

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6921091号
(P6921091)

(45) 発行日 令和3年8月18日(2021.8.18)

(24) 登録日 令和3年7月29日(2021.7.29)

(51) Int.Cl.	F 1
B 41 J 2/14	(2006.01)
B 41 J 2/16	(2006.01)
H 01 L 41/09	(2006.01)
H 01 L 41/047	(2006.01)
H 01 L 41/29	(2013.01)
B 41 J	2/14
B 41 J	2/16
B 41 J	2/14
B 41 J	2/14
H 01 L	41/09
H 01 L	41/047
H 01 L	41/29

請求項の数 14 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-539061 (P2018-539061)	(73) 特許権者	517154476 ザール・テクノロジー・リミテッド イギリス国、シービー4 Oエックスアール、ケンブリッジ、サイエンス・パーク・316
(86) (22) 出願日	平成28年12月22日 (2016.12.22)	(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(65) 公表番号	特表2019-508285 (P2019-508285A)	(74) 代理人	100119253 弁理士 金山 賢教
(43) 公表日	平成31年3月28日 (2019.3.28)	(74) 代理人	100124855 弁理士 坪倉 道明
(86) 國際出願番号	PCT/GB2016/054036	(74) 代理人	100129713 弁理士 重森 一輝
(87) 國際公開番号	W02017/129933	(74) 代理人	100137213 弁理士 安藤 健司
(87) 國際公開日	平成29年8月3日 (2017.8.3)		
審査請求日	令和1年12月16日 (2019.12.16)		
(31) 優先権主張番号	62/288, 287		
(32) 優先日	平成28年1月28日 (2016.1.28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】液滴堆積ヘッド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液滴吐出ノズル及び流体のリザーバに接続された流体チャンバと、流体チャンバ壁によつて少なくとも部分的に形成される圧電アクチュエータ素子とを具備する液滴堆積ヘッドであつて、

前記流体チャンバ壁は該流体チャンバ壁の上に電極を有し、

前記圧電アクチュエータ素子は、駆動電圧に応答して変位して、前記流体チャンバに圧力を生成し、該流体チャンバから前記液滴吐出ノズルを介して流体の液滴を吐出するものであつる、

前記電極は、該電極に最も近い無機絶縁層と、該無機絶縁層の上に重なる有機絶縁層とを含む積層体を少なくとも部分的に含む不動態化コーティングを備え、

前記無機絶縁層及び前記有機絶縁層における欠陥は、該無機絶縁層と該有機絶縁層との間ににおける界面で実質的に不整合であり、

前記無機絶縁層は500nm以下の厚さを有し、

前記有機絶縁層は3μm未満の厚さを有する、液滴堆積ヘッド。

【請求項 2】

前記積層体が、2つ以上の無機絶縁層と2つ以上の有機絶縁層とを含み、

少なくとも1つの有機絶縁層が2つの無機絶縁層の間に配置される、請求項1に記載の液滴堆積ヘッド。

【請求項 3】

10

20

前記積層体が、有機絶縁層である上部絶縁層を有する、請求項 2 に記載の液滴堆積ヘッド。

【請求項 4】

前記不動態化コーティングが、前記積層体の内部又は該積層体の上に配置された無電解金属層を含む、請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載の液滴堆積ヘッド。

【請求項 5】

前記不動態化コーティングが、前記電極の上に設けられたバッファ層又はシード層を具備する、請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の液滴堆積ヘッド。

【請求項 6】

液滴堆積ヘッドを製造するための方法であって、

10

該液滴堆積ヘッドが、液滴吐出ノズル及び流体のリザーバに接続された流体チャンバと、流体チャンバ壁によって少なくとも部分的に形成される圧電アクチュエータ素子と、を具備し、

前記流体チャンバ壁は該流体チャンバ壁の上に電極を有し、

前記圧電アクチュエータ素子は、駆動電圧に応答して変位して、前記流体チャンバに圧力を生成し、該流体チャンバから前記液滴吐出ノズルを介して流体の液滴を吐出するものであり、

150 以下の温度で第 1 の堆積技術を使用して電極に又は電極の上方に 500 nm 未満の厚さの無機絶縁層を堆積させること、及び、150 以下の温度で、前記第 1 の堆積技術とは異なる技術である第 2 の堆積技術を用いて前記無機絶縁層の上方に 3 μm 未満の厚さの有機絶縁層を堆積させること、によって、前記電極の上に不動態化コーティングを設けることを含む、方法。

20

【請求項 7】

前記無機絶縁層を堆積させることが、110 以下の温度で原子層堆積を用いることを含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記有機絶縁層を堆積させることが、110 以下の温度でのプラズマ強化化学蒸着を用いることを含む、請求項 6 又は請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記不動態化コーティングを設けることが、2 つの無機絶縁層の間に少なくとも 1 つの有機絶縁層が配置されるように、2 つ以上の無機絶縁層及び 2 つ以上の有機絶縁層を堆積することを含む、請求項 6 から請求項 8 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 10】

請求項 6 から請求項 9 のいずれかに記載の方法であって、

請求項 6 に記載された前記有機絶縁層が、前記不動態化コーティングの上部絶縁層を形成し、

又は、

請求項 9 に従って 2 つ以上の無機絶縁層及び 2 つ以上の有機絶縁層が堆積される場合に 1 つの無機絶縁層若しくは 1 つの有機絶縁層が上部絶縁層を形成し、

当該方法が、さらに、前記上部絶縁層の上に無電解金属層を堆積させることを含む方法。

40

【請求項 11】

前記不動態化コーティングを設けることが、無機絶縁層の上に無電解金属層を堆積させることと、該無電解金属層の上に有機絶縁層を堆積させることとを含む、請求項 7 から請求項 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

