

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 816 095 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
16.05.2001 Patentblatt 2001/20

(51) Int Cl.7: **B41J 2/16**

(21) Anmeldenummer: **97110589.5**

(22) Anmeldetag: **27.06.1997**

(54) **Tintenstrahldruckkopf mit Komponenten aus siliciumorganischen Verbindungen**

Ink jet print head based on organic silicon reaction products

Tête d'impression par jet d'encre à base de composés organosiliciques

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(30) Priorität: **28.06.1996 DE 19626053**
26.06.1997 WOPCT/DE97/01340

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.1998 Patentblatt 1998/02

(73) Patentinhaber: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.
80636 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **Kappel, Jürgen, Dr.**
97276 Margetshöchheim (DE)
• **Popall, Michael, Dr.**
97072 Würzburg (DE)
• **Schulz, Jochen, Dr.**
97209 Veitshöchheim (DE)

- **Martin, Adelheid**
97957 Wittighausen (DE)
- **Olsowski, Birke-E.**
97209 Veitshöchheim (DE)
- **Bühler, Karl**
80796 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 658 430 EP-A- 0 734 866
DE-A- 19 613 650 DE-C- 4 400 315

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no.**
011, 29.November 1996 & JP 08 174845 A
(CANON INC), 9.Juli 1996,
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no.**
080 (M-289), 12.April 1984 & JP 58 224761 A
(CANON KK), 27.Dezember 1983,
- **DATABASE INSPEC INSTITUTE OF**
ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB
Inspec No. AN 5683949, ROSCHER C:
"perfluoroaryl substituted inorganic-organic
hybrid materials" XP002044420

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 816 095 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Tintenstrahl-druckköpfe, die zumindest in Teilen aus einem polymere-
ren Werkstoff bestehen, der hergestellt ist unter Ver-
wendung siliciumorganischer Verbindungen mit poly-
kondensierbaren und polymerisierbaren Gruppen.

[0002] Tintenstrahl-druckköpfe müssen heute in im-
mer größerer Stückzahl produziert werden. Einmal ist
inzwischen diese Drucktechnik enorm verbreitet, zum
anderen ist es wünschenswert, einen "Billig-Druckkopf"
zu entwickeln, der jeweils zusammen mit der Tintenkar-
tusche ausgetauscht werden kann.

[0003] Tintenstrahl-druckköpfe bestehen neben dem
Aktor (Heizelement, Piezoelement, elektrodynamischer
Wandler etc.) aus Strukturen zur Flüssigkeitsführung
(Kanalwände, -abdeckungen, Düsenwände, -abdek-
kungen, Tintenzufuhr), Tintenfiltern und einer nicht be-
netzenden Düsenaustrittsseite (z.B. Düsenplatte). Mo-
derne Tintendruckköpfe haben den planaren Aufbau ge-
meinsam, der mit den Mitteln der Halbleiterfertigung ei-
ne relativ kostengünstige Herstellung mit hoher Genau-
igkeit in großer Stückzahl ermöglicht. Dabei gibt es Un-
terschiede im Aufbau: Bei der sog. "Edge-Shooter-An-
ordnung" erfolgt der Tropfenausstoß tangential zur Hei-
zelement-Oberfläche, während bei der sog. "Side-
Shooter-Anordnung" der Tropfen normal zur Heizele-
ment-Oberfläche abgegeben wird.

[0004] Der schichtweise Aufbau der "Edge-Shooter-
Variante" (Substrat, Dünnschicht-Struktur, Kanalstruktur,
Kanalabdeckung, Glaswanne mit Tintenreservoir) be-
dingt Düsen, die von verschiedenen Materialien mit un-
terschiedlichen Benetzungseigenschaften gebildet wer-
den (Dünnschicht-Schicht, Photoresist-Kanalwand, Photo-
resist-Klebeschicht, Kanalabdeckung). Diese un-
terschiedlichen Benetzungseigenschaften können sich
negativ auf die Tropfenbildung auswirken. Daher ist bei
"Edge-Shooter-Anordnungen" zusätzlich die Beschich-
tung der Düsenaustrittsseite mit einem hydrophoben Ma-
terial notwendig.

[0005] Der Düsenaustritt der Side-Shooter-Anor-
dnung-Düsenplatte besteht dagegen aus nur einem Ma-
terial. Dadurch liegen im Düsenbereich gleiche Benet-
zungseigenschaften vor. Hier ist nur dann eine zusätz-
liche Beschichtung ("Antitriellbeschichtung") erforder-
lich, wenn die hydrophoben Eigenschaften des Materi-
als nicht ausreichen.

[0006] Üblicherweise werden die Kanalstrukturen
heutiger Druckköpfe aus Photoresisten auf Acrylatbasis
durch photolithographische Prozesse erzeugt. Beispiels-
weise wird Foturangelas verwendet, das nach Masken-
belichtung strukturiert ätzbar ist.

[0007] Die EP 658 430 A1 beschreibt einen Tinten-
strahlkopf mit Kanalwänden, die aus einer Epoxyharz-
Zusammensetzung gebildet werden, welche ein Epoxy-
harz mit einer Diepoxid-Struktur mit einer Siloxanbin-
dung enthält. Das Harz wird bei der Herstellung des Tin-
tenstrahl-druckkopfes auf Positive der zukünftigen Tin-

tenkanäle aufgebracht, die aus Photoresist bestehen.
Diese werden anschließend herausgelöst, so daß die
entsprechenden Kanalstrukturen entstehen. Dieses
Verfahren ist aufwendig, da mit unterschiedlichen Ma-
terialien gearbeitet werden muß und viele Einzelschritte
erforderlich sind. Aufgabe der vorliegenden Erfindung
ist es, ein universell einsetzbares Material für Tinten-
strahl-druckköpfe bereitzustellen, mit dem Kanalstruktu-
ren, Substrate, Düsenplatten, Düsen, Tinten-reservoir,
Tintenfilter und dgl. für Farb- und Mono-Tintenstrahl-
druckköpfe komplett hergestellt werden können, und
dessen hydrophobe Eigenschaften ausreichend sind,
um auf das Aufbringen einer Antitriellbeschichtung ver-
zichten zu können. Das Material soll kostengünstig sein,
und die Strukturierung soll mit geringem Aufwand und/
oder mit hoher Präzision erfolgen können.

