有多个喷嘴孔排列成列状而形成的喷嘴板的喷墨头安装于框架等而保持、从该多个喷嘴分别向记录介质以微小的液滴状态排出各色墨，由此在记录介质形成图像。

[0003] 作为喷墨头的代表性的墨排出方式，有：采用通过使电流流过配置在加压室的电阻体而产生的热来使墨中的水气化膨胀，对墨施加压力而排出的方法；和将构成加压室的流路构件的一部分设为压电体、或者在流路构件中设置压电体，选择性地驱动与多个喷射孔对应的压电体，由此根据各压电体的动压来使加压室变形而使液体从喷嘴排出的方法。

[0004] 在喷墨头中，在实现墨液滴良好的射出性能上，设置有喷嘴的面的表面特性变得非常重要。

[0005] 如果墨液、垃圾附着在喷墨头的喷嘴孔的附近，则排出的墨液滴的射出方向弯曲、或者在喷嘴孔的墨液滴的射出角度扩大，存在产生卫星点的问题。

[0006] 为了使墨液滴稳定地射出，当然要优化墨流路内的设计、对墨施加压力的方法，但仅此是不够的，进而需要将射出墨的喷嘴孔周围一直维持在稳定的表面状态。为此，正在研究赋予具有拒液体性的拒液层的方法，以使得不需要的墨没有附着或残留在喷嘴板的墨射出面的喷嘴孔周边部。

[0007] 一般而言，在喷墨头具备的喷嘴板的喷嘴面所形成的拒液层中，使用有机硅系化合物、含氟有机化合物，例如硅烷偶联剂等。已知：通过这样在拒液层的形成中使用硅烷偶联剂，能够形成密合性优异的拒液层。

[0008] 另外，已知：通过在上述拒液层形成前，在喷嘴板的基材形成含有TaSiOx的基材密合层，能够提高耐磨损性及耐化学品性(例如参照专利文献1。)。

[0009] 但是，这样的材料具有如下的问题：由于在形成了基材密合层及拒液层后的喷嘴加工时、用于拒液层的密合性提高的等离子体处理时等制造工艺的热，在喷嘴附近的界面容易剥离。

[0010] 另一方面，在专利文献2中公开了在喷嘴板的成为拒液层的基底的基底层中、在专利文献3中公开了在用于提高喷嘴板与含有有机硅氧烷的接合膜的接合力的中间层中分别使用金属氮化膜，能够改善拒液层、接合膜的密合性。但是，在不含氧原子的金属氮化膜的情况下，可知不能确保与拒液层、接合膜的密合性。

[0011] 另外，已知：在喷嘴板等的基材中，除了上述拒液层、上述基底层以外，还设置保护基材的腐蚀的保护层、或者设置用于将上述基材与其他基材粘接的粘接层。而且，要求提高这样的拒液层、基底层、保护层及粘接层等功能层与基材的密合性。

[0012] 进而,在使用颜料墨的情况下,由于维护时使用的擦拭材料与包含颜料粒子的颜料墨的磨损,确认了拒液层面慢慢地磨耗的现象,判明:由于将这样的操作长期反复,在上述的层构成中不能确保耐久性(耐磨损性)的问题存在。

[0013] 现有技术文献

[0014] 专利文献

[0015] 专利文献1:日本专利第6217170号公报

[0016] 专利文献2:欧洲专利第2484526号说明书

[0017] 专利文献3:日本专利第4900457号公报

发明内容

[0018] 发明要解决的课题

[0019] 本发明鉴于上述问题·状况而完成,其解决课题在于提供能够实现制造工艺中的耐久性、和基材与功能层之间的密合性的兼顾,其结果,能够确保对于墨的长期耐久性及耐磨损性,且连续射出性优异的喷墨头用构件、喷墨头用构件的制造方法及喷墨头。

[0020] 用于解决课题的手段

[0021] 本发明人为了解决上述课题,在对于上述问题的原因等研究的过程中,发现:通过使基材与功能层之间的基材密合层含有第4族或第5族元素、氮元素及氧元素、使基材密合层的功能层侧的表面的氧元素的原子浓度(atm%)比基材密合层的内部高,实现制造工艺中的耐久性和基材与功能层之间的密合性的兼顾,能够确保对于墨的长期耐久性及耐磨损性,并且连续射出性优异,完成了本发明。

[0022] 即,本发明涉及的上述课题通过以下的手段得以解决。

[0023] 1.喷墨头用构件,是至少依次具有基材、基材密合层及功能层的喷墨头用构件,

[0024] 上述基材密合层含有第4族或第5族元素、氮元素及氧元素,

[0025] 上述基材密合层的上述功能层侧的表面的氧元素的原子浓度(atm%)比上述基材密合层的内部高。

[0026] 2.根据第1项所述的喷墨头用构件,其中,上述基材密合层中含有的上述第5族元素为钽(Ta)。

[0027] 3.根据第1项或第2项所述的喷墨头用构件,其中,上述基材密合层的内部的、氮元素与第4族或第5族元素的原子浓度(atm%)之比的值满足下述式(I),

[0028] 式(I):0.3≤氮元素的原子浓度/第4族或第5族元素的原子浓度≤1。

[0029] 4.根据第1项至第3项中任一项所述的喷墨头用构件,其中,上述基材密合层在X射线衍射(XRD)测定中具有来自Ta_2N的峰。

[0030] 5.根据第1项至第3项中任一项所述的喷墨头用构件,其中,上述基材密合层的厚度为1~1500nm的范围内。

[0031] 6.根据第1项至第5项中任一项所述的喷墨头用构件,其中,上述功能层包含拒液层,上述拒液层含有:含氟(F)的偶联剂。

[0032] 7.根据第1项至第6项中任一项所述的喷墨头用构件,其中,上述功能层包含:含有含氟(F)的偶联剂的拒液层、和成为该拒液层的基底的基底层。

[0033] 8.根据第7项所述的喷墨头用构件,其中,上述基底层为至少含有无机氧化物或含

碳(C)的氧化物的层。

[0034] 9.根据第8项所述的喷墨头用构件,其中,上述基底层含有至少由碳(C)、硅(Si)、氧(O)构成的氧化物。

[0035] 10.根据第8项或第9项所述的喷墨头用构件,其中,上述基底层为至少由含有碳(C)、氧(O)的硅烷偶联剂构成的层。

[0036] 11.根据第10项所述的喷墨头用构件,其中,上述基底层含有的上述硅烷偶联剂具有:在两末端具有反应性官能团、:且在中间部含烃链和苯环的分子结构。

[0037] 12.根据第1项至第11项中任一项所述的喷墨头用构件,其中,上述基材由不锈钢形成。

[0038] 13.喷墨头用构件的制造方法,是制造根据第1项至第12项中任一项所述的喷墨头用构件的喷墨头用构件的制造方法,其中,

[0039] 在上述基材形成上述基材密合层,

[0040] 在上述基材密合层形成上述功能层后,通过激光加工形成喷嘴。

[0041] 14.根据第13项所述的喷墨头用构件的制造方法,其中,上述基材密合层通过利用干法的反应性溅射法来形成。

[0042] 15.根据第13项或第14项所述的喷墨头用构件的制造方法,其中,作为上述基材密合层的表面处理,进行氧等离子体处理。

[0043] 16.喷墨头,其具备第1项至第12项中任一项所述的喷墨头用构件。

[0044] 发明的效果

[0045] 通过本发明的上述手段,能够实现制造工艺中的耐久性和基材与功能层之间的密合性的兼顾,其结果,能够提供能够确保对于墨的长期耐久性和耐磨损性、且连续射出性优异的喷墨头用构件、喷墨头用构件的制造方法及喷墨头。

[0046] 对于本发明的效果的显现机制或作用机制,尚不明确,推测如下所述。

[0047] 在本发明中,基材密合层含有第4族或第5族元素、氮元素及氧元素,因此通过使用熔点高的第4族或第5族元素的氮化膜,耐热性提高,能够改善密合性。其结果,能够提高喷墨头用构件的制造工艺中的耐热性和基材与功能性膜的界面的密合耐久性。

[0048] 另外,通过使上述基材密合层的上述功能层侧的表面的氧元素的原子浓度(atm%)比上述基材密合层的内部高,容易产生显示更大键能的共价键、氢键等化学键,能够提高基材与功能性膜之间的密合性。特别地,即使进行采用实际墨(升华/分散染料墨)等的长期的打字,也能够防止墨向基材与功能性膜的界面的浸透,能够确保长期耐久性及耐磨损性。

[0049] 进而,通过基材密合层含有第4族或第5族元素、赋予导电性,能够防止墨射出的薄雾附着,连续射出性提高。

附图说明

[0050] 图1为表示喷嘴板的一例的概略剖面图。

[0051] 图2为表示喷嘴板的构成的另一例的概略剖面图。

[0052] 图3为表示在喷嘴板形成有喷嘴孔的部分构成的一例的概略剖面图。

[0053] 图4为表示基材机基材密合层的厚度方向的各元素浓度分布曲线(深度分布)的一

例的坐标图。

[0054] 图5为表示基材密合层的XRD衍射测定的结果的一例的坐标图。

[0055] 图6为表示基材密合层的形成中使用的RIE模式的高频等离子体装置的一例的概略图。

[0056] 图7为表示可应用本发明的喷嘴板的喷墨头的结构的一例的概略立体图。

[0057] 图8为表示构成图7所示的喷墨头的喷嘴板的一例的底面图。

具体实施方式

[0058] 本发明的喷墨头用构件是至少依次具有基材、基材密合层及功能层的喷墨头用构件，上述基材密合层含有第4族或第5族元素、氮元素及氧元素，上述基材密合层的上述功能层侧的表面的氧元素的原子浓度(atm%)比上述基材密合层的内部高。

[0059] 该特征是下述各实施方式共用或对应的技术特征。

[0060] 作为本发明的实施方式，在能够赋予导电性、实现墨射出性的提高的方面，优选上述基材密合层中含有的上述第5族元素为钽(Ta)。

[0061] 另外，在能够赋予导电性、防止墨射出时的薄雾附着的方面，优选上述基材密合层的内部的、氮元素与第4族或第5族元素的原子浓度(atm%)之比的值满足式(I)(0.3≤氮元素的原子浓度/第4族或第5族元素的原子浓度≤1)。

[0062] 另外，在能够赋予导电性、防止墨射出时的薄雾附着的方面，优选上述基材密合层在X射线衍射(XRD)测定中具有来自Ta_2N的峰。

[0063] 从喷嘴加工、基材密合层成膜分布导致的喷嘴形状均匀化的观点考虑，优选上述基材密合层的厚度为1～1500nm的范围内。

[0064] 从与基材密合层的密合性提高及对于墨的磨损耐久性的方面考虑，优选上述功能层含有拒液层，所述拒液层含有含氟(F)的偶联剂。

[0065] 从能够提高拒液层的密合性的方面考虑，优选上述功能层含有：拒液和基底层，所述拒液层含有含氟(F)的偶联剂，所述基底层成为该拒液层的基底。

[0066] 从使保持作为上层的拒液层含有的含氟(F)的偶联剂的效果显现、拒液层与基材密合层的密合性进一步提高的方面考虑，优选上述基底层为至少含有无机氧化物或含碳(C)的氧化物的层，优选地，上述基底层含有至少由碳(C)、硅(Si)、氧(O)构成的氧化物作为上述含碳(C)的氧化物。

[0067] 另外，从通过高密度地聚合、且产生彼此堆叠相互作用从而在基材特别是受到厚度方向的应力时能够提高基材与其上设置的构成层间的密合性、基材为喷嘴板的情况下表面维护时由于使用的擦拭材料等而受到宽度方向上的应力时的耐性也能够提高的方面考虑，优选上述基底层为至少由含有碳(C)、氧(O)的硅烷偶联剂构成的层，进而，上述硅烷偶联剂具有在两末端具有反应性官能团且在中间部含烃链和苯环的分子结构。

[0068] 从能够显现更优异的耐久性的方面考虑，上述基材由不锈钢形成。

[0069] 就本发明的喷墨头用构件的制造方法而言，在上述基材形成上述基材密合层，在上述基材密合层形成上述功能层后，通过激光加工来形成喷嘴。通过利用本发明的基材密合层，即使在形成基材密合层及功能层后进行激光加工的情况下，也能够没有发生基材密合性的热劣化、膜剥离的问题地制造喷墨头用构件。