前記不動態化コーティングを設けることが、前記電極の上にバッファ層又はシード層を堆積させることを含む、請求項 6 から請求項 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 から請求項 5 のいずれかに記載の液滴堆積ヘッドを含む、液滴堆積装置。

50

【請求項 1 4】

前記不動態化コーティングが、無機絶縁層の上にある無電解金属層と、該無電解金属層の上にある有機絶縁層と、を含む、請求項 1 に記載された液滴堆積ヘッドを具備する液滴堆積装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本開示は、流体チャンバを画定する圧電バルク体を含む液滴堆積ヘッドに関し、流体チャンバは、同様の既存の液滴堆積ヘッドの電極と比較して改善された不動態化コーティングを有する電極を含む。

10

【0 0 0 2】

本開示は、液滴堆積ヘッドを含む液滴堆積装置および液滴堆積ヘッドおよび液滴堆積装置の製造方法に関する。

【発明の概要】**【0 0 0 3】**

様々な代替流体が、液滴堆積ヘッドによって堆積されてもよい。例えば、液滴堆積ヘッドは、インクジェット印刷用途の場合のように、画像を形成するために、セラミックタイルまたは成形品（例えば、缶、ボトルなど）などの受容媒体に向かって走行し得るインクの液滴を吐出し得る（液滴堆積ヘッドは、インクジェットプリントヘッド、より詳細にはドロップオンデマンドインクジェットプリントヘッドとすることができる）。

20

【0 0 0 4】

あるいは、流体の液滴を使用して構造体を構築してもよく、例えば電気的に活性な流体を回路基板のような受容媒体上に堆積させて、電気装置の試作を可能にしてもよい。

【0 0 0 5】

別の例では、（3D印刷の場合のように）物体のプロトタイプモデルを生成するために、流体を含むポリマーまたは溶融ポリマーを連続した層に堆積させることができる。

【0 0 0 6】

さらに他の用途では、液滴堆積ヘッドは、生物学的材料または化学的材料を含む溶液の液滴を、マイクロアレイなどの受容媒体上に堆積させるように構成してもよい。

【0 0 0 7】

30

そのような代替流体に適した液滴堆積ヘッドは、問題の特定の流体を取り扱うためのいくつかの適合を伴って、プリントヘッドと一般的に構造が類似している可能性がある。

【0 0 0 8】

以下の開示に記載する液滴堆積ヘッドは、ドロップオンデマンド液滴堆積ヘッドであってもよい。かかるヘッドにおいて、吐出された液滴のパターンは、ヘッドに提供される入力データによって異なる。

【0 0 0 9】

ドロップオンデマンドヘッドアクチュエータは、個々の流体チャンバに作用して液滴を放出するように構成されたアクチュエータ素子を含む。アクチュエータ素子は、例えば、熱素子または圧電素子であってもよい。いずれの場合においても、アクチュエータ材料は電極によって対処され、熱アクチュエータ素子の場合には抵抗型アクチュエータ素子を急速に加熱し、圧電アクチュエータ素子の場合には機械的変形を引き起こす。

40

【0 0 1 0】

圧電アクチュエータ素子の異なる構成を使用することができる。1つの構成では、圧電材料の連続シートから形成されたアクチュエータ素子を使用し、その中に平行な溝が切断されて長手方向の流体チャンバを形成する。

【0 0 1 1】

「サイドシュータ」液滴堆積ヘッドを提供する1つのそのような構成は、欧州特許第0364136（B1）号明細書およびその中の参考文献に記載され、図1に示されている。

50

【0012】

液滴堆積ヘッド(図1)は、アレイ状に並んで配置された複数の流体チャンバ110を含む。このアレイは図の左から右に延在する。流体チャンバ110の各々は、後述するように、流体チャンバ110内に収容された流体が吐出するノズル172を備える。各流体チャンバ110は、チャンバ長方向に長く、アレイ方向に垂直である。

【0013】

アレイ内の隣接するチャンバ110は、チャンバ壁130によって分離されており、チャンバ壁130は、圧電材料で形成される。(例えば、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、しかし、任意の適切な圧電材料を使用することができる)。流体チャンバ110の各々の一方の長手方向側は、ノズルプレート170によって(少なくとも部分的に)境界を定められ、ノズルプレート170は、各チャンバ110にノズル172を提供する。他のアプローチも同様にこれを達成することができること、つまり各ノズル172が射出室110の対応する1つの長手方向の一側面に設けられるために、別個のノズルプレート170の構成要素は必要ではないことが理解されよう。

10

【0014】

流体チャンバ110の各々の他方の対向する長手方向側は、例えば実質的に平面である基板180によって(少なくとも部分的に)画定されている。いくつかの構成では、基板180は、壁130の各々の一部または全部と一体であってもよい。したがって(またはさもなければ)、基板180は、圧電材料から形成され得る。インターポーザー層が壁部130とノズルプレート170との間に提供され得ることも理解されたく、このインターポーザー層は、例えば、それぞれの開孔をノズルプレートのノズル172の各々に提供し得る。そのような開口部は、ノズル172よりも広くてもよく、故に、流体は、液滴吐出中にノズル172にのみ接触する。

20

【0015】

各壁130は、第1電極151および第2電極152を備える。より詳細には、ノズルプレート170を壁130に取り付ける前に、導電性材料の連続層が、例えば基板180の表面上および流体チャンバの表面上に、例えば同時に堆積する。適切な電極材料は、銅、ニッケルおよび金を含み、単独でまたは組み合わせて使用することができる。堆積は、電気めっきプロセス、無電解プロセス(例えば、完全性を有する層を提供し、圧電材料への接着性を改善するためにパラジウム触媒を利用する)、または物理蒸着プロセスによって行うことができる。