[0008] Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung ei-
nes polymeren Werkstoffs für Tintenstrahl-druckköpfe
gelöst, der hergestellt wird aus im wesentlichen oder un-
ter Verwendung mindestens einer Verbindung I



mit

X = hydrolysierbare Gruppe

R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Alke-
nyl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R' = organischer Rest mit mindestens einer polyme-
risierbaren Gruppe,

a = 1 bis 3

b = 0 bis 2.

[0009] Dabei konnte gefunden werden, daß das Er-
zeugen von Kanalstrukturen mit Hilfe technisch bzw.
physikalisch unterschiedlicher Verfahren erfolgen kann,
so daß je nach Anforderung an Qualität und Preis be-
sonders kostengünstige Köpfe als sog. "Wegwerf-Köp-
fe" gefertigt werden können, während mit etwas aufwen-
digeren Verfahren qualitativ besonders hochwertige
Druckköpfe erzeugt werden können, die höhere Le-
bensdauern ermöglichen, bzw. für höheren Tinten-
durchsatz geeignet sind.

[0010] Polymere Werkstoffe der erfindungsgemäß
eingesetzten Art gehören zur Werkstoffklasse der so ge-
nannten ORMOCERE (ORGanically MODified CERa-
mics). Sie können zwischen anorganischen und organi-
schen Polymeren eingeordnet werden. Die Herstellung
erfolgt ausgehend von Alkoxiden des Siliciums und ggf.
ergänzend anderer Metalle, die ganz oder teilweise
durch organisch polymerisierbare Substituenten modi-
fiziert sind. Durch Hydrolyse und Kondensation wird der
anorganische Teil des Netzwerks aufgebaut, durch Po-
lymerisation, Polyaddition oder andere organische
Kupplungsreaktionen der organische Teil aus reaktiven
organischen Substituenten.

[0011] Durch den gezielten Einbau von photovernetz-
baren organischen Gruppen und Komponenten lassen
sich die vorgenannten ORMOCERE für photolithographi-
sche und andere hier relevante Anwendungen herstel-
len. Bevorzugt handelt es sich dabei um Vier-Kompo-
nenten-Systeme, welche innerhalb eines breiten Rah-
mens gezielt modifiziert und an die Anforderungsprofile
der mikroelektronischen, mikrooptischen und mikrome-
chanischen Bedingungen angepaßt werden können.

[0012] Zu strukturierende Schichten können erfin-
dungsgemäß folgendermaßen hergestellt werden:

[0013] Zunächst wird innerhalb einer Polykondensa-
tionsreaktion (z.B. im Sol-Gel-Prozeß) ein Vorkonden-
sat (hier meistens mit "Lack" bezeichnet) aus den aus-
gewählten Edukten hergestellt, welches abhängig von
den eingesetzten chemischen Verbindungen üblicher-
weise für einige Monate lagerstabil ist. Der Lack kann
in seinem Feststoffgehalt variiert werden, beispielswei-
se durch Abziehen von Lösungsmittel bzw. Wasser oder
auch durch Zugabe eines zusätzlichen Lösungsmittels.
Durch Tauchen, Aufschleudern oder Aufsprühen oder
dgl. wird der Lack anschließend auf das gewünschte
Substratmaterial als Schicht aufgetragen, wobei das
Substrat nicht nur aus Fremdmaterial wie Glas, Kera-
mik, Metall oder Fremdpolymer, sondern auch aus dem
identischen Material bestehen kann. Durch strukturie-
rende Belichtung (meistens UV-Licht) kann mit beliebi-
ger Technologie der Lack an den gewünschten Positio-
nen photopolymerisiert werden, worauf in einem sogean-
annten "Entwicklungsschritt" der nicht dem Licht aus-
gesetzte Teil herausgelöst wird (Negativ-Resist-Verhal-
ten), was mit Hilfe von Lösungsmitteln wie Aceton oder
alkalisch wässrigen Medium erfolgen kann. Abschlie-
ßend wird das bereits strukturierte Material thermisch
endgültig vernetzt. Auch mechanisches Prägen unter
gleichzeitiger oder nachfolgender Belichtung und an-
schließendes thermisches Nachvernetzen ist möglich.

[0014] Es ist deshalb erforderlich daß der polymere
Werkstoff sowohl photopolymerisierbare Gruppen als
auch thermisch vernetzbare Gruppen enthält. Ferner
wird ihm selbstverständlich vorzugsweise ein Photoini-
tiator und ggf. ein Beschleuniger, beispielsweise auf
Aminbasis, zugesetzt.

[0015] In **Figur 1** ist die Entstehung eines polymeren
"ORMOCER"-Hybrid-Werkstoffs beispielhaft darge-
stellt: Zuerst wird durch Polykondensation von Alkoxy-
silanen zunächst das anorganisch oxidische Netzwerk
aufgebaut, in einem nachfolgenden Schritt werden die
Methacrylgruppen des 3-Methacryloxypropyltrimeth-
oxysilans (MEMO) photochemisch vernetzt und zu-
letzt die Epoxygruppen von 3-Glycidoxypolytrimeth-
oxysilan (GLYMO) thermisch polymerisiert, so daß zu-
dem ein organisches Netzwerk entsteht.

[0016] Folgende Systeme erweisen sich als beson-
ders geeignet für die Herstellung des polymeren Werk-
stoffs:

GMP2T, GMDT, GMP2D und GMD, wobei bedeu-
ten:

G = Glycidoxypolytrimethoxysilan,
P2 = Diphenylsilandiol,
M = Methacryloxypropyltrimethoxysilan,
T = Tetraethoxysilan und
D = Dimethyldimethoxysilan.

[0017] Als photochemischer Radikalstarter eignet
sich beispielsweise Quantacure ITX von Shell Chemie,
Irgacure 184 von Ciba-Geigy oder Darocur 4263 von der
Firma Merck. Als Beschleuniger für die photochemische
Vernetzung eignet sich beispielsweise N-Methyldietha-
nolamin oder Diethylentriamin, wobei letzteres auch als
Epoxid-Härter fungieren kann. Es können auch Mi-
schungen hiervon eingesetzt werden.

[0018] Ganz besonders bevorzugt ist die Verwen-
dung des Systems GMP2T.

[0019] Der Lack wird bevorzugt hergestellt, indem
man zuerst die gewünschten Silane, ggf. mit weiteren
Zusätzen (z.B. Netzbildnern oder modifizierenden
Stoffen), vermischt und, ggf. unter Wärme, durch Was-
serzugabe hydrolysiert. Die Wasserzugabe kann lang-
sam erfolgen, so daß dem System zuerst unterstöchio-
metrische Mengen zugeführt werden.