[0070] 在生产率及安全性的方面,优选上述基材密合层通过利用干法的反应性溅射法来形成。

[0071] 另外,在能够容易地提高基材密合层的功能层侧的表面的氧元素的原子浓度的方面,优选进行氧等离子体处理来作为上述基材密合层的表面处理。

[0072] 本发明的喷墨头用构件适合用于喷墨头。

[0073] 以下,对于本发明及其构成要素和用于实施本发明的形态・方式进行说明。应予说明,本申请中,“~”以包含在其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。

[0074] [喷墨头用构件]

[0075] 本发明的喷墨头用构件是至少依次具有基材、基材密合层及功能层的喷墨头用构件,上述基材密合层含有第4族或第5族元素、氮元素及氧元素,上述基材密合层的上述功能层侧的表面的氧元素的原子浓度(atm%)比上述基材密合层的内部高。

[0076] 本发明的喷墨头用构件为构成喷墨头的构件,例如,能够列举出构成喷嘴板、喷嘴基板、墨流路、墨室或外装部的构件。

[0077] 以下,作为喷墨头用构件的一例,以喷嘴板为例进行说明。

[0078] 图1为表示喷嘴板的一例的概略剖面图。

[0079] 如图1所示,喷嘴板1的基本的构成为在基材2上形成含有第4族或第5族元素、氮元素及氧元素的基材密合层3、在其上具有功能层4的构成。而且,基材密合层3的功能层4侧的表面的氧元素的原子浓度(atm%)比基材密合层3的内部高。

[0080] 作为上述功能层4,例如,可为拒液层的单层,也可为成为拒液层的基底的基底层及拒液层,也可为保护基材的保护层,也可为用于将喷嘴板的基材与其他基材粘接的粘接层。作为上述其他基材,例如,可列举出压力室、流路基板、配线基板、共用流路、帽座(キャップ受)、外装等基材。作为材质,除了不锈钢以外,还可列举出由镍(Ni)、金(Au)、铝(Al)、铜(Cu)等组成的金属类、硅、金属氧化物、金属氮化物、聚酰亚胺、液晶聚合物、PPS、环氧等树脂等。

[0081] 图2为表示喷嘴板的构成的另一例的概略剖面图。

[0082] 就图2所示的喷嘴板而言,相对于图1中所示的喷嘴板1的构成,上述功能层4由基底层41和拒液层42构成,进而,基底层41为由第1基底层41a和第2基底层41b这2层构成的基底层的构成。

[0083] 例如,使第1基底层41a为含有在两末端具有反应性官能团、且在中间部包含烃链和苯环的硅烷偶联剂的构成,作为第2基底层41b,可由以碳(C)、硅(Si)、氧(O)作为主成分所构成的氧化物,例如低分子量的硅烷化合物或硅烷化合物构成。

[0084] 图3为表示在上述的喷嘴板形成有喷嘴孔的部分构成的一例的概略剖面图。

[0085] 如图3所示,在基材2与功能层4(基底层41和拒液层42)之间设置含有第4族或第5族元素、氮元素及氧元素的基材密合层3,使该基材密合层3的功能层4侧的表面的氧元素的原子浓度比内部高,由此能够提高基材2与功能性膜4之间的密合性。

[0086] [喷嘴板的各构成材料]

[0087] 作为本发明涉及的喷嘴板的一例,对于由基材、基材密合层、基底层机拒液层组成的构成的喷嘴板,详细地说明各构成材料。

[0088] 在本发明中,基材密合层含有第4族或第5族元素、氮元素及氧元素,基材密合层的

功能层侧的表面的氧元素的原子浓度(atm%)比基材密合层的内部高。

[0089] 在本发明中,所谓“基材密合层的功能层侧的表面”,是指在与基材密合层的功能层相接的面侧,从最表面至深度5nm的范围内的区域。另外,所谓“基材密合层的内部”,是指基材密合层的不包括功能层侧的表面及基材侧的表面的区域,即,是指从基材密合层的与功能层相接的面侧及与基材相接的面侧的各自最表面比深度5nm深的区域。

[0090] 上述基材密合层的功能层侧的表面的、氧元素的原子浓度(atm%)优选为20~75atm%的范围内,更优选为25~65atm%的范围内。

[0091] 另外,上述基材密合层的内部的、氧元素的原子浓度(atm%)优选为0~50atm%的范围内,更优选为0~35atm%的范围内。

[0092] <基材>

[0093] 作为构成喷嘴板的基材,能够从机械强度高、具有耐墨性、尺寸稳定性优异的材料中选择,例如,能够使用无机材料、金属材料、树脂膜等各种材料,其中,优选为无机材料、金属材料,更优选为硅片、铁(例如不锈钢(SUS))、铝、镍、不锈钢等金属材料,特别优选为不锈钢(SUS)。

[0094] 对构成喷嘴板的基材的厚度并无特别限制,为10~500μm的范围内,优选为30~150μm的范围内。

[0095] <基材密合层>

[0096] 本发明涉及的基材密合层含有第4族或第5族元素、氮元素及氧元素,基材密合层的功能层侧的表面的氧元素的原子浓度(atm%)比基材密合层的内部高。

[0097] 如上所述,所谓基材密合层的功能层侧的表面,为与基材相接的功能层侧的面,一般地,是指从基材密合层的最表面在基材方向直至深度5nm的区域。

[0098] 作为上述第4族元素,可列举出钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)等,作为上述第5族元素,可列举出钒(V)、铌(Nb)、钽(Ta)等,这些中,优选钽(Ta)、钛(Ti)、锆(Zr),特别优选钽(Ta)。

[0099] (基材密合层的具体的组成分析方法)

[0100] 〈基材密合层的构成元素的组成比率的测定〉

[0101] 在本发明中,对测定构成基材密合层的元素的组成比率等的方法并无特别限定,在本发明中,例如,可列举出使用修整用玻璃刀等从基材密合层的表面削去10nm的区域,对构成该切片部位的材料的组成进行定量分析的方法;对于基材密合层的厚度方向的化合物的质量采用红外分光法(IR)、原子吸光等进行扫描的方法等来进行定量化的方法;另外,即使基材密合层为10nm以下的极薄膜,也能够采用XPS(X射线光电子分光:X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析法来进行定量化。

[0102] 其中,就使用XPS分析法而言,即使是极薄膜,也能够进行元素分析,另外,从能够通过后述的深度分布测定来测定基材密合层整体的层厚方向上的组成分布轮廓的观点考虑,是优选的方法。

[0103] 所谓X射线光电子分光分析法,是XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)或称为ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analys is,ESCA)的光电子分光的1种,是分析在从样品表面到深度5nm的表面部所存在的构成元素及其电子状态的方法。

[0104] 在本发明涉及的基材密合层中,如上所述,功能层侧的表面的、氧元素的原子浓度(atm%)优选为20~75atm%的范围内,基材密合层的内部的、氧元素的原子浓度(atm%)优

选为25～65atm%的范围内。

[0105] 上述基材密合层的功能层侧的表面的氧元素的原子浓度(S)与基材密合层的内部的氧元素的原子浓度(I)之比的值(S/I)优选为1.01以上。

[0106] 另外,优选上述基材密合层的内部的、氮元素与第4族或第5族元素的原子浓度(atm%)之比的值满足下述式(I)。式(I):0.3≤氮元素的原子浓度/第4族或第5族元素的原子浓度≤1

[0107] 上述比的值更优选为0.33～0.67的范围内。

[0108] 本发明中,为了测定基材密合层的功能层侧及内部的氧元素的原子浓度、氮元素、第4族或第5族元素的原子浓度,优选使用层厚方向的原子浓度分布的测定。

[0109] 〈分析方法:层厚方向的原子浓度分布的测定〉

[0110] 本发明中,就从本发明涉及的基材密合层在基材的厚度方向的原子浓度分布曲线(以下称为"深度分布"。)而言,能够通过将金属的氧化物或氮化物的浓度(atm%)、硅的氧化物或氮化物的浓度(atm%)、碳(C)、氮(N)、氧(O)、第4族或第5族元素等的浓度(atm%)等与X射线光电子分光法的测定和采用稀有气体等的离子溅射并用,从基材密合层的功能层侧的表面向基材侧使其露出、同时依次进行从基材密合层的功能层侧的表面至基材侧的面的表面组成分析,由此进行测定。

[0111] 就通过这样的XPS深度分布测定所得到的分布曲线而言,例如,能够通过使纵轴为各元素的浓度(单位:atm%)、使横轴为蚀刻时间(溅射时间)而作成。予以说明,在这样以横轴作为蚀刻时间的原子浓度分布曲线中,蚀刻时间与层厚方向的与基材密合层的表面的距离大致相关,因此作为"基材密合层的厚度方向的与基材密合层的表面的距离",能够作为由XPS深度分布测定时所采用的蚀刻速度与蚀刻时间的关系算出的与基材密合层的表面的距离来采用。另外,作为这样的XPS深度分布测定时采用的溅射法,能够采用使用了氩(Ar)作为蚀刻离子种的稀有气体离子溅射法。就蚀刻速度(蚀刻速率)而言,能够用预先获知膜厚的SiO_2热氧化膜来计量,多将蚀刻深度用SiO_2热氧化膜换算值来表述记载。

[0112] 以下,示出本发明涉及的基材密合层的组成分析中可应用的XPS分析的具体的条件的一例。

[0113] •分析装置:アルバック・ファイ公司制QUANTERA SXM

[0114] •X射线源:单色化Al-Kα15kV 25W

[0115] •溅射离子:Ar(1keV)

[0116] •深度分布:采用SiO_2换算溅射厚度,以规定的厚度间隔反复进行测定,求出深度方向的深度分布。该厚度间隔设为2.6nm(在深度方向得到每隔2.6nm的数据)

[0117] •定量:采用Shirley法求出背景,由得到的峰面积,使用相对灵敏度系数法来定量。数据处理使用アルバック・ファイ公司制的Mul t iPak。

[0118] 在以下示出测定结果的一例。

[0119] 图4表示对于由基材(SUS)/基材密合层(TaN)/第1基底层(SiOC)/第2基底层(SiOC)/拒液层(含氟的偶联剂)构成的喷嘴板、采用XPS测定的各原子浓度分布曲线(深度分布)的一例。

[0120] 图4所示的原子浓度分布曲线(深度分布)表示在SUS基材表面采用溅射成膜形成了基材密合层的例子,表示相对于基材密合层的内部的氧(O)浓度,基材密合层的表面部的

氧浓度高。

[0121] 能够将拒液层至基材的构成原子中、来自基底层的碳(C)的浓度成为峰值浓度的1/2的地点作为基材密合层表面部(第1基底层与基材密合层的界面)来把握。即,能够认为蚀刻时间为60(分钟)、与拒液层的表面相距约94nm的地点为第1基底层与基材密合层的界面。

[0122] 另一方面,能够将氧浓度平稳的地点作为基材密合层的内部来把握。即,在此,能够认为蚀刻时间为74(分钟)、与拒液层的表面相距约116nm的地点为基材密合层与基材的界面。可知:存在基材密合层的表面部的氧的浓度比基材的内部的氧的浓度大的层。

[0123] (基材密合层的X射线衍射测定)

[0124] 从能够赋予导电性、防止墨射出时的薄雾附着的方面考虑,优选本发明涉及的基材密合层在X射线衍射(XRD)测定中具有来自Ta_2N的峰。

[0125] 基材密合层的X射线衍射测定能够按照下述的步骤进行。

[0126] 将6英寸硅片作为基材,使用Ta靶,在氩气与氮气的气氛下在基材上进行溅射成膜,形成基材密合层。

[0127] 具体地,在真空条件下,在DC溅射成膜装置的电极上,对于预先设置的Ta靶,在以下的条件下进行溅射。

[0128] •溅射条件

[0129] 靶:Ta

[0130] DC功率密度:1.1W/cm^2

[0131] 功率:200W

[0132] 温度:25℃

[0133] 压力:0.3Pa

[0134] 导入气体:氩气+氮气

[0135] 成膜时间:10分钟

[0136] 对于在上述的硅片成膜的基材密合层,使用X射线衍射装置(リガク公司制多目的X射线衍射装置Ultima II I),在以下的条件下进行测定,得到了X射线衍射图案。

[0137] 装置:リガク公司制多目的X射线衍射装置Ult ima II I

[0138] X射线源:Cu-kα40kV-30mA

[0139] 扫描轴:θ/2θ

[0140] 扫描范围:25°~85°(取样宽度:0.02°)

[0141] 扫描速度:10°/分钟

[0142] 图5为表示基材密合层的XRD衍射测定的结果的一例。

[0143] 如图5所示,在测定的X射线衍射谱中,在2θ为32.6°处归属于来自Ta_2N的峰。

[0144] (基材密合层的电阻率)