30

【0016】

続いて、基板180および壁130を含むワークピースにレーザビームが照射する。次に、そのビームがワークピースに衝突する点が、チャンバ長方向における基板180の全長にわたって壁130の上面の中心の経路に沿って移動するように、レーザが移動する。レーザビームはこの経路に沿って導電性材料を気化させ、この作用により導電性材料がパターン化され、金属層は別々の電極に分割され、図1に示すように壁130の各側面に1つある。

【0017】

第1電極151は、壁130の第1の側面上に配置され、第1の側面は、対象の壁130が分離する2つの流体チャンバ110のうちの1つに対向し、第2電極152は壁130の第2の側面上に配置され、第2の側面は、第1の側面に対向し、対象の壁130が分離する2つの流体チャンバ110の他方に対向する。壁130用の第1電極151および第2電極152は、壁130に駆動電圧波形を印加するように構成されている。各壁130は、第1の部分131および第2の部分132を含み、それぞれの圧電材料は、互いに反対方向に分極する。第1の部分131および第2の部分132のそれぞれの分極方向は、アレイ方向およびチャンバ長方向に垂直である。第1の部分131および第2の部分132は、アレイ方向およびチャンバ長方向によって画定する平面によって分離する。

40

【0018】

上記構成により、第1電極151および第2電極152によって壁130に駆動電圧波

50

形が印加すると、壁 130 はシェブロン構成に変形し、それによって、第 1 の部分 131 および第 2 の部分 132 は、図 2 の破線で示すように、逆方向にせん断モードで変形する。

【 0019 】

このような変形は、2つの流体チャンバ 110 のうちの前述の1つの流体チャンバ内の流体の圧力を増加させる。この変形は、2つの流体チャンバ 110 の他方の圧力の対応する低減も引き起こす。逆極性の駆動波形により、壁 130 が反対方向に変形し、したがって、壁 130 によって分離された2つのチャンバ 110 内の流体の圧力に対して実質的に反対の影響を及ぼすことが理解されよう。圧力の大きさがあるレベルを超える場合、流体 105 の液滴は、チャンバ 110 のノズル 172 から吐出してもよい。壁 130 は、それが分離する2つの流体チャンバ 110 の一方に向かって、および、他方に向かって交互に変形するように、駆動波形によって駆動してもよい。したがって、壁 130 は、駆動波形により、その非変形位置の周りで振動するように引き起こすことがある（しかし、このような周期的変形は決して本質的ではない：駆動波形は代わりに壁の非周期的変形を引き起こす可能性があることが理解されよう）。3サイクルの射出方式が図 2 に示されているが、他の多くの射出方式も可能である。

【 0020 】

シェブロン構成における変形は、壁 130 と第 1 の作動電極 151 および第 2 の作動電極 152 との異なる配置によって達成され得ることはもちろん理解するべきである。例えば、壁の圧電材料は、壁の高さ方向の一方向にのみ実質的に分極してもよい。第 1 電極 151 および第 2 電極 152 は、この高さ方向に、壁 130 の高さの一部分だけにわたり、延在するように配置してもよい（より詳細には、この高さ方向に、壁 130 の高さの実質的に同じ部分にわたって延在してもよい）。

【 0021 】

「エンドシューター」液滴堆積ヘッドを提供する別のそのような構成は、欧州特許第 1885561 (B1) 号明細書およびその中の参考文献に記載されており、図 3 および図 4 に示されている。この構成では、各ノズル 272 は、射出チャンバ 210 の長手方向端部に設けられる。

【 0022 】

図 3 (a) は、図 1 の液滴堆積ヘッドにおけるように、圧電材料のベース 281 に形成され、アレイ状に並んで配置された複数の流体チャンバ 210 を含む液滴堆積ヘッド 200 の斜視分解図を示す（例えば、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) である。しかし、任意の適切な圧電材料を使用することができる）。ベース 281 に形成された溝は、ベース 281 の圧電材料で形成された対向する壁 230 によって分離された細長い流体チャンバ 210 を提供するために比較的深い前方部分を含む。後方部分の溝は接続トラックのための場所を提供するために比較的浅い。

【 0023 】

溝を形成した後、先に述べたように、前方部分に、金属化めっきが堆積され、各溝の前方部分の壁の側面に電極 251、252 を提供する。溝の後方部分において、金属化めっきは、流体チャンバ 210 ごとの電極 251～252 に接続する導電性トラック 255a、256a を提供する。

【 0024 】

ベース 281 は、図 3 (a) に示すように回路基板 282 上に取り付けられ、ボンディングワイヤ接続が、ベース 281 上の導電性トラック 255a、256a を回路基板 282 上の導電性トラック 255b、256b に接続するように作られる。これらのトラック 255、256 は、作動電極 151、152 を接地または電圧信号に電気的に接続することができる。

【 0025 】

ベース 281 に組み立て中に結合するカバープレート 275 が、その組み立てられた位置の上に示されている。ノズルプレート 270 も、その組み立てられた位置から離間して

10

20

30

40

50

、ベース 281 に隣接して示されている。

【0026】

組み立てられた液滴堆積ヘッド 200 では、図 3 b)において、カバー 275 は、壁 130 の頂部に接着することによって固定され、故に、補充流体の供給のためのマニホールドを提供する、カバープレート 275 内の窓 276 に一端でアクセス可能な、多数の閉鎖された細長い流体チャンバ 210 を形成する。ノズルプレート 270 は、例えば、接合により、流体チャンバ 210 の他方の端に取り付けられる。ノズル 272 は、例えば、UV エキシマレーザーアブレーションにより、各流体チャンバと一致するノズルプレート 270 内の位置に形成され得る。従ってノズル 272 は、対応する流体チャンバ 210 の 1 つの長手方向端部に各々設けられる。