[0020] Der wie vorstehend beschrieben hergestellte,
flüssige Lack wird ggf. auf einen gewünschten Feststoff-
gehalt gebracht, was vorzugsweise durch Einrotieren
oder Abdestillieren von Lösungsmittel oder Wasser ge-
schieht. Bei Bedarf kann zusätzlich oder alternativ mit
einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt werden (z.B.
mit Ethanol, Aceton, Propylacetat oder dgl.). Ein Fest-
stoffgehalt im Bereich von 50% bis 85%, insbesondere
von etwa 75% ist wünschenswert. Es sollte aber klar
sein, daß abhängig von der Art des Auftrags und der
gewünschten Strukturhöhe auch mit anderen Feststoff-
gehalten gearbeitet werden kann.

[0021] Der Lack kann dann als Schicht auf einem oder
verschiedenen Substrat(en) aufgebracht werden. Bei
dem oder den Substraten kann es sich um solche aus
einem anderen Material wie Glas, Keramik, Metall, Sili-
cium oder Polymer oder dgl. handeln, es kann aber auch
ein Auftrag auf dem erfindungsgemäß verwendeten Ma-
terial erfolgen, welches dann bereits ausgehärtet sein
sollte. Der Lack kann durch Spin-on-Auftrag appliziert
werden (beispielsweise bei einer Drehgeschwindigkeit
von etwa 300 bis 800 U/Min und einer Zeitdauer von
etwa 30 bis 80 Sekunden). Selbstverständlich sind auch
andere Möglichkeiten des Auftrags gegeben wie z.B.
Rakeln, Tauchen, Sprühen, Prägen o.a.

[0022] Anschließend wird der Lack zur Erzeugung
von Kanälen oder vergleichbaren Strukturen einer
Strukturierung unterworfen. Dies kann prinzipiell nach
einem beliebigen Verfahren erfolgen, wobei jedoch die
nachfolgend beschriebenen bevorzugt sind:

1. Photolithographie

[0023] Eine Photostrukturierung erfolgt prinzipiell mit
Hilfe von Belichten der gewünschten Teile des Lacks,

wobei das Belichten mit einer flächigen Lichtquelle erfolgt. Die Teile des Lacks, die nicht belichtet werden sollen, werden mit Hilfe einer Maske vor dem Bestrahlen geschützt. Dabei kann die Maske z.B. vor der Lichtquelle angeordnet werden. Alternativ kann mit einem Mask-Aligner gearbeitet werden, wobei unter bestimmten Umständen ein gleichzeitiges mechanisches Prägen des Lacks mit Hilfe der Maske erfolgen kann. Dies ist jedoch Spezialfällen vorbehalten, da häufig eine Kontaktbelichtung zu einer Verklebung von Maske und Lack führen könnte. Belichtet wird mit einer Wellenlänge, die die photochemischen Reaktionen im Lack initiiert.

[0024] Eine für die Photolithographie geeignete Zusammensetzung des polymeren Werkstoffs ist das System GMP2T. Insbesondere ein Lack aus diesem Material, der im wesentlichen von bei der Umsetzung der Komponenten entstandenen flüchtigen Bestandteilen (Alkoholen, Wasser) befreit wurde und mit Propylacetat auf den gewünschten Feststoffgehalt verdünnt wurde, lassen sich Schichtdicken von mehr als 10µm und sogar im Bereich von ≤40µm erzielen. Neben GMP2T erweist sich GMDT als gut geeignet, insbesondere im Hinblick auf Haftungseigenschaften. GMP2D und besonders GMD haben wegen ihres hohen Anteils an nur zweifach anorganisch vernetzbaren Einheiten eine höhere Elastizität, wodurch größere Strukturhöhen rißfrei realisierbar sind. Die Einarbeitung von Füllstoffen ist möglich. Dabei ist zu beachten, daß ein steigender Anteil von Füllstoff die Haftung zum Substrat reduzieren kann.

[0025] Nach Belichtung der gewünschten Teile des Lacks werden die photochemisch nicht umgesetzten Partien mit einem Lösungsmittel behandelt ("Entwicklung"). Als Lösungsmittel eignen sich polare Substanzen wie wässrige Alkalilösungen, Alkohol und dgl., aber auch unpolare Lösungsmittel wie Toluol und dgl., sofern sie in der Lage sind, das unpolymersierte Kondensat aus der Schicht herauszulösen. Als besonders geeignet für das System GMP2T haben sich Ethanol, Isopropanol und Aceton erwiesen.

[0026] Anschließend werden die erhaltenen Strukturen thermisch nachgehärtet. Dies kann beispielsweise im Stundenbereich bei einer Temperatur zwischen 100°C und 170°C erfolgen.

2. Laserdirektschreiben

[0027] Die Beschichtung der Substrate, das Entwickeln der Strukturen sowie die thermische Nachhärtung erfolgt beim Laserdirektschreiben wie bei der Photolithographie. Allerdings wird anstelle einer großflächigen Lichtquelle ein eng fokussierter Laserstrahl zur direkten Belichtung des Lacks gewählt. Der Laserstrahl wird dabei auf die gewünschte Breite, beispielsweise 3 bis 50µm und insbesondere 10 bis 20µm für die beschriebenen Kanalstrukturen, fokussiert. Geschrieben wird beispielsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,1 bis 10 mm/sec. Insbesondere eine Geschwindigkeit von ungefähr 1 mm/sec. ist bevorzugt, um rißfreie, gleichmäßige

Strukturen zu erzielen. Auch mit den Laserdirektschreiben können Strukturhöhen bis zu 40µm erreicht werden.

[0028] Das vorstehende Verfahren ist gegenüber der Photolithographie bezüglich der Genauigkeit, d.h. des möglichst rechtwinkligen Profils der Strukturen, zu bevorzugen, es ist jedoch wegen der geringen Schreibgeschwindigkeit erheblich teurer.

3. Prägeverfahren

[0029] Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Kanalstrukturen stellt das Prägeverfahren dar. In diesem Fall wird der Lack bevorzugt thermisch oder photochemisch vorvernetzt, um ein Verkleben mit der Prägemaske zu vermeiden. Günstig ist eine thermische Vorbehandlung von wenigen Minuten bei etwa 80°C - 120°C. Höhere Temperaturen führen zu starker Vorvernetzung (wodurch das Eindringen der Prägemaske erschwert wird), während kürzere thermische Vorbehandlungen das Verkleben von Maske und Schicht nicht verhindert. Als Masken können z.B. strukturierte Glas- oder Si-Masken oder Nickelbleche mit Strukturhöhen im Bereich von 40µm verwendet werden. Prägemaschinen nach Art eines Mask-Aligners sind möglich. Vorzugsweise erfolgt gleichzeitig mit der Anpressung der Maske eine Belichtung oder thermische Behandlung bei Temperaturen bis 170°C. Anschließend wird wieder entspannt, die Maske abgezogen und die erhaltene Struktur thermisch nachgehärtet.