[0145] 本发明涉及的基材密合层的电阻率优选为1×10^{-8}~1×10^{16}Ωcm的范围内的低值。

[0146] 例如,就本发明涉及的基材密合层中含有的TaN的电阻率而言,如日本特开昭50-35698号公报中记载那样,在100~350μΩcm的范围内显示低电阻率,另一方面,Ta_2O_5的电阻率表示高绝缘性,显示高电阻率。

[0147] 就上述电阻率的测定方法而言,已知二端法、四端法·四探针法等。

[0148] (基材密合层的形成方法)

[0149] 作为本发明涉及的基材密合层的形成方法,并无特别限制,能够应用下述的方法。

[0150] 作为可应用于本发明的基材密合层的成膜方法,可列举出物理气相生长法(PVD法)、化学气相生长法(CVD法)等干式成膜法、电镀、化学镀等湿式成膜法等,在本发明中,在能够形成薄膜、形成致密的膜的方面,优选采用干式成膜法来形成。

[0151] 本发明中,作为干式成膜法,能够列举出溅射法、真空蒸镀法、激光烧蚀法、离子镀法、电子束外延法(MBE法)、有机金属气相生长法(MOCVD法)、等离子体CVD法、使用了氧气的等离子体蚀刻模式法(O_2PE模式)、使用了氧气的反应性离子蚀刻法(O_2RIE模式)等,从能够形成薄膜、即金属元素浓度高的致密的膜的观点考虑,优选溅射法、使用氧气的等离子体蚀刻模式法(O_2PE模式)。

[0152] 本发明中,在上述说明的方法中,在能够形成所期望的基材密合层的方面,优选采用溅射法的成膜后进行采用等离子体处理的表面处理的方法。

[0153] (基材密合层的具体的成膜方法)

[0154] 作为代表的基材密合层的成膜方法,可列举出下述的方法。

[0155] 1.成膜方法:在基材上采用以第4族或第5族元素作为靶向的溅射法形成由第4族或第5族元素构成的金属层(含量30~70atm%)后,对该金属层实施后述的等离子体处理,形成基材密合层。

[0156] 予以说明,以下,作为由第4族或第5族元素构成的金属,以Ta(钽)为例进行说明。

[0157] (1)采用溅射的基材密合层的形成

[0158] 在溅射法中,以第4族或第5族元素的金属(例如Ta)为靶,进行氩气、氧气、氮气、甲烷等气氛下的溅射成膜,形成基材密合层。

[0159] 为了如本发明那样在喷嘴板将含氮的膜(氮化膜)成膜,能够使用:使用第4族或第5族元素的金属靶,在氮气气氛下进行溅射成膜的方法(反应性溅射);使用第4族或第5族元素的金属的氮化物的靶,在氩气气氛下进行溅射成膜的方法。在容易控制为最佳的膜组成的方面,优选使用前者(反应性溅射)。

[0160] 在以下示出具体的采用溅射法的成膜方法的一例。

[0161] 在真空条件下,在DC溅射成膜装置的电极上,对于预先设置的Ta靶,在以下的条件下进行溅射。此时,不限于DC溅射,可使用其他的等离子体源。

[0162] 靶:Ta

[0163] DC功率密度:1.1W/cm^2

[0164] 功率:200W

[0165] 温度:25℃

[0166] 压力:0.3Pa

[0167] 导入气体:氩气+氮气

[0168] 成膜时间:10分钟

[0169] (2)溅射后的等离子体处理

[0170] 作为可应用于本发明的等离子体蚀刻模式,能够列举出RIE模式和PE模式。所谓本发明中所说的“RIE”(React ive Ion Etching)模式,是在相对的平板电极对中,在给电电

极侧,作为等离子体处理对象物配置构成喷嘴板的基材,例如SUS304,在等离子体处理对象物表面实施等离子体处理的方法。另一方面,所谓“PE”(Plasma Etching)模式,是在相对的平板电极对中,在接地电极侧,配置等离子体处理对象物,在等离子体处理对象物表面实施等离子体处理的方法。

[0171] 进而,结合附图,对有关等离子体蚀刻模式的细节进行说明。

[0172] 〈RIE模式等离子体处理装置〉

[0173] 图6为表示用于基材密合层的形成的RIE模式(反应性离子蚀刻模式)的高频等离子体装置的一例的概略图。RIE模式适于采用离子冲击的物理上高速的表面处理。

[0174] 图6中,RIE模式的高频等离子体装置20A(以下也称为“等离子体处理装置20A”。)具有反应室21、高频电源22(RF(Radio Frequency)电源)、电容器23、平面电极24(阴极,也称为“给电电极”。)、对置电极25(阳极,也称为“接地电极”。)、接地部26等。反应室21具有气体的流入口27、流出口28。将平面电极24和对置电极25配置在反应室21内。

[0175] 就由经由电容器23而与高频电源22连接的平面电极24、和与平面电极24相对、通过接地部26而接地的对置电极25构成的一对电极而言,配置在可密闭的反应室21内。另外,将作为等离子体处理的对象物的喷嘴板基材30配置在平面电极24上。

[0176] 首先,经由气体流出口28,从反应室21将空气充分地除去。

[0177] 在该状态下,经由气体流入口27,向反应室21内供给反应气体G(Ar、O_2等),同时启动高频电源22,向高频电源22以3MHz以上、100MHz以下的高频(通常13.56MHz)供给电力,则在平面电极24及对置电极25间产生放电D,形成生成反应气体G的低温等离子体(阳离子和电子)和自由基种的放电空间31。此时,作为高频功率密度,优选设定在0.01～3W/cm的范围内。

[0178] 在上述构成中,通过离子与电子的迁移率的不同,将电子捕集于平面电极24,使平面电极24相对地带负电(自偏压)。就平面电极24的电子而言,经由给电线33,在电容器23停止。另外,就对置电极25的电子而言,经由给电线32,流入到接地部26。

[0179] 另一方面,自由基种和阳离子不容易被电极捕集而在等离子体中运动。如果将在该等离子体中作为被处理物的喷嘴板基材30配置在平面电极24上,则产生在喷嘴板基材30的对置电极25侧产生强电场的离子护套,由于阴极下降,产生400～1000V的电场,在喷嘴板基材30中运动的阳离子与喷嘴板基材30的表面碰撞或接触。这样,进行被处理物的表面处理(在此为蚀刻)。

[0180] 作为用于蚀刻的反应气体G,可列举出稀有气体(例如氦气、氖气、氩气、氪气、氙气)、氧气、氢气,在本发明中,将使用氩气作为反应气体G的RIE模式等离子体处理法称为“Ar-RIE模式等离子体处理”,将使用氧气作为反应气体的RIE模式等离子体处理法称为“O_2-RIE模式等离子体处理”。

[0181] (基材密合层的层厚)

[0182] 在本发明的喷嘴板中,基材密合层的层厚大约为1～20000nm的范围内,从喷嘴加工、基材密合层成膜分布导致的喷嘴形状均匀化的观点考虑,优选为1～5000nm的范围内,进而,从生产率的观点考虑,更优选为1～1500nm的范围内。

[0183] ＜基底层＞

[0184] 就本发明涉及的基底层而言,优选形成于本发明涉及的基材密合层与拒液层之

间、为至少含有无机氧化物或含碳(C)的氧化物的层。

[0185] 作为在本发明涉及的基底层的形成中可应用的无机氧化物,并无特别限制,例如,可列举出以过渡金属、贵金属、碱金属、碱土金属等为首的金属的氧化物、复合氧化物等。更具体地说明,上述无机氧化物微粒优选为包含选自硅、铝、钛、镁、锆、锑、铁、钨中的1种或1种以上的金属元素的氧化物或复合氧化物。

[0186] 另外,上述氧化物或复合氧化物可进一步包含选自磷、硼、铈、碱金属、碱土金属中的1种以上。

[0187] 作为一般的无机氧化物,例如,可列举出氧化铝、氧化硅(二氧化硅)、氧化镁、氧化锌、氧化铅、氧化锡、氧化钽、氧化铟、氧化铋、氧化钇、氧化钴、氧化铜、氧化锰、氧化硒、氧化铁、氧化锆、氧化锗、氧化锡、氧化钛、氧化铌、氧化钼、氧化钒等。

[0188] 另外,在本发明中,优选基底层含有的无机氧化物为以二氧化硅作为主成分构成的层。另外,上述无机氧化物可作为副成分包含有机基、树脂等有机物。

[0189] 另外,优选基底层为至少含碳(C)的有机氧化物。

[0190] 作为含碳(C)的有机氧化物,例如,作为硅化合物,例如,可列举出硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷(TEOS)、四正丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、四叔丁氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、(3,3,3-三氟丙基)三甲氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、双-(二甲基氨基)二甲基硅烷、双-(二甲基氨基)甲基乙烯基硅烷、双-(乙基氨基)二甲基硅烷、N,O-双-(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、双-(三甲基甲硅烷基)碳二亚胺、二乙基氨基三甲基硅烷、二甲基氨基二甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、六甲基环三硅氮烷、七甲基二硅氮烷、九甲基三硅氮烷、八甲基环四硅氮烷、四(二甲基氨基)硅烷、四异氰酸酯基硅烷、四甲基二硅氮烷等,作为钛化合物,例如,可列举出甲醇钛、乙醇钛、异丙醇钛、四异丙氧基钛、正丁醇钛、二异丙氧基(双-2,4-戊二酮)钛、二异丙氧基(双-2,4-乙酰乙酸乙酯)钛、二正丁氧基(双-2,4-戊二酮)钛、乙酰丙酮钛、钛酸丁酯二聚体等。另外,作为锆化合物,例如,可列举出正丙醇锆、正丁醇锆、叔丁醇锆、三正丁氧基乙酰丙酮锆、二正丁氧基双乙酰丙酮锆、乙酰丙酮锆、醋酸锆、六氟戊二酮锆等。另外,作为铝化合物,例如,可列举出乙醇铝、三异丙氧基铝、异丙醇铝、正丁醇铝、仲丁醇铝、叔丁醇铝、乙酰丙酮铝、三仲丁氧基三乙基二铝等。

[0191] 在上述含碳(C)的有机氧化物中,更优选地,含碳(C)、硅(Si)、氧(O)作为主成分的层为使用分子量为300以下的硅烷化合物(例如烷氧基硅烷、硅氮烷等)或硅烷偶联剂来形成。

[0192] 作为本发明涉及的基底层,优选为使用硅烷偶联剂所形成的层,进而,优选基底层含有的上述硅烷偶联剂包含在两末端具有反应性官能团、且在中间部包含烃链和苯环。

[0193] 作为具体的基底层的构成,例如,作为本发明涉及的基底层中可应用的无机氧化物,例如,基底层通过在两末端具有反应性官能团、且在中间部包含烃链和苯环的硅烷偶联剂A的脱水缩合反应而形成高密度聚合膜为优选的方式(第1基底层),另外,基底层由无机氧化物或以至少包含Si的有机氧化物作为主成分所构成的氧化物构成为另一优选的方式(第2基底层)。

[0194] (采用硅烷偶联剂A的基底层的形成:第1基底层)

[0195] 在本发明中,作为用于通过脱水缩合反应来形成基底层的硅烷偶联剂,优选应用在两末端具有反应性官能团、且在中间部包含烃链和苯环的硅烷偶联剂A。

[0196] 作为可应用于基底层的硅烷偶联剂A,并无特别限制,能够适当选择以往公知的满足上述特征的化合物来使用,从能够充分发挥本发明的目标效果的观点考虑,优选为:由下述通式(1)表示的具有在两末端具有烷氧基、氯、酰氧基或氨基作为反应性官能团、且在中间部包含烃链和苯环(亚苯基)的结构的化合物。

[0197] 〈具有由通式(1)表示的结构的化合物〉

[0198] 通式(1):XsQ_3-$sSi(CH_2)tC_6H_4(CH_2)uSiR_3$-mXm

[0199] 上述通式(1)中,Q及R各自表示甲基或乙基。t及u各自表示1~10的自然数。s及m各自表示1~3的自然数。在s为1、m为1的情况下,Q及R各自存在二个,二个Q及R各自可为相同结构,也可为不同的结构。C_6H_4为亚苯基。X表示烷氧基、氯、酰氧基、或氨基。

[0200] 作为烷氧基,例如,为甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等碳数1~12的烷氧基,优选为碳数1~8的烷氧基,更优选为碳数1~6的烷氧基等。

[0201] 另外,作为酰氧基,例如,可列举出碳数为2~19的直链或分支链酰氧基(乙酰氧基、乙基羰氧基、丙基羰氧基、异丙基羰氧基、丁基羰氧基、异丁基羰氧基、仲丁基羰氧基、叔丁基羰氧基、辛基羰氧基、十四烷基羰氧基、及十八烷基羰氧基等)等。