10

【0027】

液滴堆積ヘッド 200 の使用中、流体は、カバープレート 275 内の窓 276 を通って流体チャンバ 210 に引き込まれる。

【0028】

図 4 は、液滴堆積ヘッド 200 の断面のチャンバ長方向の平面図である。各流体チャンバ 210 には、液滴吐出用のノズル 272 と壁 230 とが設けられており、壁 230 は、壁 230 に駆動波形を印加するように構成された第 1 の電極 251 および第 2 の電極 252 によって液滴を吐出させるように作動してもよい。壁はそれによって変形する。チャンバ壁 230 のそれぞれの圧電材料は、一般に、アレイ方向に垂直な一方向のみに分極する。

20

【0029】

図面の破線から分かるように、駆動波形は、分離する 2 つの流体チャンバ 210 のうちの 1 つに向かって壁 230 をせん断モードで変形させる。一般にアレイ方向に配向された電界は、電極 251、252 が延在する壁の高さの部分にわたって一般に最も強い。これにより、壁 230 のこの部分がせん断モードで変形する。しかしながら、壁のこの部分は、それに接続された壁の部分、壁の底部分に機械的な力を加え、前述の部分をそれで「引っ張る」。これにより、壁 230 がシェブロン構成で変形し、既に上述したものと同様の効果が得られる。シェブロン構成の変形は、壁 230 、第 1 の作動電極 251 および第 2 の作動電極 252 の異なる配置によって達成してもよいことはもちろん理解するべきである。例えば、壁の各々は、互いに反対方向に分極された第 1 の部分と第 2 の部分とを含み、電極は、既に上述したように、壁の高さ全体にわたって延在してもよい。液滴堆積ヘッド 200 は、液滴堆積ヘッド 100 について上述したのと実質的に同じ方法で動作させることができることが理解されよう。

30

【0030】

これらの液滴堆積ヘッドにおける金属電極は、流体と直接接触しているので、電気分解および気泡の形成または腐食の影響を受けやすい。これは、特に、流体が水性である場合、電極の層間剥離および / または液滴堆積ヘッドの短命な動作寿命をもたらす可能性がある。

【0031】

したがって、不動態化コーティングは、通常、電極上および流体と接触する圧電セラミック本体の表面、特に各チャンバのチャンバ壁上に提供する。

40

【0032】

一般に、不動態化コーティングは、流体バリア材料の単一または複数の絶縁層を含むが、この絶縁層は、圧電セラミック本体の消極を避けるために十分に低い温度で、および表面への高いレベルの共形性を持って堆積させることができる。

【0033】

流体バリア材料は、有機材料であってもよく、特に、例えばパリレンなどの有機ポリマーであってもよいが、非晶質窒化ケイ素または酸化物などの無機材料であってもよい。

【0034】

例えば、欧州特許第 1885561 (B1) 号明細書に開示された液滴堆積ヘッドは、

50

パリレンの単一層を含む金属電極上に不動態化コーティングを含む。

【0035】

欧洲特許第0719213(B1)号明細書は、欧洲特許第0364136(B1)号明細書に記載されているようなインクジェットプリントヘッド内の流体チャンバ壁および電極を不動態化する方法を開示している。本方法は、蒸気がその化学成分の均一な分布の達成によって均質化するとき、より速くより均一な不動態化をもたらすと言われている1つまたは複数の無機層の低温蒸着を使用する。

【0036】

それにもかかわらず、不動態化コーティングの低温堆積の要求から残る1つの問題は、流体チャンバ壁および/または電極表面上のコーティングの被覆に著しいばらつきがあることである。 10

【0037】

コーティングの被覆のばらつきは、部分的に、比較的高いアスペクト比（例えば、深さ：幅が5:1またはそれ以上）になる傾向にあるチャンバの幾何学的形状から生じ、これにより、これらの表面の一部が蒸着に対して比較的に接近できない。高アスペクト比はまた、効果的な不動態化コーティングを提供するために使用することができる材料の選択を制限する。

【0038】

既存の不動態化コーティングは、流体の浸透の可能性を低減するために、金属電極と比較して比較的厚い。これは、チャンバの幅（例えば、65 μm）を制限する効果と、液滴堆積ヘッド内の空間を効率的に利用する効果を有する。 20

【0039】

しかしながら、コーティングの被覆に大きなばらつきが残っており、特に水性の場合、液体は、液滴堆積ヘッドが作動したときにしばしばコーティングに浸透して電極を腐食することができ得る。

【0040】

パリレン不動態化コーティングが圧電セラミック本体のチャンバ壁および/または電極に塗布された後に、液滴堆積ヘッドの製造がノズルプレート内の液滴吐出ノズルの切断を提供し得るため、別の問題が生じる。

【0041】

切断は、レーザ、例えば、パリレンコーティングを除去する傾向のある紫外線レーザビームを使用する。これは、パリレンコーティング内に開口部を生じさせることがあり、その結果、流体の浸透の問題を悪化させ、液滴堆積ヘッドの寿命を制限する。 30

【0042】

不動態化コーティングの材料が特定の流体、特に水性流体および高pH（例えば、9.0またはそれ以上）または低pH（例えば、4.0またはそれ以下）を有する流体によって損傷を受ける可能性があるという更なる問題が生じる。これはまた、流体の浸透の問題を悪化させ、液滴堆積ヘッドの寿命を制限する。

【0043】

したがって、流体の浸透の問題は、有機材料の比較的厚い単一の絶縁層を含む不動態化コーティングによって、または蒸着によって堆積された無機材料の複数の絶縁層を含む不動態化コーティングによってさえも満足に解決されない。 40