[0030] Mit dem vorliegenden Verfahren lassen sich Tintendruckkopfkomponenten wie Kanalwände, Kanalabdeckungen, Düsenwände, Düsenabdeckungen, Passivierungsschichten, Düsenplatten, Tintenreservoir, Tintenfilter und dgl. erzeugen. Dafür werden die beschichteten Substrate unter Erzeugung der gewünschten Kanäle aufeinandergesetzt (Basis-Basis, Kopfkopf). Wenn als Substrat (Basis) identisches Material verwendet wird, läßt sich ein Tintendruckkopf aus einem einheitlichen Material erzeugen, ausgenommen die Aktoren zur Tropfenerzeugung (Heizelement, Piezoelement, elektrodynamischer Wandler etc.). Insbesondere die Erzeugung planarer Tintendruckköpfe ist erfindungsgemäß besonders günstig.

[0031] Nachstehend soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Herstellung eines Beschichtungs-Lacks

Ausgangsverbindungen:

[0032]

1. 0,4 mol g-Glycidoxypolytrimethoxysilan (=38,6 mol-%)
2. 0,4 mol g-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (=38,6 mol-%)

3. 0,2 mol Diphenylsilandiol (=18,9 mol-%)
4. 0,04 mol Tetraethoxysilan (=3,9 mol-%)
5. 2,37 mol Wasser

[0033] Die Komponenten 1. bis 4. werden vorgelegt und bei Raumtemperatur 18 h gerührt. Anschließend wird innerhalb von 90 min die Suspension auf ca. 70°C erwärmt. Nachdem die Suspension klar geworden ist, wird 1/4 der Wassermenge unter Beibehaltung der Heizung addiert. In Zeitabständen von ca. 20 min wird die restliche Wassermenge hinzugegeben (jeweils 1/4). Nach der vollständigen Wasserzugabe wird bei 70°C 1 h weitergerührt. Anschließend wird die Heizung entfernt, und nach dem Abkühlen ist der Lack gebrauchsfertig.

Beispiel 2

Photolithographisches Erzeugen von Kanalstrukturen

[0034] Für die Erzeugung von Kanalstrukturen wird das System GMP2T eingesetzt, das sehr gute Haftung auf den verschiedenen Substratmaterialien, auch nach Tintenlagerung, aufweist. Um große Strukturhöhen zu erhalten, wird das Lösungsmittel abdestilliert, bis ein Feststoffgehalt von 75% erreicht wird. In dem Lack werden 1,5 Massen-% Photoinitiator (Quantacure ITX, Shell Chemie) und 1,5 Massen-% Beschleuniger (N-Methyldiethanolamin und Diethylentriamin, Verhältnis 1:1) gelöst und dieses System auf Substrate (Glas, Si) durch Spin-on Auftrag appliziert (600 U/min für 60 sec.). Die Photostrukturierung erfolgt mittels Mask-Aligner (Karl-Süss MA 45) bei einer Wellenlänge von 360 nm und einer Belichtungsintensität von 14 mW/cm². Als optimal erweisen sich unter diesen Bedingungen Belichtungszeiten von ca. 10 sec. Die Entwicklung der belichteten Strukturen erfolgt durch Sprühentwicklung mit Ethanol (Dauer: 10 sec.). Die erhaltenen Strukturen werden 10 h bei 120°C gehärtet. Diese Strukturen sind in den Figuren 2 bis 4 (REM und Profilometermessungen) charakterisiert. Mit dem beschriebenen Verfahren können rißfreie Strukturhöhen bis zu 30µm in einem Schritt realisiert werden. Diese Strukturen weisen eine hohe Kantensteilheit auf, besitzen gute Substrathaftung sowie die erforderliche Tintenlagerungsstabilität. Deshalb und aufgrund ihrer Temperaturstabilität bis 270°C (thermogravimetrische Bestimmung an Luft) sind sie sehr gut für die Anwendung als Kanalstrukturen für Tintenstrahl Druckköpfe geeignet.

Beispiel 3

Erzeugen von Kanalstrukturen mit Hilfe von Laserdirekt-schreiben

[0035] Die Beschichtung der Substrate, das Entwickeln der Strukturen sowie die thermische Nachhärtung für das Laserdirekt-schreiben erfolgt wie in Beispiel 2 be-

schrieben. Als Werkstoff wird wiederum das System GMP2T gewählt, die Konzentration an Photoinitiator beträgt 0,05 Gew.-% (Irgacure 184, Firma Ciba-Geigy bzw. Quantacure ITX), die Laserwellenlänge liegt bei 360 nm, die Laserleistung beträgt vor der Fokussierung 1,41-2,28 mW (variabel; 1 mm Strahldurchmesser). Der Laserstrahl wird auf ca. 10 - 15µm fokussiert. Geschrieben wird mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/sec. In den Figuren 5 und 6 ist eine solche lasergeschriebene Strukturierung sowie die dazugehörige Profilometermessung dargestellt. Die Verdickungen an den Ecken ist auf das Verharren des Laserstrahls bei dem Richtungswechsel zurückzuführen. Die Strukturhöhe beträgt 20µm.

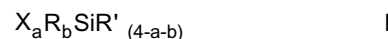
Beispiel 4

Prägeverfahren

[0036] Für das Prägen von Kanalstrukturen wird ebenfalls das System GMP2T verwendet (s. Beispiel 2). Auftragsbedingungen (Glassubstrate) und Härtung (photochemisch und thermische Nachhärtung) sind im obigen Beispiel beschrieben. Das Prägeverfahren erfordert eine thermische Vorbehandlung der aufgetragten Beschichtung. Die günstigsten Vorhärtebedingungen sind thermische Vorbehandlungen bei ca. 80°C (5 min). Erhöhung der Temperatur führt zu starker Vorvernetzung (schlechtes Eindringen der Prägemaske als Folge), während kürzere thermische Vorbehandlung zum Verkleben von Maske und Schicht führt. Als Masken werden strukturierte Glas- bzw. Si-Masken mit Strukturhöhen bis zu 40µm verwendet. Diese Masken werden nach der Vorhärtung der Schicht auf diese gelegt und mit einem Druck von ca. 1 kg/cm² angepreßt, wobei belichtet wird (ca. 10 sec, 14 mW/cm² bei 360 nm). Anschließend wird wieder entspannt, die Maske abgezogen und die erhaltene Struktur bei 120°C für 10 Stunden nachgehärtet.