[0202] 另外,作为氨基,可列举出氨基(-NH_2)及碳数1~15的取代氨基(例如,甲基氨基、二甲基氨基、乙基氨基、甲基乙基氨基、二乙基氨基、正丙基氨基、甲基正丙基氨基、乙基正丙基氨基、正丙基氨基、异丙基氨基、异丙基甲基氨基、异丙基乙基氨基、二异丙基氨基、苯基氨基、二苯基氨基、甲基苯基氨基、乙基苯基氨基、正丙基苯基氨基、及异丙基苯基氨基等)等。

[0203] 以下,列举出本发明涉及的具有由通式(1)表示的结构的例示化合物,在本发明中,并不只限定于这些例示的化合物。

[0204] 1)1,4-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯

[0205] 2)1,4-双(三乙氧基甲硅烷基乙基)苯

[0206] 3)1,4-双(三甲氧基甲硅烷基丁基)苯

[0207] 4)1,4-双(三乙氧基甲硅烷基丁基)苯

[0208] 5)1,4-双(三甲基氨基甲硅烷基乙基)苯

[0209] 6)1,4-双(三乙基氨基甲硅烷基乙基)苯

[0210] 7)1,4-双(三甲基氨基甲硅烷基丁基)苯

[0211] 7)1,4-双(三乙酰氧基甲硅烷基乙基)苯

[0212] 8)1,4-双(三氯甲基甲硅烷基乙基)苯

[0213] 9)1,4-双(三氯乙基甲硅烷基乙基)苯

[0214] 本发明涉及的具有由通式(1)表示的结构的化合物能够按照以往公知的合成方法合成。另外,也能够作为市售品来获得。

[0215] 〈使用硅烷偶联剂A的基底层的形成方法〉

[0216] 本发明涉及的基底层通过将本发明涉及的在两末端具有反应性官能团、且在中间部包含烃链和苯环的硅烷偶联剂A在有机溶剂例如乙醇、丙醇、丁醇、2,2,2-三氟乙醇等中溶解为所需的浓度,制备基底层形成用涂布液后,通过湿式涂布法在基材上涂布·干燥而

形成。

[0217] 作为基底层形成用涂布液中的硅烷偶联剂A的浓度,并无特别限制,为大约0.5～50质量%的范围,优选为1.0～30质量%的范围内。

[0218] 对本发明涉及的第1基底层的层厚并无特别限制,优选为大约1～500nm的范围内,更优选为5～200nm的范围内。

[0219] (由以包含Si的有机氧化物作为主成分的氧化物所构成的基底层的形成:第2基底层)

[0220] 在本发明涉及的基底层中,为由以包含Si的有机氧化物作为主成分构成的氧化物所构成的第2基底层也是优选的方式。

[0221] 优选地,如图2中所示,用第1基底层41a和第2基底层41b这2层构成基底层41,用上述说明的含有在两末端具有反应性官能团、且在中间部包含烃链和苯环的硅烷偶联剂A的第1基底层构成第1基底层41a,使第2基底层41b为下述说明的由包含Si的有机氧化物所构成的第2基底层,是优选的方式。

[0222] 示出本发明中可应用的分子量为300以下的烷氧基硅烷、硅氮烷或硅烷偶联剂的一例,但并不限定于这些例示的化合物。予以说明,各化合物后的括号内记载的数值为分子量(Mw)。

[0223] 作为烷氧基硅烷,例如,可列举出四乙氧基硅烷($Si(OC_2H_5)_4$、Mw:208.3)、甲基三乙氧基硅烷($CH_3Si(OC_2H_5)_3$、Mw:178.3)、甲基三甲氧基硅烷($CH_3Si(OCH_3)_3$、Mw:136.2)、二甲基二乙氧基硅烷($(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$、Mw:148.3)、二甲基二甲氧基硅烷($(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$、Mw:120.2)等。

[0224] 另外,作为硅氮烷,例如,能够列举出1,1,1,3,3,3-六甲基二硅氮烷($(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$、161.4)、1,1,1,3,3,3-六乙基二硅氮烷($(C_2H_5)_3SiNHSi(C_2H_5)_3$、245.4)、以及1,3-双(氯甲基)四甲基二硅氮烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷等。

[0225] 另外,作为硅烷偶联剂,能够列举出1)乙烯基系硅烷偶联剂:乙烯基三甲氧基硅烷($CH_2=CHSi(OCH_3)_3$、Mw:148.2)、乙烯基三乙氧基硅烷($CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$、Mw:190.3)、以及$CH_2=CHSi(CH_3)(OCH_3)_2$、$CH_2=CHCOO(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$、$CH_2=CHCOO(CH_2)_2Si(CH_3)Cl_2$、$CH_2=CHCOO(CH_2)_3SiCl_3$、$CH_2=C(CH_3)Si(OC_2H5)_3$等。

[0226] 能够列举出2)氨基系硅烷偶联剂:3-氨基丙基三甲氧基硅烷($H_2NCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、Mw:179.3)、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷($H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$、Mw:222.4)、3-(2-氨基乙基氨基)丙基甲基二甲氧基硅烷($H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$、Mw:206.4)等。

[0227] 能够列举出3)环氧系硅烷偶联剂:3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(Mw:236.3)、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷(Mw:278.4)等。

[0228] 〈第2基底层的形成方法〉

[0229] 就本发明涉及的第2基底层而言,通过将本发明涉及的分子量为300以下的硅烷化合物例如以往公知的烷氧基硅烷、硅氮烷或硅烷偶联剂在有机溶剂例如乙醇、丙醇、丁醇、2,2,2-三氟乙醇等中溶解成所期望的浓度,制备中间层形成用涂布液后,采用湿式涂布法,在基底层上涂布·干燥而形成。

[0230] 作为第2基底层形成用涂布液中的无机氧化物形成用材料的浓度,并无特别限制,

为大约0.5～50质量％的范围,优选为1.0～30质量％的范围内。

[0231] 本发明涉及的第2基底的层厚为0.5～500nm的范围内,优选为1～300nm的范围内,更优选为5～100nm的范围内。

[0232] ＜拒液层＞

[0233] 本发明中,优选拒液层(或也称为“拒水层”。)含有具有氟(F)的偶联剂(以下也称为偶联剂B)。

[0234] 作为本发明涉及的拒液层中可应用的具有氟(F)的偶联剂B,并无特别限制,优选含有氟系化合物,该氟系化合物为(1)至少含有烷氧基甲硅烷基、磺酸基或羟基的具有全氟烷基的化合物、或含有烷氧基甲硅烷基、磺酸基或羟基的具有全氟聚醚基的化合物、或(2)包含具有全氟烷基的化合物的混合物、或包含具有全氟聚醚基的化合物的混合物。

[0235] 作为本发明涉及的拒液层中可应用的具有氟(F)的偶联剂B的具体的化合物,可列举出氯二甲基[3-(2,3,4,5,6-五氟苯基)丙基]硅烷、五氟苯基二甲基氯硅烷、五氟苯基乙氧基二甲基硅烷、五氟苯基乙氧基二甲基硅烷、三氯(1H,1H,2H,2H-十三氟正辛基)硅烷、三氯(1H,1H,2H,2H-十七氟癸基)硅烷、三甲氧基(3,3,3-三氟丙基)硅烷、三乙氧基(1H,1H,2H,2H-九氟己基)硅烷、三乙氧基-1H,1H,2H,2H-十七氟癸基硅烷、三甲氧基(1H,1H,2H,2H-十七氟癸基)硅烷、三甲氧基(1H,1H,2H,2H-九氟己基)硅烷、三氯[3-(五氟苯基)丙基]硅烷、三甲氧基(11-五氟苯氧基十一烷基)硅烷、三乙氧基[5,5,6,6,7,7,7-七氟-4,4-双(三氟甲基)庚基]硅烷、三甲氧基(五氟苯基)硅烷、三乙氧基(1H,1H,2H,2H-九氟己基)硅烷等。

[0236] 另外,作为具有氟(F)的硅烷偶联剂,也能够作为市售品获得,例如,已由东丽・道康宁有机硅(株)、信越化学工业(株)、ダイキン工业(株)(例如オプツールDSX)、旭ガラス公司(例如サイトップ)、或者(株)セコ(例如Top Clean Safe(注册商标))、(株)フロロテクノジー(例如フロロサーフ)、Geles t Inc.ソルベイソレクシス(株)(例如Fluorol ink S10)等上市,能够容易地获得,此外,例如,能够列举出在J.Fluorine Chem.,79(1).87(1996)、材料技术,16(5),209(1998)、Col lect.Czech.Chem.Commun.,第44卷,第750～755页、J.Amer.Chem.Soc.1990年,第112卷,第2341～2348页、Inorg.Chem.,第10卷,第889～892页,1971年、美国专利第3668233号说明书等中记载的化合物。另外,能够采用日本特开昭58-122979号、日本特开平7-242675号、日本特开平9-61605号、日本特开平11-29585号、日本特开2000-64348号、日本特开2000-144097号各公报等中记载的合成方法或按照其的合成方法制造。

[0237] 具体地,作为具有硅烷基末端全氟聚醚基的化合物,例如,能够列举出上述所示的ダイキン工业(株)制的“オプツールDSX”,作为具有硅烷基末端氟烷基的化合物,例如、能够列举出フロロサーフ公司制的“FG-5010Z130-0.2”等,作为具有全氟烷基的聚合物,例如,能够列举出AGCセイミケミカル公司制的“エスエフコート系列”,作为在主链具有含氟杂环状结构的聚合物,例如,能够列举出上述旭ガラス公司制的“サイトップ”等。另外,也能够列举出FEP(四氟乙烯-六氟丙烯共聚物)分散液与聚酰胺酰亚胺树脂的混合物。

[0238] 另外,作为硅烷基末端以外的具有氟(F)的偶联剂,也能够应用(株)同仁化学研究所的具有氟代烷基链的膦酸衍生物(例如FOPA)等。

[0239] 作为通过PVD法来形成拒液层的方法,优选作为氟系化合物,使用作为氟烷基硅烷混合氧化物的メルクジャパン公司的Evaporat ion subs tance WR1及WR4,例如,作为在

硅基材形成采用WR1的拒液层时的基底,预先形成氧化硅层作为基底层。就通过WR1及WR4所形成的拒液层而言,除了水以外,还对于乙醇等醇、乙二醇(包括聚乙二醇)、稀料及涂料等有机溶剂显示拒液体性。

[0240] 本发明涉及的拒液层的层厚为大约1～500nm的范围内,优选为1～400nm的范围内,更优选为2～200nm的范围内。

[0241] [喷墨头用构件的制造方法]

[0242] 就本发明的喷墨头用构件的制造方法而言,在上述基材形成上述基材密合层,在上述基材密合层形成上述功能层后,通过激光加工来形成喷嘴。

[0243] 特别地,优选基材密合层通过采用干法的反应性溅射法来形成,作为基材密合层的表面处理,优选进行氧等离子体处理。

[0244] 作为喷墨头用构件的制造方法的一例,在以下,对于使上述的基底层及拒液层作为功能层的喷嘴板的制造方法进行说明。

[0245] 作为上述喷嘴板的制造方法,其详细情况如上所述,

[0246] 1)在上述基材上形成基材密合层,

[0247] 2)以上述基材密合层的功能层侧的表面的氧元素的原子浓度比基材密合层的内部高的方式构成,

[0248] 3)其次,在上述基材密合层上通过无机氧化物或含碳(C)的氧化物来形成基底层,

[0249] 4)其次,在上述基底层上使用具有氟(F)的偶联剂来形成拒液层,

[0250] 5)其次,对于基材、基材密合层、基底层及拒液层,通过激光加工来形成喷嘴。

[0251] 在上述的图2中,为表示本发明涉及的喷嘴板的喷嘴孔部分的构成的一例的概略剖面图。

[0252] 如图2中所示,对于基材2、基材密合层3、基底层41及拒液层42,作为墨排出部,形成具有期望的形状的喷嘴部N。

[0253] 关于形成上述喷嘴孔等的具体的方法,例如,能够参照日本特开005-533662号公报、日本特开2007-152871号公报、日本特开2007-313701号公报、日本特开2009-255341号公报、日本特开2009-274415号公报、日本特开2009-286036号公报、日本特开2010-023446号公报、日本特开2011-011425号公报、日本特开2013-202886号公报、日本特开2014-144485号公报、日本特开2018-083316号公报、日本特开2018-111208号公报等中记载的方法,在此省略详细的说明。