【0044】

本発明者らは、2つの異なる低温（例えば、150未満）技術によって堆積された、無機材料の絶縁層と有機材料の絶縁層とに基づく改善された不動態化コーティングを含む液滴堆積ヘッドを提供する。

【0045】

低温技術の使用は、絶縁層中のより高い欠陥密度をもたらす傾向があるが、各絶縁層に対して異なる材料および異なる低温技術を使用することは、欠陥が層の間の界面に整列しないことを意味する。 50

【0046】

結果として、不動態化コーティングは、有機材料の単一の絶縁層を含むコーティングまたは蒸着によって堆積された無機材料の複数の絶縁層を含むコーティングと比較して、流体中のイオン種が電極に移動するためのより長い経路を画定する。

【0047】

米国特許出願公開第2001/0052752(A1)号明細書は、異なる低温技術によって堆積された酸化アルミニウムの層とパリレン層とを含むコーティングを開示している。コーティングは、有機発光ダイオード(OLED)をカプセル化して、環境からの水および酸素の侵入からそれを保護する。

【0048】

Bulow H. G. らは、「Nanoscale Research Letters、2014, 9, 223」において、異なる低温技術によって堆積された酸化アルミニウムおよびパリレンの多層を含むOLEDカプセル化に適したコーティングを開示している。コーティングの水分バリア特性について議論する。

【0049】

これらの開示は、液滴堆積ヘッドに関係しておらず、イオン種の電界支援浸透に抵抗性のある液滴堆積ヘッドにおける電極の不動態化に適したコーティングを教示または示唆していない。

【0050】

米国特許第8240819(B2)号明細書は、異なる低温技術によって堆積された二酸化ケイ素層とパリレン層とを含むインクジェットプリントヘッドの電極のコーティングを開示している。二酸化ケイ素層は、パリレン層の厚さが少なくとも3μmであるならば、パリレン層の部分的なレーザアブレーション後に電極を腐食から保護すると言われている。

【0051】

本発明者らは、異なる低温技術によって液滴堆積ヘッド内の電極に堆積された、無機材料の絶縁層と有機材料の絶縁層を含む不動態化コーティングが、液滴堆積ヘッドが動作するときに、イオン種の電解(例えば、約1V μm⁻¹)駆動移動に抵抗することができるを見出した。

【0052】

本発明者らはまた、不動態化コーティングが比較的薄く、特に3μm未満の厚さを有する有機材料の絶縁層を含むことができることを見出した。

【0053】

したがって、第1の態様では、本開示は、液滴吐出ノズルおよび流体のリザーバに接続された流体チャンバと、その上に電極を有する流体チャンバ壁によって少なくとも部分的に形成される圧電アクチュエータ素子であって、チャンバ内に圧力を生成してチャンバからノズルを通って流体の小滴を吐出するために駆動電圧に応答して変位可能であり、前述の電極は、前述の電極に最も近いまたは前述の電極に接する無機絶縁層と、前述の無機絶縁層の上に重なる有機絶縁層とを含む積層体を少なくとも部分的に含む不動態化コーティングを備え、前述の絶縁層中の欠陥は、前述の絶縁層の間の界面で不整合になりがちであり、前述の無機絶縁層は500nm以下の厚さを有し、前述の有機絶縁層は3μm未満の厚さを有する、圧電アクチュエータ素子とを有する、液滴堆積ヘッドを提供する。

【0054】

堆積ヘッドは、複数の流体チャンバと複数の圧電アクチュエータ素子を有し、各圧電アクチュエータ素子は、その上に電極を有するチャンバ壁によって部分的に形成してもよいことに留意されたい(例えば、図1参照)。結果として、流体チャンバは、例えば、それぞれがその上に電極を有する対向する壁であるチャンバ壁を含むことができる。この場合、流体チャンバ内の各電極は不動態化コーティングを備えうる。

【0055】

一実施形態では、無機絶縁層は、150未満の温度、特に120以下の温度、例え

10

20

30

40

50

ば 110 以下の温度で原子層堆積 (ALD) によって堆積された層である。

【0056】

ALD によって堆積された無機絶縁層はピンホールを充填し、基礎となる表面のナノスケールの亀裂を埋める。この技術によって電極上または電極に最も近いところに堆積する無機絶縁層は、別の技術によって堆積されなければならない有機絶縁層と比較して、欠陥を伝播する可能性は低い。

【0057】

有機絶縁層は、150 未満の温度、特に 120 以下の温度、例えば 110 以下でプラズマ強化化学蒸着 (PECVD) によって堆積された層であってもよい。

【0058】

しかしながら、これらの温度を用いることができる ALD 以外の任意の適切な技術によって堆積された層であってもよい。適切な技術には、化学蒸着、特に、分子層堆積 (MLD) が含まれる。

【0059】

無機絶縁層に適した無機材料は、非晶質金属酸化物、金属窒化物および金属炭化物、ならびにダイヤモンドライカーボン (DLC) などの炭素の同素体を含む。

【0060】

無機層の最適な厚さは、無機材料の正確な性質、特に、無機絶縁層の所望の破壊電圧に依存する。

【0061】

一実施形態では、無機絶縁層は、非晶質窒化シリコンを含み、20 nm ~ 500 nm の厚さ、例えば 50 nm、100 nm、200 nm、300 nm または 400 nm の厚さを有する。

【0062】

別の実施形態では、無機絶縁層は、非晶質金属酸化物、特に非晶質 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 Ta_2O_5 および HfO_2 からなる群から選択する 1 つまたは複数の非晶質金属酸化物を含む