Patentansprüche

1. Tintenstrahl Druckkopf mit einer oder mehreren Komponenten aus einem polymeren Werkstoff, der hergestellt ist aus im wesentlichen oder unter Verwendung von mindestens einer Verbindung I



mit

- X = hydrolysierbare Gruppe
 R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
 R' = organischer Rest mit mindestens einer poly-

merisierbaren Gruppe,

a = 1 bis 3

b = 0 bis 2,

dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung des Werkstoffs unter Verwendung einer Verbindung I mit einer der Photopolymerisation zugänglichen Gruppe und einer

Verbindung I mit einer thermisch vernetzbaren Gruppe oder einer Verbindung I, die sowohl eine der Photopolymerisation zugängliche Gruppe als auch eine thermisch vernetzbare Gruppe enthält, erfolgte.

2. Tintenstrahldruckkopf nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponenten ausgewählt sind unter Kanalstrukturen, Substraten, Düsenplatten, Düsen, Tintenreservoirn und Tintenfiltern.

3. Tintenstrahldruckkopf nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Verbindung I mit einer ggf. substituierten Vinyloxyalkyl-Gruppe und eine Verbindung I mit einer ggf. substituierten Alkylenoxid-oxyalkylgruppe für die Herstellung eingesetzt wurden.

4. Tintenstrahldruckkopf nach Anspruch 4, worin der polymere Werkstoff hergestellt ist unter Verwendung von Glycidoxypolytrimethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Diphenylsilandiol und Tetraethoxysilan.

5. Verfahren zum Herstellen eines Tintenstrahldruckkopfes, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine oder mehrere Komponente(n) des Kopfes aus einem polymeren Werkstoff hergestellt wird/werden, welcher unter Verwendung mindestens einer Verbindung I



mit

X = hydrolysierbare Gruppe

R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R' = organischer Rest mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe,

a = 1 bis 3

b = 0 bis 2

oder aus im wesentlichen mindestens einer Verbindung I erzeugt wurde, mit der Maßgabe, daß die Herstellung des Werkstoffes unter Verwendung einer Verbindung I mit einer der Photopolymerisation zugänglichen Gruppe und einer Verbindung I mit ei-

ner thermisch vernetzbaren Gruppe oder einer Verbindung I, die sowohl eine der Photopolymerisation zugängliche Gruppe als auch eine thermisch vernetzbare Gruppe enthält, erfolgte.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente(n) erzeugt werden, indem der Werkstoff in Form eines Lacks aus der bzw. den durch Wasserzugabe vorkondensierten Ausgangsverbindung(en), dem ein Photoinitiator und ggf. ein Beschleuniger beigemischt ist, auf Substraten aufgebracht wird, der Lack, ggf. nach Vorbehandlung, strukturiert wird und anschließend die Substrate ggf. zusammengesetzt werden, so daß eine dreidimensionale Struktur entsteht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Lack vor dem Aufbringen auf den Substraten auf einen Feststoffgehalt von mindestens 50%-Gewicht gebracht wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Lack im Spin-on-Verfahren auf den Substraten aufgetragen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Strukturierung des Lacks unter Zuhilfenahme der folgenden Schritte erfolgt:

- Belichten der gewünschten Teile des Lacks,
- Auswaschen unbelichteter Teile des Lacks mit einem Lösungsmittel,
- thermisches Nachhärten der gebildeten Strukturen, wobei der polymere Werkstoff entsteht.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Belichten mit einer flächigen Lichtquelle erfolgt, wobei die Teile des Lacks, die nicht belichtet werden sollen, mit Hilfe einer Maske vor dem Bestrahlen geschützt werden.

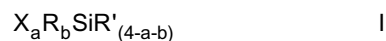
11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Belichten durch Laserdirekt-schreiben mit einem fokussierten Laserstrahl erfolgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Strukturierung des Lacks unter Zuhilfenahme der folgenden Schritte erfolgt:

- ggf. thermisches oder photochemisches Vorbehandeln,
- mechanisches Eindringen der gewünschten Strukturen in den Lack,
- Belichten mindestens der nicht vertieften Teile des Lacks,

- thermisches Nachvernetzen der gebildeten Strukturen.

13. Verwendung eines polymeren Werkstoffs, der hergestellt ist aus im wesentlichen oder unter Verwendung von mindestens einer Verbindung I



mit

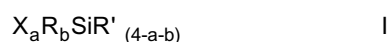
- X = hydrolysierbare Gruppe
 R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Alkenyl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
 R' = organischer Rest mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe,
 a = 1 bis 3
 b = 0 bis 2

als Material für Tintenstrahldruckköpfe oder Tintenstrahldruckkopfkomponenten, mit der Maßgabe, daß die Herstellung des Werkstoffes unter Verwendung einer Verbindung I mit einer der Photopolymerisation zugänglichen Gruppe und einer Verbindung I mit einer thermisch vernetzbaren Gruppe oder einer Verbindung I, die sowohl eine der Photopolymerisation zugängliche Gruppe als auch eine thermisch vernetzbare Gruppe enthält, erfolgte.

14. Verwendung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tintenstrahldruckkopf-Komponenten ausgewählt sind unter Kanalwänden, Kanalabdeckungen, Düsenwänden, Düsenabdeckungen, Passivierungsschichten, Düsenplatten, Tintenreservoirn und Tintenfiltern.

Claims

1. Ink jet print head having one or more components formed from a polymeric material which is produced from substantially, or using, at least one compound I



with

- X = hydrolysable group
 R = possibly substituted alkyl, aryl, alkenyl, alkylaryl or arylalkyl,
 R' = organic residue having at least one polymerisable group,
 a = 1 to 3
 b = 0 to 2,

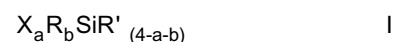
characterised in that the material was produced using a compound I having a group available for photopolymerisation and a compound I having a thermally cross-linkable group, or a compound I which contains both a group available for photopolymerisation and a thermally cross-linkable group.

2. Ink jet print head according to claim 1, **characterised in that** the components are selected from duct structures, substrates, nozzle plates, nozzles, ink reservoirs and ink filters.

3. Ink jet print head according to claim 1 or 2, **characterised in that** a compound I having a possibly substituted vinyl oxyalkyl group and a compound I having a possibly substituted alkylene oxide oxyalkyl group were used for its manufacture.