[0254] 就如上所述制造的喷嘴板而言,能够实现制造工艺中的耐久性、和基材与基底层及拒液层的密合性的兼顾,另外,能够确保对于墨的长期耐久性及耐磨损性。

[0255] 在本发明的喷嘴板中,优选通过激光加工来形成喷嘴孔。

[0256] 在本发明涉及的喷嘴板中,作为其制造方法,优选在喷嘴孔的外形加工中使用激光,更优选激光为脉冲激光或CW激光。

[0257] 作为本发明涉及的喷嘴板的制造中可应用的激光,优选使用连续激振型的激光束(CW激光束)、脉冲激振型的激光束(脉冲激光束)。

[0258] 就在此能够使用的激光束而言,可列举出由Ar激光、Kr激光、准分子激光等气体激光、以在单晶的YAG、YVO_4、镁橄榄石(Mg_2SiO_4)、$YAlO_3$、$GdVO_4$、YLF、或者多晶(陶瓷)的YAG、Y_2O_3、YVO_4、$YAlO_3$、$GdVO_4$中添加Nd、Yb、Cr、Ti、Ho、Er、Tm、Ta中的一种或多种作为掺杂剂而成

的产物作为介质的激光、玻璃激光、红宝石激光、亚历山大石激光、Ti:蓝宝石激光、铜蒸气激光或金蒸气激光中的一种或多种激振所发出的激光束。

[0259] 这些中,优选地,使用的激光发出波长266nm左右的紫外激光,例如YAG-UV(钇·铝·石榴石晶体:波长266nm)、YVO_4(波长:355nm)。特别地,对于波长266nm左右的激光而言,利用热作用,加工对象物为有机材料的情况下,能够使C-H键、C-C键等分子键解离。

[0260] 作为照射条件的一例,例如,对于YAG-UV(波长266nm)而言,脉冲宽度为12nsec,输出功率为1.6W,在YVO4(波长:355nm)的情况下,脉冲宽度为18nsec,输出功率为2.4W。

[0261] 进而,也可使用生成持续时间大约为10^{-11}秒(10psec)至10^{-14}秒(10fsec)的强激光脉冲的超高速激光、生成持续时间大约为10^{-10}秒(100psec)至10^{-11}秒(10psec)的强激光脉冲的短脉冲激光。这些脉冲激光也可用于将宽范围的材料切削或开孔加工。

[0262] [喷墨头]

[0263] 图7为表示可应用本发明涉及的喷嘴板的喷墨头的结构的一例的概略外观图。另外,图8为具备本发明涉及的喷嘴板的喷墨头的底面图。

[0264] 如图7中所示,就具备本发明涉及的喷嘴板的喷墨头100而言,搭载于喷墨打印机(图示略),具备:使墨从喷嘴排出的头芯片;配设该头芯片的配线基材;经由该配线基材和柔性基材所连接的驱动电路基材;经由过滤器将墨导入到头芯片的沟槽的歧管;在内侧收容歧管的壳体56;以将该壳体56的底面开口堵塞的方式所安装的帽接收板(キャップ受板);安装于歧管的第1墨端口和第2墨端口的第1及第2接头81a及81b;安装于歧管的第3墨端口的第3接头82;和安装于壳体56的盖构件59。另外,分别形成有用于将壳体56安装于打印机主体侧的安装用孔68。

[0265] 另外,就图8中所示的帽接收板57而言,对应于帽接收板安装部62的形状,作为外形在左右方向长的大致矩形板状而形成,为了使在其大致中央部配置有多个喷嘴N的喷嘴板61露出,设置在左右方向长的喷嘴用开口部71。另外,关于图7中所示的喷墨头内部的具体的结构,例如,能够参照日本特开2012-140017号公报中记载的图2等。

[0266] 在图7及图8中示出喷墨头的代表例,除此以外,能够适当地选择由例如日本特开2012-140017号公报、日本特开2013-010227号公报、日本特开2014-058171号公报、日本特开2014-097644号公报、日本特开2015-142979号公报、日本特开2015-142980号公报、日本特开2016-002675号公报、日本特开2016-002682号公报、日本特开2016-107401号公报、日本特开2017-109476号公报、日本特开2017-177626号公报等中记载的构成组成的喷墨头而应用。

[0267] [喷墨墨]

[0268] 作为可应用于使用有本发明的喷墨头的喷墨记录方法的喷墨墨,并无特别限制,例如,有以水作为主溶剂的水系喷墨墨;以室温下不挥发的不挥发性溶剂为主、基本上不含水的油性喷墨墨;以室温下挥发的溶剂为主、基本上不含水的有机溶剂系喷墨墨;将室温下为固体的墨加热熔融而打字的热熔墨;打字后利用紫外线等活性光线来进行固化的活性能量线固化型喷墨墨等各种喷墨墨,在本发明中,从能够发挥本发明的效果的观点考虑,应用碱性墨是优选的方式。

[0269] 在墨中,例如,有碱性墨、酸性墨,特别地,碱性墨有可能产生基材与拒液层、喷嘴形成面的化学劣化,在使用这样的碱性墨的喷墨记录方法中,应用具备本发明的喷嘴板的

喷墨头是特别有效的。

[0270] 详细地说,作为本发明中可应用的墨,包含染料、颜料等色料、水、水溶性有机溶剂、pH调节剂等。就水溶性有机溶剂而言,例如,能够使用乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇、甘油、三甘醇、乙醇、丙醇等。就pH调节剂而言,例如,能够使用氢氧化钠、氢氧化钾、醋酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、链烷醇胺、盐酸、醋酸等。

[0271] 作为pH调节剂,在使用了氢氧化钠、氢氧化钾、醋酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、链烷醇胺等的情况下,墨呈碱性,成为有可能产生拒液层、喷嘴形成面的化学损伤(化学劣化)的碱性墨(液体)。碱性墨的pH为8.0以上。

[0272] 如上所述,拒液层由含氟的硅烷偶联剂等形成。就拒液层而言,具有:包含硅的部分结构和包含氟的部分结构用亚甲基(CH_2)这样的取代基键合的结构。碳(C)与碳(C)的键能比硅(Si)与氧(O)的键能和碳(C)与氟(F)的键能小,因此碳(C)与碳(C)键合的部分与硅(Si)与氧(O)键合的部分和碳(C)与氟(F)键合的部分相比,键合弱,容易受到机械损伤、化学损伤的影响。

[0273] 在使用容易发生这样的现象的碱性墨的喷墨记录方法中,在提高耐久性的方面,应用本发明中规定的构成的喷嘴板是有效的。

[0274] 实施例

[0275] 以下,列举实施例,对本发明具体地说明,但本发明并不限定于这些实施例。应予说明,在下述实施例中,只要无特别说明,操作在室温(25℃)下进行。另外,只要无特别说明,“%”和“份”分别意指“质量%”和“质量份”。

[0276] • 实施例1

[0277] [喷嘴板1的制作]

[0278] 按照下述的方法,制作图2记载的由基材2/基材密合层3/第1基底层41a/第2基底层41b/拒液层42构成的喷嘴板1。

[0279] (1)基材的准备

[0280] 作为基材,使用长3cm、宽8cm、厚度50μm的没有实施表面处理的不锈钢基材(SUS304)。

[0281] (2)采用溅射法的TaN层(基材密合层X)的形成

[0282] 作为溅射法,将Ta作为靶,在氩气和氮气的气氛下,在基材上进行溅射成膜,形成金属氮化膜层。

[0283] 具体地,在真空条件下,在DC溅射成膜装置的电极上,对于预先设置的Ta靶在以下的条件下进行溅射。

[0284] 靶:Ta

[0285] DC功率密度:1.1W/cm^2

[0286] 功率:200W

[0287] 温度:25℃

[0288] 压力:0.3Pa

[0289] 导入气体:氩气+氮气

[0290] 成膜时间:10min

[0291] 层厚:20nm

[0292] (3)第1基底层的形成

[0293] (第1基底层形成用涂布液的制备)

[0294] 〈A-1液的制备〉

[0295] 将下述的各构成材料混合,制备A-1液。

[0296] 乙醇与2,2,2-三氟乙醇的混合溶液(体积比8:2)30mL

[0297] 硅烷偶联剂a:1,4-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯($((CH_3O)_3Si(CH_2)_2(C_6H_4)(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$)(参照下述)2mL

[0298] 〈A-2液的制备〉

[0299] 乙醇与2,2,2-三氟乙醇的混合溶液(体积比8:2)19.5mL

[0300] 纯水 30mL

[0301] 盐酸(36体积%) 0.5mL

[0302] (第1基底层的形成)

[0303] 一边将上述制备的A-1液用搅拌子搅拌,一边滴加A-2液5mL。滴加后搅拌约1小时后,将该混合液通过旋涂法,在基材密合层上以干燥后的第1基底层的层厚成为100nm的条件涂布。旋涂的条件为5000rpm下20秒。然后,将基材在室温下干燥1小时后,在200℃下烧成30分钟。

[0304] (4)第2基底层的形成

[0305] (第2基底层形成用涂布液的制备)

[0306] 将下述的各构成材料混合,制备了第2基底层形成用涂布液。

[0307] 乙醇与2,2,2-三氟乙醇的混合溶液(体积比8:2) 69mL

[0308] 纯水 30mL

[0309] 硅烷偶联剂c:3-氨基丙基三乙氧基硅烷($((C_2H_5O)_3SiC_3H_6NH_2$)、信越化学工业株式会社制KBE-903)(参照下述)1mL

[0310] (第2基底层的形成)

[0311] 通过旋涂法将上述制备的第2基底层形成用涂布液(KBE-903浓度:1.0体积%)在基材的第1基底层上以干燥后的第2基底层的层厚成为20nm的条件涂布。旋涂的条件为3000rpm下20秒。然后,将基材在室温下干燥1小时后,在90℃·80%RH的条件下进行加热处理1小时。

[0312] (5)拒液层的形成

[0313] (拒液层形成用涂布液的制备)

[0314] 将下述的各构成材料混合,制备拒液层形成用涂布液。

[0315] 乙醇与2,2,2-三氟乙醇的混合溶液(体积比8:2) 69.8mL

[0316] 纯水 30mL

[0317] 含有氟的偶联剂b:(2-全氟辛基)乙基三甲氧基硅烷($CF_3(CF_2)_7C_2H_4Si(OCH_3)_3$)0.2mL

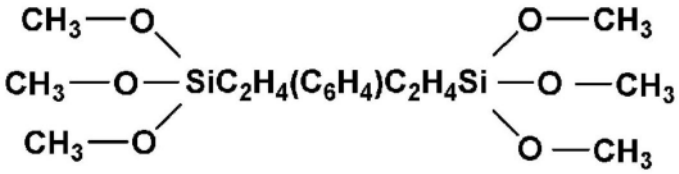
[0318] (拒液层的形成)

[0319] 将上述制备的含有0.2体积%的含有氟原子的偶联剂b(参照下述)的拒液层形成用涂布液,通过旋涂法在上述形成的第2基底层上以干燥后的拒液层的层厚成为10nm的条件涂布。旋涂的条件为1000rpm下20秒。然后,将基材在室温下干燥1小时后,在90℃·80%

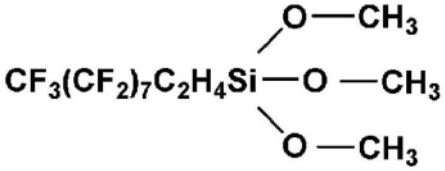
RH的条件下加热处理1小时,制作喷嘴板1。

[0320] [化1]

[0321] 硅烷偶联剂a

[0322] 

[0323] 含有氟的硅烷偶联剂b

[0324] 

[0325] 硅烷偶联剂c

[0326] $(C_2H_5O)_3SiC_3H_6NH_2$

[0327] [喷嘴板2的制作]

[0328] 在上述喷嘴板1的制作中,除了在基材密合层形成后通过下述的方法使用高频等离子体装置进行采用O_2-RIE等离子体模式的处理以外,同样地制作喷嘴板2。

[0329] 等离子体处理条件如下所述。

[0330] 等离子体处理装置:RIE模式的高频等离子体装置

[0331] 反应气体G:氧气

[0332] 气体流量:30sccm

[0333] 气体压力:10Pa

[0334] 高频功率:13.56MHz

[0335] 高频功率密度:0.10W/cm^2

[0336] 电极间电压:450W

[0337] 处理时间:5min

[0338] [喷嘴板3的制作]