【0063】

本実施形態において、無機絶縁層の厚さは、100 nm 未満、例えば、75 nm、70 nm、60 nm、50 nm、45 nm またはそれ以下であってもよい。

【0064】

無機絶縁層は、(同じ周波数で) SiO_2 に比して高い比誘電率を有する無機材料を含むことができる。高 材料は、シリカを含む無機絶縁層と比較して、誘起電圧を低減することによってイオン種の電界支援拡散を抑制し、無機絶縁層の破壊性能を改善する。

【0065】

無機絶縁層は、 Al_2O_3 に比べて広い pH 耐性を示す無機材料を含んでいてもよい。非晶質 Al_2O_3 は、いくつかの他の金属酸化物と比較して、高 pH および低 pH の影響をより受けやすいことが分かっている。

【0066】

ハフニア (HfO_2) は、 SiO_2 と比較して特に高い比誘電率を有し、比較可能な層の厚さでの Al_2O_3 と比較して、長い pH 範囲にわたって優れた化学的堅牢性を有することが見出されている。

【0067】

したがって、一実施形態では、無機絶縁層は非晶質 HfO_2 を含む。この実施形態では、 HfO_2 層は、45 nm 以上 100 nm 未満の厚さを有することができる。厚さ 45 nm の HfO_2 層の破壊電圧は、より低い厚さの HfO_2 層の厚さと比較して、層にわたり、高く (例えば、4.9 MV/cm)、均一である (厚さ 22 nm の HfO_2 は、例えば、いくつかの場所で 1.5 MV/cm の低い不均一な破壊電圧を示している)。

【0068】

絶縁有機層は、選択された技術によって共形性が高く均一な絶縁有機層を提供する任意

10

20

30

40

50

の適切な有機材料を含むことができる。それは、特に有機ポリマー、特にパリレン、例えばパリレンN、CまたはDを含むことができる。

【0069】

有機絶縁層の最適な厚さは、有機材料の性質に依存する。絶縁性有機層の厚さは、連続層であれば50nm未満であってもよい。しかし、通常、厚さは50nmと2.5μmとの間、特に50nmと2.0μmとの間、例えば1.5μmまたは1.2μmまたは1.0μmの厚さを有する。

【0070】

一実施形態では、有機絶縁層は、室温でPECVDによって堆積されたパリレンCの層を含み、厚さが1.2μm以下、例えば1.0μmである。この実施形態では、無機絶縁層は、特に厚さ45nmのHfO₂層を含むことができるが、100nm未満の他の厚さもまた使用することができる。

10

【0071】

いくつかの実施形態では、無機絶縁層が電極と接触する。他の実施形態では、不動態化コーティングは、電極に接触するバッファ層またはシード層をさらに含み、無機絶縁層は、バッファ層またはシード層上に設けられる。

【0072】

バッファ層またはシード層は、無機絶縁層のより共形性が高くより均一な堆積および良好な接着を保証するために、電極の表面に比べてより滑らかな表面を提供する絶縁材料を含む。

20

【0073】

バッファ層またはシード層は、特に、無機絶縁材料を含むことができる。それは、上記の非晶質金属酸化物のいずれかを含むことができ、150未満の温度、特に120以下または110以下の温度でALDによって形成することができる。

【0074】

バッファ層またはシード層の厚さは、無機絶縁層の厚さよりもかなり薄くてよい。バッファ層またはシード層は、特に単層であってもよい。それは2nm～20nmの厚さ、例えば15nmまたは10nmまたは5nmまたはそれ以下の厚さを有することができる。一実施形態において、バッファ層またはシード層は、厚さ10nmの非晶質Al₂O₃の絶縁層を含む。

30

【0075】

電極は、特に、ニッケル、銀、銅、または金などの金属またはニクロムのような金属合金を含むことができる。電極の厚さは1.0μm～5.0μm、例えば4.5μmまたは3.0μmとすることができます。

【0076】

電極は、第1の無機絶縁層またはシード層またはバッファ層の接着を促進するために処理（例えば、O₂プラズマにより）された電極であってもよい。

【0077】

一実施形態では、電極はニッケル（既に自然酸化によって形成された酸化ニッケルの表面層を有していてもよい）を含む。

40

【0078】

本開示はまた、積層体が2つ以上の無機絶縁層と、任意に2つ以上の有機絶縁層とを含む不動態化コーティングを包含する。

【0079】

なお、各無機絶縁層の厚さは500nm以下であり、各有機絶縁層の厚さは3μm未満であることに留意されたい。

【0080】

なお、各無機絶縁層は、150以下の温度で原子層堆積（ALD）によって堆積された層であり、各有機絶縁層は、150以下の温度で、プラズマ強化化学蒸着（PECVD）または様々な適切な技術の1つによって堆積され得る層である。

50

【0081】

なお、積層体は、無機絶縁層と有機絶縁層とが交互になるよう配置すべきこと、すなわち、有機絶縁層の大部分は無機絶縁層の間に挟まれていることに留意されたい。

【0082】

このような積層体を含む不動態化コーティングは、各絶縁層のうちの1つのみを有する不動態化コーティングと比較して、イオン種が電極へ移動するためのより長い経路を提供する。

【0083】

いくつかの実施形態では、積層体は、2つ、3つ、4つまたは5つの無機絶縁層および2つ、3つ、4つまたは5つの有機絶縁層を含む。

10

【0084】

無機絶縁層は、同一または異なる無機材料を含んでいてもよく、有機絶縁層は、同一または異なる有機材料を含んでいてもよい。

【0085】

無機絶縁層は、同一または異なる厚さを有してもよい、特に、無機絶縁層に関して上述した厚さのうちのいずれか1つの厚さであってもよい。また、有機絶縁層は、同一または異なる厚さを有してもよい、特に、有機絶縁層に関して上述した厚さのうちのいずれか1つの厚さであってもよい。