4. Ink jet print head according to claim 4, wherein the polymeric material is produced using glycidoxypopyl trimethoxysilane methacryloxypropyl trimethoxysilane, diphenylsilanediol and tetraethoxysilane.

5. Method of manufacturing an ink jet print head, **characterised in that** one or more component(s) of the head is/are produced from a polymeric material which is produced using at least one compound I



with

- X = hydrolysable group
 R = possibly substituted alkyl, aryl, alkenyl, alkylaryl or arylalkyl,
 R' = organic residue having at least one polymerisable group,
 a = 1 to 3
 b = 0 to 2,

or from substantially at least one compound I, with the proviso that the material was produced using a compound I having a group available for photopolymerisation and a compound I having a thermally cross-linkable group, or a compound I which contains both a group available for photopolymerisation and a thermally cross-linkable group.

6. Method according to claim 5, **characterised in that** the component(s) are produced by the material being applied to substrates in the form of a lacquer of the starting compound(s), pre-condensed by the addition of water and into which a photoinitiator and possibly an accelerator are mixed, by the lacquer, possibly after pretreatment, being structured and thereafter the substrates possibly being assem-

bled, such that a three-dimensional structure is produced.

7. Method according to claim 6, **characterised in that** the lacquer, before being applied to the substrates, is brought to a solids content of at least 50% by weight.

8. Method according to one of claims 6 or 7, **characterised in that** the lacquer is applied to the substrates by means of the spin-on method.

9. Method according to one of claims 6 to 7, **characterised in that** the structuring of the lacquer takes place with the assistance of the following steps:

- exposing the desired portions of the lacquer to light,
- washing out the unexposed portions of the lacquer with a solvent,
- thermal after-baking of the structures formed, during which the polymeric material is produced.

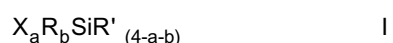
10. Method according to claim 9, **characterised in that** the exposure takes place by means of a planar light source, the portions of the lacquer which are not to be exposed being protected from irradiation with the aid of a mask.

11. Method according to claim 9, **characterised in that** the exposure takes place through direct laser writing with a focussed laser beam.

12. Method according to one of claims 6 to 8, **characterised in that** the structuring of the lacquer takes place with the assistance of the following steps:

- possibly thermal or photochemical pretreatment,
- mechanically impressing the desired structures into the lacquer, exposing at least the non-deepened portions of the lacquer,
- thermal secondary cross-linking of the structures formed.

13. Use of a polymeric material which is produced from substantially, or using, at least one compound I



with

X = hydrolysable group
R = possibly substituted alkyl, aryl, alkenyl, alkylaryl or arylalkyl,

R' = organic residue having at least one polymerisable group,

a = 1 to 3

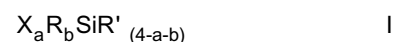
b = 0 to 2,

as a material for ink jet print heads or ink jet print head components, with the proviso that the material was produced using a compound I having a group available for photopolymerisation and a compound I having a thermally cross-linkable group, or a compound I which contains both a group available for photopolymerisation and a thermally cross-linkable group.

14. Use according to claim 14, **characterised in that** the ink jet print head components are selected from duct walls, duct coverings, nozzle walls, nozzle coverings, passivation layers, nozzle plates, ink reservoirs and ink filters.

Revendications

1. Tête d'impression par jet d'encre ayant un ou plusieurs composants en polymère fabriqués à partir ou essentiellement en utilisant au moins une combinaison (I) :



avec

X = groupe hydrolysable

R = groupe alkyle, aryle, alkényle, alkylaryl ou arylalkyle, le cas échéant substitué,

R' = radical organique avec au moins un groupe polymérisable,

a = 1 à 3,

b = 0 à 2,

caractérisée en ce qu'

on fabrique la matière en utilisant la combinaison (I) avec un groupe accessible à la photopolymérisation et une combinaison (I) avec un groupe réticulable thermiquement, ou une combinaison (I) avec à la fois un groupe accessible à la polymérisation et un groupe réticulable par voie thermique.

2. Tête d'impression par jet d'encre selon la revendication 1, caractérisée en ce qu' on sélectionne les composants pour former les structures de canal, les substrats, les plaques à buses, les buses, les réservoirs d'encre et les filtres à encre.

3. Tête d'impression par jet d'encre selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu' on utilise une combinaison avec le cas échéant des groupes vinyloxyalkyle substitués et une combinaison (I) avec un groupe alkylénoxyde-oxyalkyle, le cas échéant substitué pour la fabrication.

4. Tête d'impression par jet d'encre selon la revendication 1, caractérisée en ce qu' on fabrique les polymères en utilisant le glycidoxypropyltriméthoxysilane, le méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le diphenylsilanediol et le tétraéthoxysilane.

5. Procédé de fabrication d'une tête d'impression par jet d'encre, caractérisé en ce qu' on fabrique un ou plusieurs composants de la tête en un polymère obtenu en utilisant au moins une combinaison (I) :



avec

X = groupe hydrolysable,
R = groupe alkyle, aryle, alkényle, alkylaryle ou arylalkyle, le cas échéant substitué,
R' = radical organique avec au moins un groupe polymérisable,
a = 1 à 3,
b = 0 à 2.

ou au moins essentiellement une combinaison (I), avec l'indication que la fabrication de la matière a été faite en utilisant une combinaison (I) avec un groupe accessible à la photopolymérisation et une combinaison (I) avec un groupe réticulable thermiquement, ou une combinaison (I) contenant à la fois un groupe accessible à la photopolymérisation et un autre réticulable par voie thermique.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu' on forme les composants en mélangeant un vernis de combinaison de départ précondensé avec addition d'eau, en mélangeant un photoinitiateur et le cas échéant un accélérateur et en l'appliquant sur les substrats, et après éventuellement un prétraitement, on met le vernis en structure et enfin on assemble le cas échéant les substrats pour obtenir une structure tridimensionnelle.

7. Procédé selon la revendication 6,

caractérisé en ce qu' avant l'application sur les substrats, on réalise le vernis avec une teneur en matières solides d'au moins 50 % en poids.