[0339] 在上述喷嘴板1的制作中,除了在基材密合层形成后通过下述的方法使用高频等离子体装置进行采用Ar-RIE等离子体模式的处理以外,同样地制作喷嘴板3。

[0340] 等离子体处理条件如下所述。

[0341] 等离子体处理装置:RIE模式的高频等离子体装置

[0342] 反应气体G:氩气

[0343] 气体流量:50sccm

[0344] 气体压力:10Pa

[0345] 高频功率:13.56MHz

[0346] 高频功率密度:0.10W/cm^2

[0347] 电极间电压:450W

[0348] 处理时间:5min

[0349] [喷嘴板4的制作]

[0350] 在上述喷嘴板1的制作中,除了在基材密合层形成时使用Ti靶通过下述的方法进行成膜以外,同样地制作喷嘴板4。

[0351] 靶:Ti

[0352] DC功率密度:1.1W/cm^2

[0353] 功率:200W

[0354] 温度:25℃

[0355] 压力:0.3Pa

[0356] 导入气体:氩气+氮气

[0357] 成膜时间:6min

[0358] [喷嘴板5的制作]

[0359] 在上述喷嘴板1的制作中,除了在基材密合层形成时使用Ta靶通过下述的方法进行成膜以外,同样地制作喷嘴板5。

[0360] 靶:Ta

[0361] DC功率密度:1.1W/cm^2

[0362] 功率:200W

[0363] 温度:25℃

[0364] 压力:0.3Pa

[0365] 导入气体:氩气

[0366] 成膜时间:2分30秒

[0367] [喷嘴板6的制作]

[0368] 在上述喷嘴板1的制作中,除了在基材密合层形成时使用Ti靶通过下述的方法进行成膜以外,同样地制作喷嘴板5。

[0369] 靶:Ti

[0370] DC功率密度:1.1W/cm^2

[0371] 功率:200W

[0372] 温度:25℃

[0373] 压力:0.3Pa

[0374] 导入气体:氩气

[0375] 成膜时间:1分30秒

[0376] 对于制作的各喷嘴板,通过上述的XPS分析进行基材密合层的厚度方向上的组成分析,对于基材密合层的表面及内部的元素组成,示于下述表。具体的条件如下所述。

[0377] ・分析装置:アルバック・ファイ公司制QUANTERA SXM

[0378] ・X射线源:单色化Al-Kα15kV 25W

[0379] ・溅射离子:Ar(1keV)

[0380] ・深度分布:采用SiO_2换算溅射厚度,以规定的厚度间隔反复测定,求出深度方向的深度分布。该厚度间隔设为2.6nm(在深度方向得到每隔2.6nm的数据)

[0381] ・定量:采用Shirley法求出背景,由得到的峰面积,使用相对灵敏度系数法来定量。数据处理使用アルバック・ファイ公司制的Mul t iPak。

[0382] [评价]

[0383] (1)墨耐久性的评价

[0384] (喷嘴孔的形成)

[0385] 对于上述制作的喷嘴板1～6,使用激光加工机,形成多个图1或图2中记载的构成的直径为25μm的喷嘴孔。

[0386] (评价用实际墨的制备:分散染料墨)

[0387] 〈分散液的制备〉

[0388]

分散染料: C.I.分散黄 160	24.0质量%
二甘醇	30.6质量%
苯乙烯-马来酸酐共聚物(分散剂)	12.0质量%
水	33.4质量%

[0389] 对于上述混合物,使用直径0.5mm的陶瓷珠粒,使用アイメックス株式会社制砂磨机,以转数2500rpm分散5小时。将该分散液以染料浓度成为5%的方式,用水/二甘醇=1:4稀释,制备分散液1。

[0390] 〈实际墨的制备〉

[0391] 在上述分散液1中,将各组合物添加、搅拌,制备评价用实际墨(分散染料墨)。

[0392]

分散液1	20.0质量%
乙二醇	10.0质量%
甘油	8.0质量%
エマルゲン 911(花王(株)制)	0.05质量%

[0393] 添加离子交换水,最终成为100质量%。而且考察制备的墨的液体性,确认为碱性(pH8.0以上)。

[0394] (喷嘴板的评价)

[0395] 将形成有各喷嘴孔的喷嘴板在65℃的实际墨中浸渍40天。

[0396] 浸渍处理后,用纯水清洗机干燥后,用100倍放大镜观察图1或图2中所示的喷嘴孔内部的基材与基材密合层间的剥离的有无,按照下述的标准,进行喷嘴孔对于实际墨的密合耐久性的评价。

[0397] AAA:在全部喷嘴中都没有看到剥离的发生

[0398] AA:在不到5%的喷嘴中看到极弱的剥离,但实用上没有问题

[0399] A:在5%以上且不到10%的喷嘴中看到弱的隔离,是实用上容许的品质

[0400] B:存在看到明显的剥离的喷嘴,是实用上有问题的品质

[0401] (2)耐磨损性(耐擦拭性)

[0402] (黑墨的制备)

[0403] 制备由下述的构成组成的评价用的黑墨。

[0404] 〈黑颜料分散体的制备〉

C.I.颜料黑6	12g
PB822（味之素ファインテック公司制）	5g
甲基异丙基砜	5g
三甘醇单丁基醚	68g
乙二醇二乙酸酯	10g

[0405]

[0406] 将以上混合,用以体积率60％填充了0.3mm的氧化锆珠粒的卧式珠磨机分散,得到黑颜料分散体。平均粒径为125nm。

〈黑墨的制备〉

[0407]

黑颜料分散体	33g
乙二醇单丁基醚	57g
三甘醇单甲基醚乙酸酯	6.7g
N-甲基-2-吡咯烷酮	3.3g

（擦拭试验）

[0408] 在收容有25℃的上述制备的黑墨的容器内,通过固定夹具将采用上述方法而形成有多个喷嘴孔的各喷嘴板,使拒液层为上面来固定,使用乙烯-丙烯-二烯橡胶制的雨刮片,对于喷嘴板的拒液层表面,进行多次擦拭(擦拭)操作,按照下述的标准评价耐磨损性。

[0409] AAA:即使是5000次以上的擦拭操作,在全部的喷嘴中也没有看到喷嘴附近的拒液层的剥离的发生

[0410] AA:在不到5000次的擦拭操作中,在全部喷嘴中没有看到喷嘴附近的拒液层的剥离的发生,但在5000次以上的擦拭中在不到5％的喷嘴中看到极弱的剥离

[0411] A:在不到1000次的擦拭操作中,在全部喷嘴中没有看到喷嘴附近的拒液层的剥离的发生,在1000～5000次的范围内的擦拭中在不到5％的喷嘴中看到极弱的剥离

[0412] B:用1000次的擦拭,确认为看到实用上成问题的明显的拒液层的剥离的喷嘴的产生

[0413] (3)连续射出性的评价

[0414] 将由黑颜料分散体和三甘醇单甲基醚乙酸酯构成的墨导入到将实施例喷嘴板1～4、比较例喷嘴板5、6中制作的喷嘴接合的喷墨头,使与介质的间隙为约6mm,进行全部喷嘴连续射出,对于30分钟连续射出后的排出(连续射出性),按照下述的标准进行评价。

[0415] A:30分钟连续射出后,在喷嘴面也没有看到显著的液滴的附着,维持正常排出

[0416] B:30分钟连续射出后在喷嘴面看到明显的液滴的附着,确认了一部分排出不良

[0417] [表1]

[0418] 表I

[0419]

喷嘴板No.			1		2		3		4		5		6	
基材			不锈钢无喷嘴孔		不锈钢无喷嘴孔		不锈钢无喷嘴孔		不锈钢无喷嘴孔		不锈钢无喷嘴孔		不锈钢无喷嘴孔	
基材密合层	组成		氮化铊		氮化铊		氮化铊		氮化钛		氧化铊		氧化钛	
	溅射成膜条件	靶	Ta		Ta		Ta		Ti		Ta		Ti	
		气体	$Ar+N_2$		$Ar+N_2$		$Ar+N_2$		$Ar+N_2$		Ar		Ar	
	膜厚[nm]		20		20		20		20		20		20	
基材密合层的表面处理			未处理		O_2等离子体		Ar等离子体		未处理		未处理		未处理	
基材密合层的表面、内部的元素组成（原子%）（-：检测下限以下（<0.1原子%））			表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部
		C	15.48	-	15.43	-	14.29	-	32.40	2.00	18.40	-	24.60	-
		N	19.97	26.78	1.30	28.25	1.29	28.58	17.50	28.60	-	-	-	-
		O	30.78	11.89	57.15	9.36	57.18	9.02	31.10	30.10	51.30	16.50	53.61	50.1
		Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Ti	-	-	-	-	-	-	19.00	39.30	-	-	21.79	49.90
		Ta	33.77	61.33	26.12	62.39	27.24	62.40	-	-	30.30	83.50	-	-
		合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
氧元素的原子浓度比		表面/内部	2.59		6.10		6.34		1.03		3.11		1.07	
基材密合层的原子浓度比			表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部
		N/Ta或N/Ti	0.59	0.44	0.05	0.45	0.05	0.46	0.92	0.73	-	-	-	-
		O/Ta或O/Ti	0.91	0.19	2.19	0.15	2.10	0.14	1.64	0.77	1.69	0.20	2.46	1.00
基底层			2层		2层		2层		2层		2层		2层	
拒液层			有		有		有		有		有		有	
评价	墨耐久性		AA		AAA		AA		AA		A		B	
	耐磨损性		AA		AA		AA		AA		AA		B	
	连续射出性		A		A		A		A		B		B	
备注			本发明		本发明		本发明		本发明		比较例		比较例	

[0420] 如上述结果所示,可知:就由本发明中规定的构成所组成的喷嘴板而言,相对于比较例,即使在长时间暴露于墨成分的环境中,通过基材密合层含有氮并且表面的氧浓度比内部高,基材密合层与基底层间的结合性高,耐墨性优异。

[0421] 另外,通过连续射出性的评价,结果,向具有含氮的基材密合层的喷嘴面的液滴附着少。就该现象而言,含氮的基材密合层的表面电阻低(在(日东精工アナリテック制ハイレスタ-UX安装有UA探针(两针型)并确认),结果,电阻值成为测定极限以下,因此认为其是喷嘴表面没有带电、射出导致的薄雾附着受到抑制的结果。

[0422] • 实施例2

[0423] 在实施例1的喷嘴板1～4的制作中,在基材密合层上没有设置上述第1及第2基底层,直接形成拒液层(含氟的偶联剂),制作了喷嘴板7～10。此时,对于含氟的偶联剂,代替上述含氟的偶联剂b而使用オプツールDSX(ダイキン工业公司制)。

[0424] 另外,在实施例1的喷嘴板1～4的制作中,在不锈钢基材(SUS304)通过激光加工形成喷嘴孔后,通过溅射形成基材密合层,直接形成拒液层(含氟的偶联剂),制作喷嘴板11～14。此时,对于含氟的偶联剂,代替上述含氟的偶联剂b而使用オプツールDSX(ダイキン工业公司制)。

[0425] 进而,在板12的制作中,通过改变成膜时间,如下述表II I中所示改变了基材密合层的厚度,除此以外同样地制作了喷嘴板15和16。予以说明,在以下示出喷嘴板15及16的成膜条件。

[0426] (喷嘴板15)

[0427] 靶:Ta

[0428] DC功率密度:1.1W/cm^2

[0429] 功率:200W

[0430] 温度:25℃

[0431] 压力:0.3Pa

[0432] 导入气体:氩气+氮气

[0433] 成膜时间:100分钟

[0434] 层厚:200nm

[0435] (喷嘴板16)

[0436] 靶:Ta

[0437] DC功率密度:1.1W/cm^2

[0438] 功率:200W

[0439] 温度:25℃

[0440] 压力:0.3Pa

[0441] 导入气体:氩气+氮气

[0442] 成膜时间:500分钟

[0443] 层厚:1000nm

[0444] 对于这些喷嘴板11～16,与实施例1中记载的方法同样地对于耐墨性、耐磨损性及连续射出评价进行评价。将其结果示于下述表II及表III中。

[0445] 与实施例1的结果同样地,能够确认墨耐久性、耐磨损性及连续射出稳定性优异的效果。

[0446] • 实施例3

[0447] 对于在硅片通过Deep-RIE法形成有喷嘴孔的板,与实施例1的喷嘴板1同样地形成基材密合层,在其上直接形成拒水层(含氟的偶联剂),制作喷嘴板17。此时,对于含氟的偶联剂,代替上述含氟的偶联剂b而使用オプツールDSX(ダイキン工业公司制)。

[0448] 对于该喷嘴板17,与实施例1中记载的方法同样地,对于墨耐久性、耐磨损性和连续射出评价进行评价。将其结果示于下述表III中。

[0449] 与实施例1的结果同样地,能够确认耐墨性、耐磨损性及连续射出稳定性优异的效果。

[0450] [表2]表I I

[0451]