【0086】

一実施形態では、無機絶縁層が、積層体の上部絶縁層として設けられる。この実施形態では、最上層の有機絶縁層は、液滴堆積ヘッドの製造中にレーザアブレーションから保護してもよい。

20

【0087】

別の実施形態では、有機絶縁層が、上部絶縁層として積層体内に設けられる。この実施形態では、液滴堆積ヘッドの製造中に上部有機絶縁層がレーザアブレーションに（部分的に）曝露されるが、レーザで損傷された不動態化コーティングは、1つの無機絶縁層と1つの有機絶縁層とを含むレーザで損傷された不動態化コーティングと比較して、依然としてイオン種が電極へ移動するためのより長い経路を提供する。

【0088】

これらの実施形態では、無機絶縁層のそれぞれは、非晶質 HfO_2 を含み、45nmの厚さを有することができ、有機絶縁層のそれぞれは、パリレンCを含み、1.5μm以下の厚み、例えば1.2μmまたは1.0μmの厚さを有することができる。

30

【0089】

いくつかの実施形態では、1つまたは複数の無機絶縁層は、有機絶縁層の接着を促進するように形成または処理された層である。

【0090】

1つまたは複数の無機絶縁層は、特に、上述した金属酸化物のような無機材料の混合物で形成された層、および/または層の厚さ方向に組成勾配で形成された層であってもよい。混合物および/または勾配は、下部有機絶縁層および/または上部有機絶縁層への接着を最適化するように選択することができる。

40

【0091】

あるいは、1つまたは複数の無機絶縁層は、化学蒸着によってシラン（例えば、A-174）で処理された層であってもよいし、150未満の温度、特に、120以下または110以下の溶液で処理された層であってもよい。パリレンCは、処理されていない HfO_2 層と比較してそのように処理された HfO_2 絶縁層に対してより良好な接着性を有することが見出されている。

【0092】

いくつかの実施形態では、1つまたは複数の有機絶縁層は、（例えば、 O_2 プラズマへの曝露による）無機層への接着を促進するように処理された層であってもよい。

【0093】

50

一実施形態では、不動態化コーティングは、無電解金属層をさらに含む。無電解金属層は、基礎となる有機絶縁層上のノズルを切断するために使用するレーザビームの影響を緩和するエネルギー散逸層として、積層体上および/または積層体内に設けることができる。また、コーティングが(ファラデーバッファ液として)作用して、液滴堆積ヘッドが作動したときに、チャンバ内の電場を低下させるように提供してもよい。

【0094】

無電解金属層は、金属堆積を形成するために(例えば、物理蒸着プロセス)、電流を必要としない無電解メッキまたは他の適切な方法によって(150以下)温度で)堆積させることができる。

【0095】

無電解金属層は、特に、無電解ニッケル、銀、銅、金(単独でまたは組み合わせて)またはニクロムを含み、最大で5.0μmまでの厚さ、例えば2.0μm、1.0μm、0.5μmまたはそれ以下の厚さを有することができる。

【0096】

そのような実施形態の1つでは、無電解ニッケル層が積層体上に設けられ、無電解金属層が無電解ニッケル層上に設けられる。

【0097】

不動態化コーティングの全体の厚さは、特に、0.2μm~10μmとの間であることができる。例えば、0.2μm~5.0μmである。

【0098】

積層体が2つのHfO₂層と2つのパリレンC層の積層体を含む一実施形態では、不動態化コーティングの全体の厚さは2.5μm未満であり得る。これは、液滴堆積ヘッドにおける先行技術の不動態化コーティングとよく比較され、液滴堆積装置内の空間のより良い利用を可能にする。

【0099】

液滴堆積ヘッドは、インクジェットプリントヘッド、特にドロップオンデマンドインクジェットプリントヘッドであってもよい。

【0100】

第2の態様では、本開示は、液滴吐出ノズルおよび流体のリザーバに接続された流体チャンバと、その上に電極を有する流体チャンバ壁によって少なくとも部分的に形成される圧電アクチュエータ素子であって、チャンバ内に圧力を生成してチャンバからノズルを通って流体の小滴を吐出するために駆動電圧に応答して変位可能である圧電アクチュエータ素子とを有する、液滴堆積ヘッドを製造する方法であって、150以下の温度で第1の堆積技術を使用して電極上または電極の上に500nm以下の厚さの無機絶縁層を堆積させることによって前述の電極上に不動態化コーティングを形成することと、前述の第1の堆積技術とは異なる技術である150以下の温度で、第2の堆積技術を用いて前述の無機絶縁層の上に3μm未満の厚さの有機絶縁層を堆積させることとを含む、方法を提供する。

【0101】

一実施形態では、本方法は、150未満の温度、特に120以下または110以下の温度で原子層堆積(ALD)を使用して無機絶縁層を堆積させることを含む。

【0102】

この実施形態では、本方法は、150未満の温度、特に120以下または110以下の温度でプラズマ強化化学蒸着(PECVD)を使用して有機絶縁層を堆積させることを含むことができる。

【0103】

しかしながら、代わりに、これらの温度で他の適切な技術によって有機絶縁層を堆積させることを含んでいてもよい。

【0104】

一実施形態では、本方法は、無機絶縁層として窒化ケイ素を20nm~500nmの間

10

20

30

40

50

の厚さ、例えば 50 nm、100 nm、200 nm、300 nm または 400 nm の厚さで堆積させることを含む。

【0105】

別の実施形態では、本方法は、100 nm 未満の厚さ、例えば 80 nm、70 nm、60 nm、50 nm、45 nm またはそれ以下の厚さに無機絶縁層として非晶質金属酸化物を堆積させることを含む。この実施形態において、非晶質金属酸化物は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 Ta_2O_5 および HfO_2 からなる群から選択してもよい。