8. Procédé selon l'une des revendications 6 à 7, caractérisé en ce qu' on applique le vernis sur les substrats par un procédé d'application en rotation.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 7, caractérisé en ce qu' on structure le vernis par application des étapes suivantes :

- exposition des parties souhaitées du vernis à la lumière,
- rinçage des parties non exposées du vernis avec un solvant,
- traitement thermique ultérieur des structures formées pour obtenir des polymères.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'exposition à la lumière se fait à l'aide d'une source lumineuse surfacique et les parties du vernis qui ne doivent être exposées sont protégées contre l'insolation par un masque.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'exposition se fait par inscription directe au laser avec un faisceau laser focalisé.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce qu' on met le vernis en structure en appliquant les étapes suivantes :

- le cas échéant, on effectue un prétraitement thermique ou photochimique,
- on enfonce mécaniquement les structures souhaitées dans le vernis,
- on éclaire au moins les parties non creusées du vernis, on effectue une réticulation thermique des structures formées.

13. Application d'un polymère fabriqué à partir principalement ou avec l'utilisation d'au moins une combinaison (I) :



avec

X = groupe hydrolysable

R = groupe alkyle, aryle, alkényle, alkylaryle ou arylalkyle, le cas échéant substitué,

R' = radical organique avec au moins un groupe polymérisable, 5

a = 1 à 3,

b = 0 à 2.

comme matière pour les têtes d'impression par jet de laser ou des composants de telles têtes, en indiquant que la fabrication de la matière se fait sous l'utilisation de la combinaison (I) et d'un groupe polymérisable et d'une combinaison (I) avec un groupe réticulable par voie thermique, ou une combinaison (I) contenant à la fois un groupe pour la photopolymérisation et un groupe à reticulation thermique. 10 15

14. Application selon la revendication 13,

caractérisée en ce que

les composants de la tête d'impression par jet d'encre sont choisis dans le groupe formé par les parois de canal, les recouvrement de canal, les parois de buse, les recouvrements de buse, les couches de passivation, les plaques de buses, les réservoirs d'encre et les filtres à encre. 20 25

30

35

40

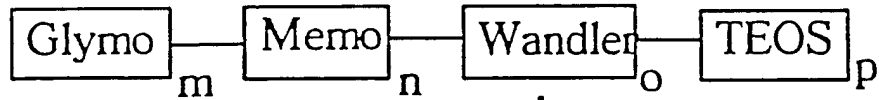
45

50

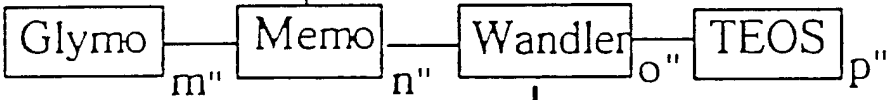
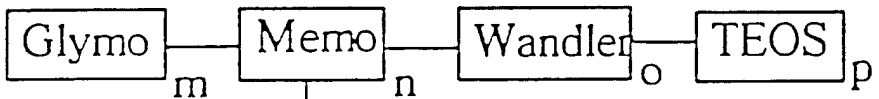
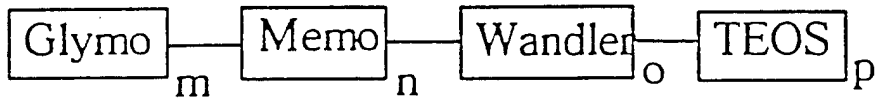
55

$$m \text{ Glymo} + n \text{ Memo} + o \text{ Wandler} + p \text{ TEOS}$$

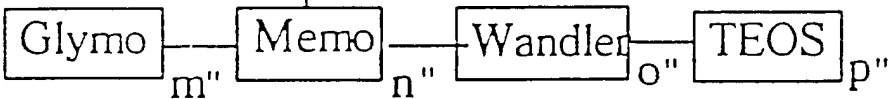
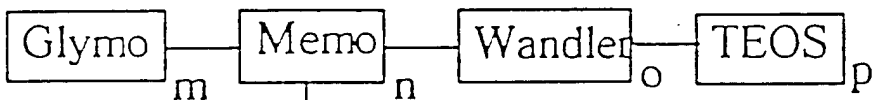
Cokondensationsprozeß



*UV-Polymerisation
(Strukturierung)*



Entwicklungsprozeß



Postbake

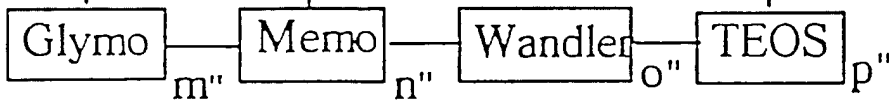
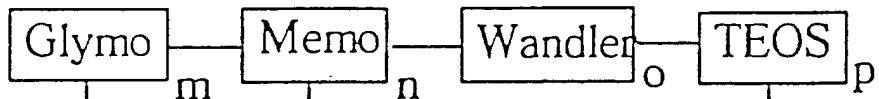