喷嘴板No.			7		8		9		10		11		12	
基材			不锈钢无喷嘴孔		不锈钢无喷嘴孔		不锈钢无喷嘴孔		不锈钢无喷嘴孔		不锈钢有喷嘴孔		不锈钢有喷嘴孔	
基材密合层	组成		氮化钶		氮化钶		氮化钶		氮化钛		氮化钶		氮化钶	
	溅射成膜条件	靶	Ta		Ta		Ta		Ti		Ta		Ta	
		气体	$Ar+N_2$		$Ar+N_2$		$Ar+N_2$		$Ar+N_2$		$Ar+N_2$		$Ar+N_2$	
	膜厚[nm]		20		20		20		20		20		20	
基材密合层的表面处理			未处理		O_2等离子体		Ar等离子体		未处理		未处理		O_2等离子体	
基材密合层的表面、内部的元素组成（原子%）（-：检测下限以下（<0.1原子%））			表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部
		C	15.48	-	15.43	-	14.29	-	32.40	2.00	15.48	-	15.43	-
		N	19.97	26.78	1.30	28.25	1.29	28.58	17.50	28.60	19.97	26.78	1.30	28.25
		O	30.78	11.89	57.15	9.36	57.18	9.02	31.10	30.10	30.78	11.89	57.15	9.36
		Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Ti	-	-	-	-	-	-	19.00	39.30	-	-	-	-
		Ta	33.77	61.33	26.12	62.39	27.24	62.40	-	-	33.77	61.33	26.12	62.39
		合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
氧元素的原子浓度比		表面/内部	2.59		6.10		6.34		1.03		2.59		6.10	
基材密合层的原子浓度比			表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部
		N/Ta或N/Ti	0.59	0.44	0.05	0.45	0.05	0.46	0.92	0.73	0.59	0.44	0.05	0.45
		O/Ta或O/Ti	0.91	0.19	2.19	0.15	2.10	0.14	1.64	0.77	0.91	0.19	2.19	0.15
基底层			无		无		无		无		无		无	
拒液层			有		有		有		有		有		有	
评价	墨耐久性		AA		AAA		AA		AA		AA		AAA	
	耐磨损性		AA		AA		AA		AA		AA		AA	
	连续射出性		A		A		A		A		A		A	
备注			本发明		本发明		本发明		本发明		本发明		本发明	

[0452] [表3]

[0453] 表III

[0454]

喷嘴板No.			13		14		15		16		17	
基材			不锈钢有喷嘴孔		不锈钢有喷嘴孔		不锈钢有喷嘴孔		不锈钢有喷嘴孔		不锈钢有喷嘴孔	
基材密合层	组成		氮化铊		氮化钛		氮化铊		氮化铊		氮化铊	
	溅射成膜条件	靶	Ta		Ti		Ta		Ta		Ta	
		气体	$Ar+N_2$		$Ar+N_2$		$Ar+N_2$		$Ar+N_2$		$Ar+N_2$	
	膜厚[nm]		20		20		200		1000		20	
基材密合层的表面处理			Ar等离子体		未处理		O_2等离子体		O_2等离子体		未处理	
基材密合层的表面、内部的元素组成（原子%）（-:检测下限以下（<0.1原子%））			表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部
		C	14.29	-	32.40	2.00	15.43	-	15.43	-	15.48	-
		N	1.29	28.58	17.50	28.06	1.30	28.25	1.30	28.25	19.97	26.78
		O	57.18	9.02	31.10	30.10	57.15	9.36	57.15	9.36	30.78	11.89
		Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Ti	-	-	19.00	39.30	-	-	-	-	-	-
		Ta	27.24	62.40	-	-	26.12	62.39	26.12	62.39	33.77	61.33
		合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
氧元素的原子浓度比		表面/内部	6.34		1.03		6.10		6.10		2.59	
基材密合层的原子浓度比			表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部	表面	内部
		N/Ta或N/Ti	0.05	0.46	0.92	0.73	0.05	0.45	0.05	0.45	0.59	0.44
		O/Ta或O/Ti	2.10	0.14	1.64	0.77	2.19	0.15	2.19	0.15	0.91	0.19
基底层			无		无		无		无		无	
拒液层			有		有		有		有		有	
评价	墨耐久性		AA		AA		AAA		AAA		AA	
	耐磨损性		AA		AA		AAA		AAA		AA	
	连续射出性		A		A		A		A		A	
备注			本发明		本发明		本发明		本发明		本发明	

[0455] 另外,对于喷嘴板1～17,使用X射线衍射装置(リガク公司制多目的X射线衍射装置Ultima III),在以下的条件下进行测定,得到基材密合层的X射线衍射图案。

[0456] 装置:リガク公司制多目的X射线衍射装置Ultima III

[0457] X射线源:Cu-kα40kV-30mA

[0458] 扫描轴:θ/2θ

[0459] 扫描范围:25°～85°(取样宽度:0.02°)

[0460] 扫描速度:10°/min

[0461] 在得到的X射线衍射谱中,对于喷嘴板1～4及7～17,能够确认2θ成为32.6°的峰。

[0462] 产业上的可利用性

[0463] 本发明能够在能够确保对于墨的长期耐久性及耐磨损性、且连续射出性优异的喷墨头用构件、喷墨头用构件的制造方法及喷墨头中进行利用。

[0464] 附图标记的说明

[0465] 1 喷嘴板

[0466] 2 基材

[0467] 3 基材密合层

[0468] 4 功能层

[0469] 41 基底层

[0470] 41a第1基底层

[0471] 41b第2基底层

[0472] 42 拒液层

[0473] 20A RIE等离子体处理装置

[0474] 21 反应室

[0475] 22 高频电源

[0476] 23 电容器

[0477] 24平面电极(给电电极)

[0478] 25对置电极(接地电极)

[0479] 26 接地

[0480] 27 气体流入口

[0481] 28 气体流出口

[0482] 30 喷嘴板基材

[0483] 31 放电空间

[0484] 32、33 给电线

[0485] 56 壳体

[0486] 57 帽接收板

[0487] 59 盖构件

[0488] 61 喷嘴板

[0489] 62 帽接收板安装部

[0490] 68 安装用孔

[0491] 71 喷嘴用开口部

[0492] 81a第1接头

[0493] 81b第2接头

[0494] 82第3接头

[0495] 100 喷墨头

[0496] D 放电

[0497] G 反应气体

[0498] N 喷嘴

[0499] P 泵

[0500] In 墨

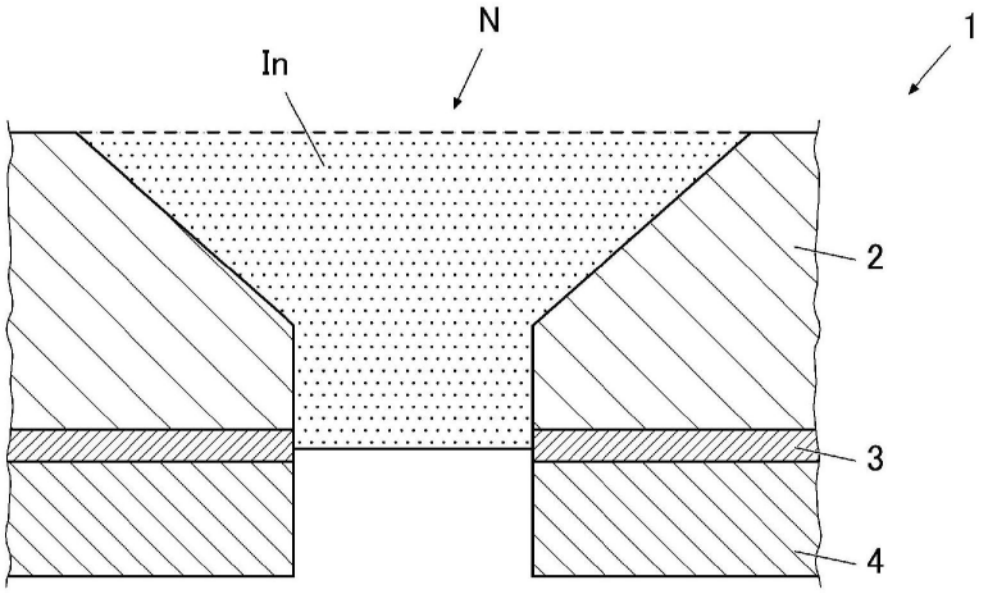


图1

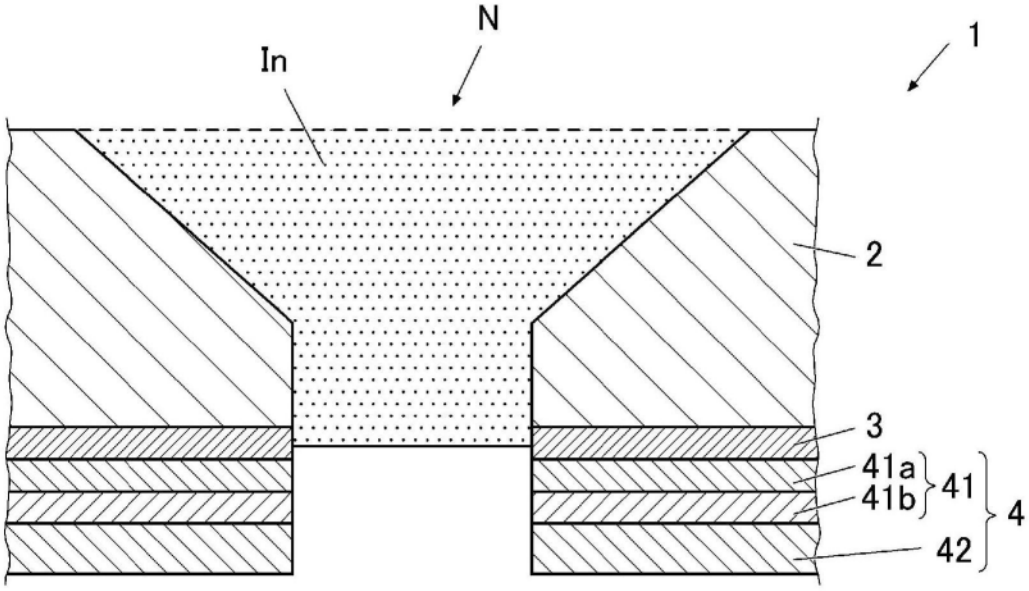


图2

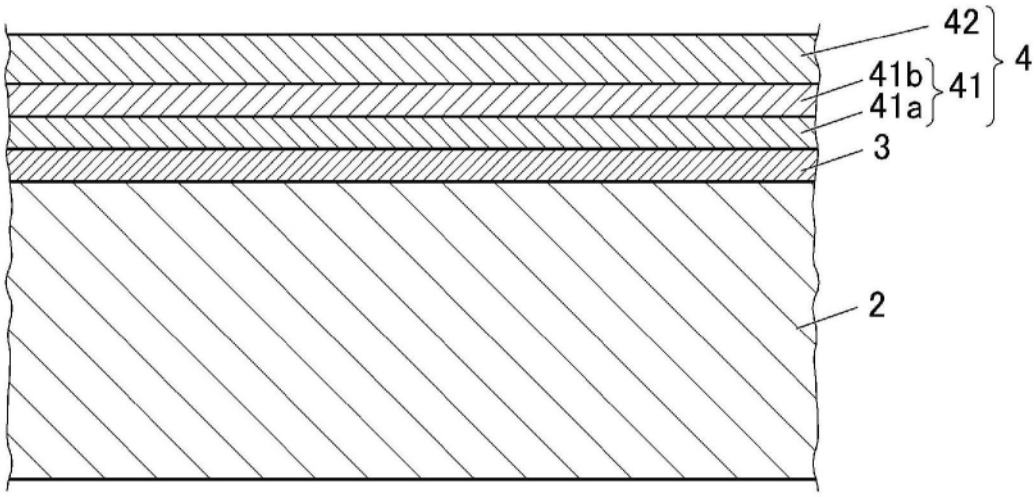

42
4
41b
41
41a
3
2

图3

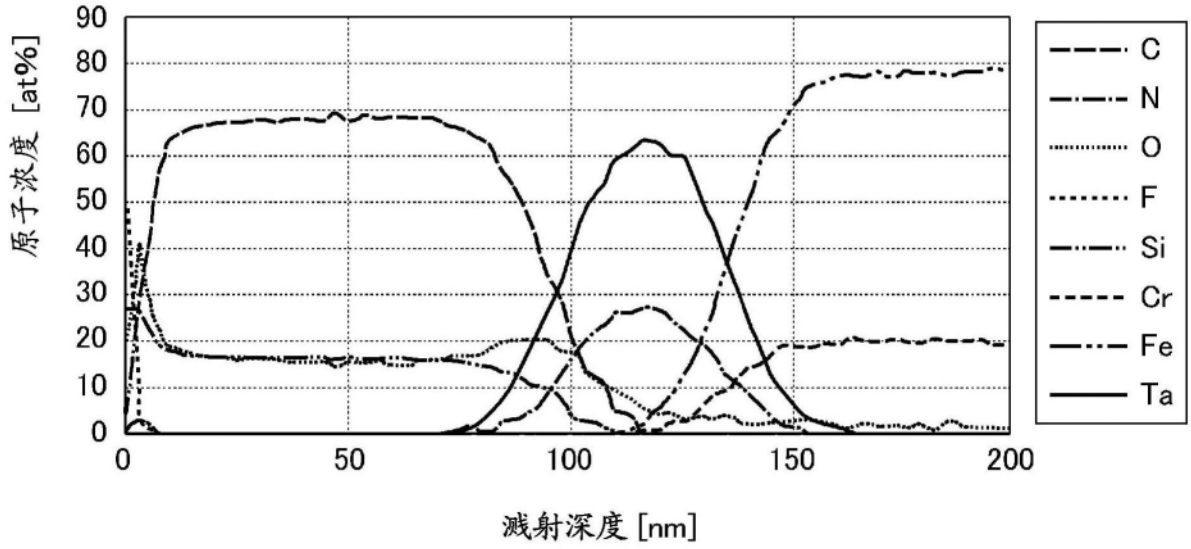

原子浓度 [at%]
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
50
100
150
200
溅射深度 [nm]
C
N
O
F
Si
Cr
Fe
Ta