Fig. 1

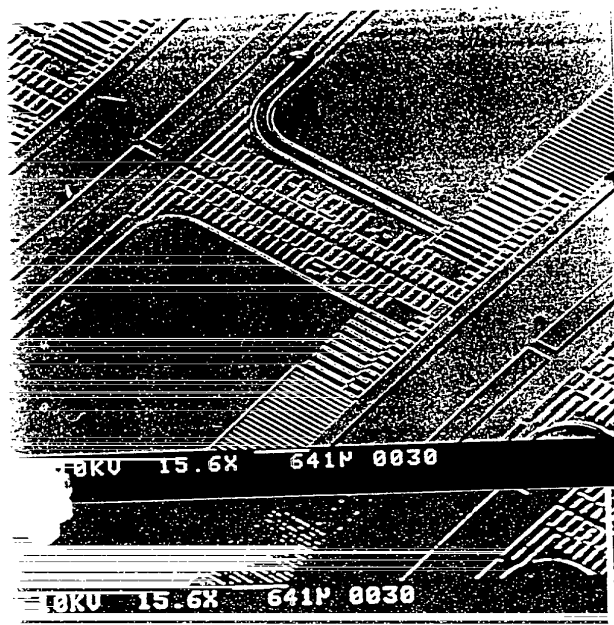


Fig. 2

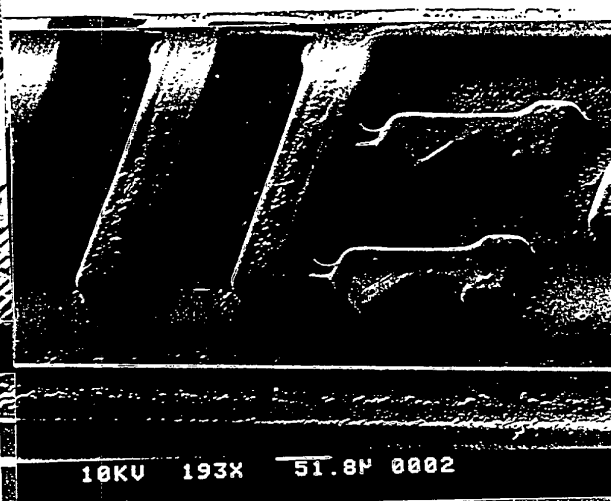


Fig. 3

REM-Aufnahmen des strukturierten Systems GMP2T, Belichtungszeit: 10 s

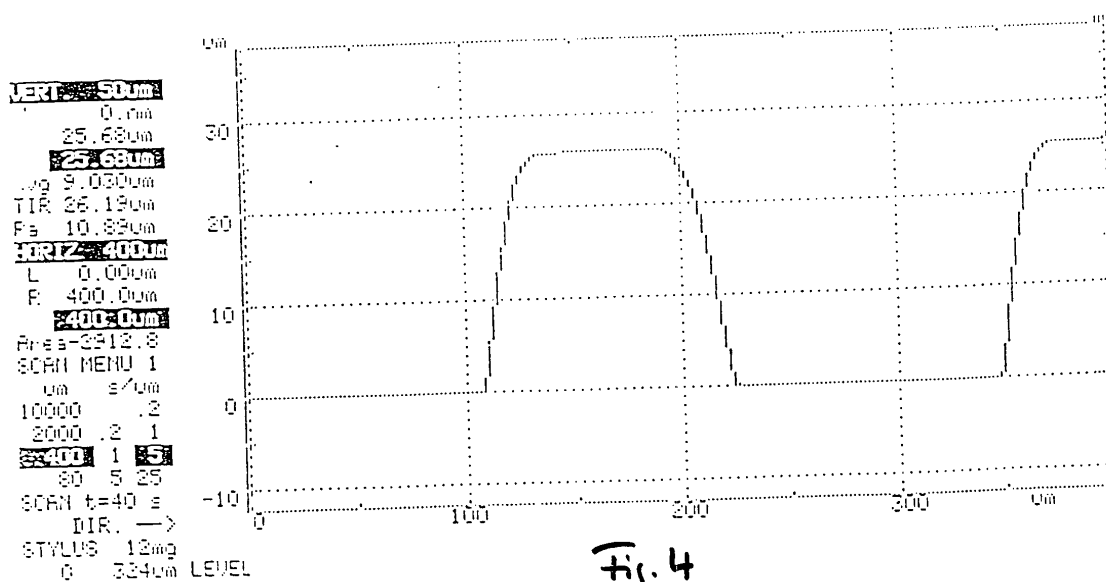


Fig. 4

Höhen-Tiefen-Profil des Systems GMP2T, Belichtungszeit: 10 s

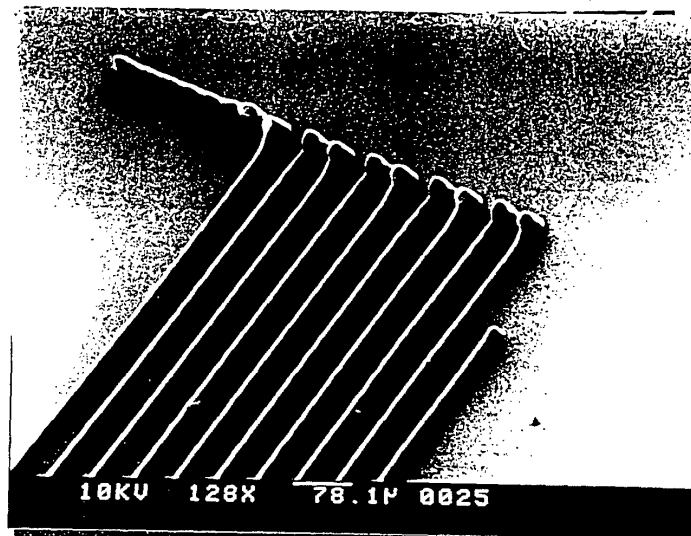


Fig. 5

REM-Aufnahme des durch Laserdirektschreiben strukturierten Systems GMP2T

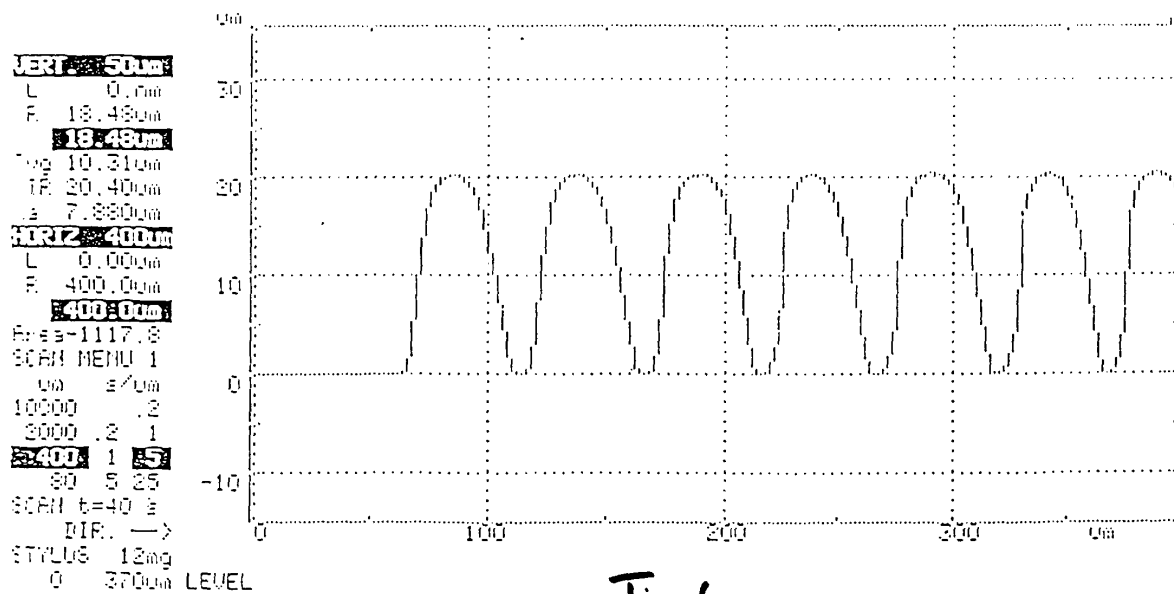


Fig. 6

Höhen-Tiefen-Profil des durch Laserdirektschreiben strukturierten Systems GMP2T