图4

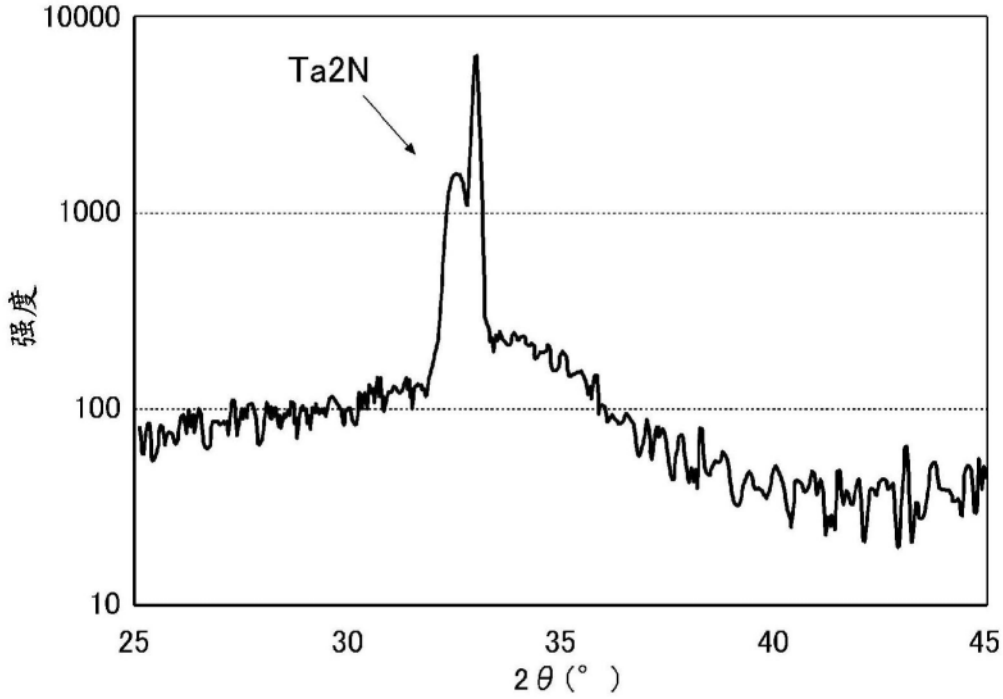

10000
1000
100
10
强度
Ta2N
25
30
35
40
45
2θ(°)

图5

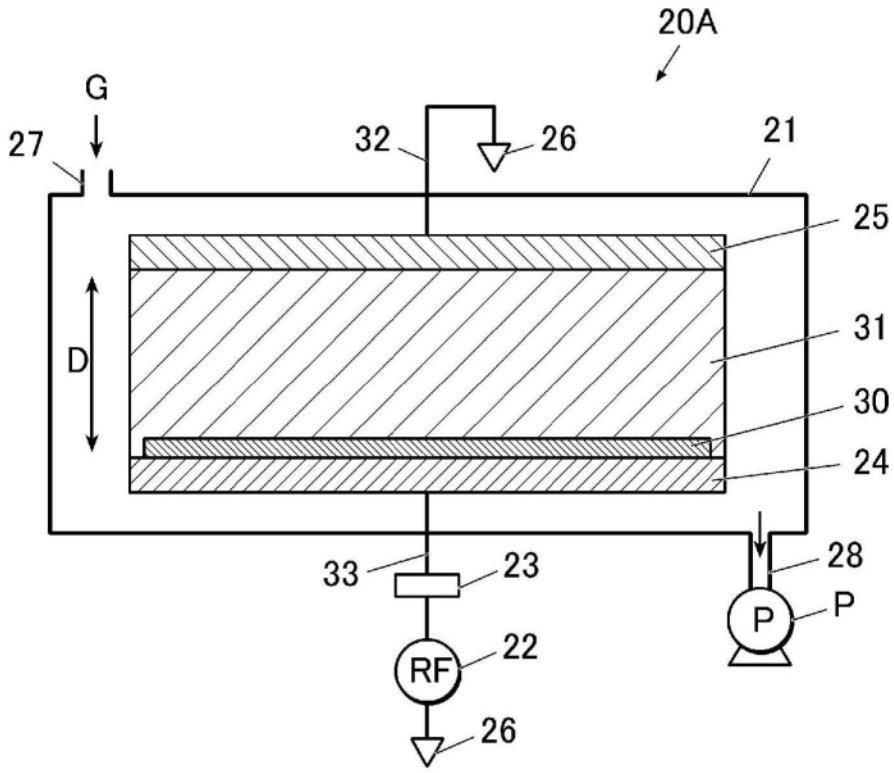

20A
G
27
32
26
21
25
D
31
30
24
33
23
28
P
P
RF
22
26

图6

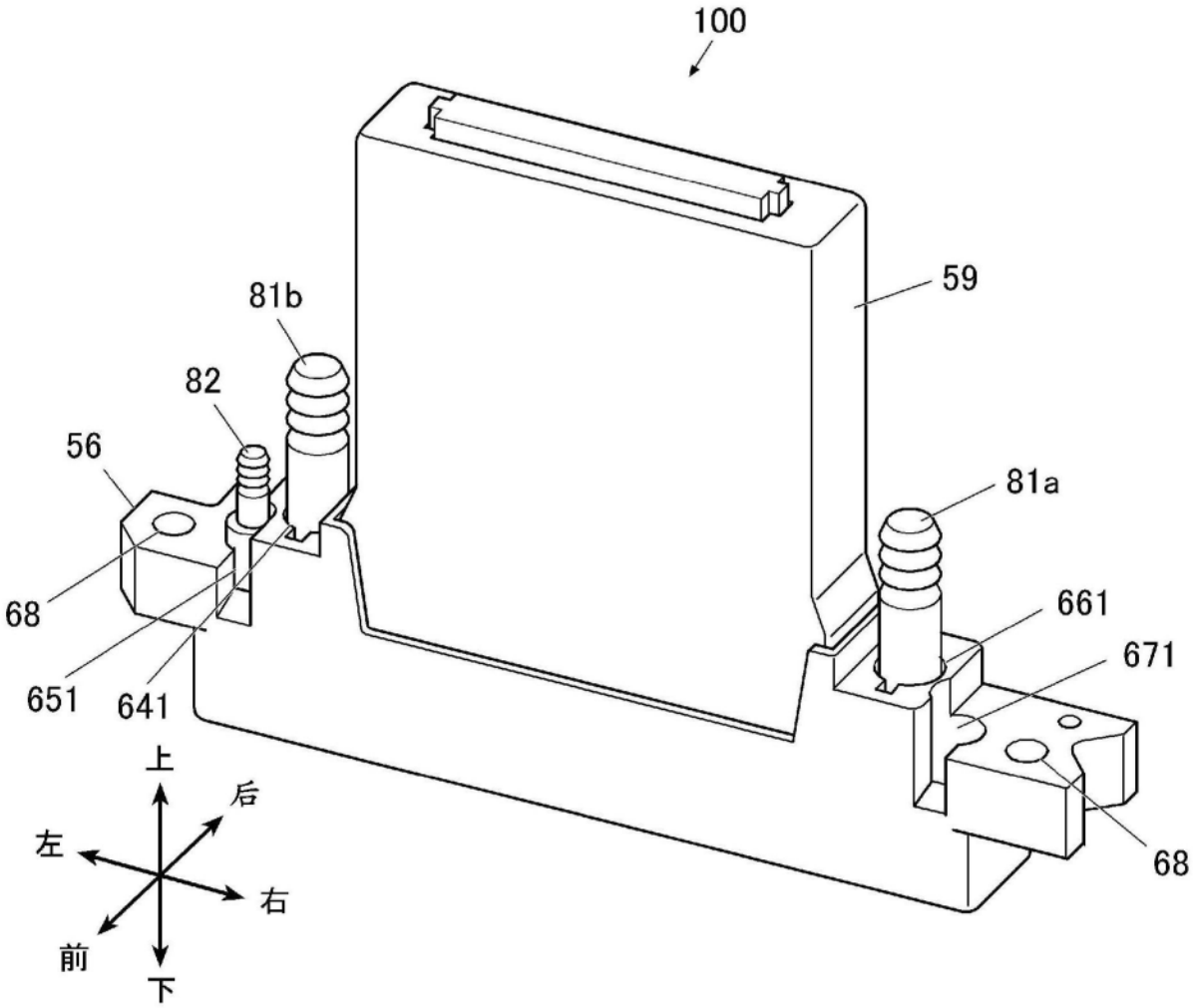


图7

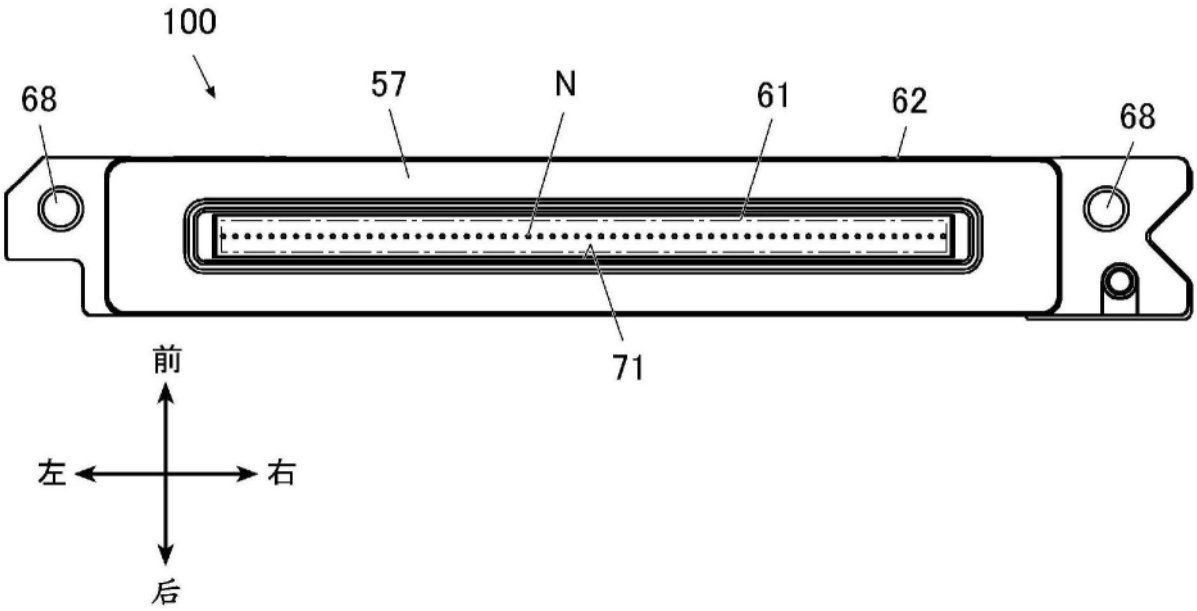


图8