【0106】

本方法は、特に、 SiO_2 と比較して（同じ周波数で）高い比誘電率を有する金属酸化物を堆積させることができる。金属酸化物はまた、酸化アルミニウムに比べてより広い pH 耐性を示すことができる。

【0107】

したがって、一実施形態では、本方法は、非晶質 HfO_2 を含む無機絶縁層を 45 nm ~ 100 nm の間の厚さに堆積させることを含む。

【0108】

本方法は、選択された技術によって均一分布の共形性が高い層である有機絶縁層を形成するのに適した任意の有機材料を用いることができる。特に、パリレン、例えばパリレン N、C または D のような有機ポリマーを使用することができる。

【0109】

一実施形態では、本方法は、パリレン C を含む有機絶縁層を最大 2.5 μm の厚さ、例えば 50 nm ~ 2.5 μm 、特に 2.0 μm 、1.5 μm 、1.2 μm 、または 1.0 μm の厚さに堆積することを含む。

【0110】

いくつかの実施形態では、本方法は、無機絶縁層を電極上に直接堆積することを含む。他の実施形態では、本方法は、無機絶縁層を堆積させる前に、電極上にバッファ層またはシード層を堆積させることを含む。

【0111】

本方法は、特に、150 未満の温度、例えば 120 以下または 110 以下の温度で原子層堆積 (ALD) を用いて無機絶縁材料のバッファ層またはシード層を堆積させることを含むことができる。

【0112】

本方法は、上記の非晶質金属酸化物のいずれかをバッファ層またはシード層として、5 nm ~ 20 nm の厚さ、例えば 10 nm の厚さに堆積することができる。一実施形態では、本方法は、非晶質 Al_2O_3 を含むバッファ層またはシード層を 10 nm の厚さに堆積することを含む。

【0113】

金属電極は、特に厚さ 1.0 μm ~ 5.0 μm 、例えば 4.5 μm または 3.0 μm の銅、ニッケル、銀、金またはニクロムの層を含むことができる。

【0114】

一実施形態では、本方法は、2つ以上の無機絶縁層、および任意選択で 2つ以上の有機絶縁層を堆積させることを含む。

【0115】

なお、本方法は、各無機層を 500 nm 以下の厚さおよび各有機絶縁層を 3 μm 未満の厚さに堆積する。

【0116】

なお、本方法は、無機絶縁層のそれぞれを、150 未満の温度で原子層堆積 (ALD) によって堆積させてもよく、各有機絶縁層を、150 未満の温度でプラズマ強化化学蒸着法 (PECVD) または様々な適切な技術の 1つを用いて堆積させてもよい。

【0117】

10

20

30

40

50

さらに、本方法は、無機絶縁層と有機絶縁層とが交互になるように絶縁層を堆積することを含む。すなわち、少なくとも1つの有機絶縁層が2つの無機絶縁層の間に配置され、2つの無機絶縁層と接触するようになる。

【0118】

本方法は、特に、2つ、3つ、4つまたは5つの無機絶縁層および2つ、3つ、4つまたは5つの有機絶縁層を堆積させることを含むことができる。

【0119】

このような実施形態の1つでは、本方法は、上部絶縁層として無機絶縁層を堆積させることを含む。このような別の実施形態では、本方法は、上部絶縁層として有機絶縁層を堆積させることを含む。

10

【0120】

本方法は、同一または異なる無機材料を含む無機絶縁層を堆積させることを含むことができる、および同一または異なる有機材料を含む有機絶縁層を堆積させることを含むことができる。

【0121】

本方法は、同一または異なる厚さの無機絶縁層および/または同一または異なる厚さの有機絶縁層を堆積させることができる。

【0122】

これらの実施形態では、本方法は、無機絶縁層のそれを非晶質 HfO_2 の層として45nmの厚さに堆積することと、有機絶縁層のそれをパリレンCの層として1.0 μm または1.2 μm の厚さに堆積させることを含むことができる。

20

【0123】

いくつかの実施形態では、本方法は、上述の無機酸化物のような無機材料の混合物を形成する、および/または層の厚さ方向に組成が勾配勾配を有する、1つまたは複数の無機絶縁層を形成することをさらに含む。混合物および/または勾配は、下部有機絶縁層および/または上部有機絶縁層への接着を最適化するように選択することができる。

【0124】

他の実施形態では、本方法は、有機絶縁層の接着を促進するように有機絶縁層を形成する前に、1つまたは複数の(例えばすべての)無機絶縁層を処理することをさらに含む。

【0125】

これらの実施形態では、本方法は、化学蒸着によってシラン(例えば、A-174)で、または150未満の温度、特に120以下または110以下の溶液から、1つまたは複数の無機絶縁層を処理することを含むことができる。

30

【0126】

いくつかの実施形態では、本方法は、無機絶縁層の接着を促進するために有機絶縁層を形成する前に、1つまたは複数の有機絶縁層(例えば、全て)を処理することをさらに含む。本方法は、例えば、150未満の温度、特に120以下または110以下の温度で O_2 プラズマで1つまたは複数の有機絶縁層を処理することを含むことができる。

【0127】

いくつかの実施形態では、本方法は、150未満の温度、特に120以下または110以下の温度で金属堆積物を形成するために、電流を必要としない無電解めっきまたは他の方法によって金属層を堆積させることをさらに含む。

40

【0128】

本方法は、上部絶縁層上に、または無機絶縁層と有機絶縁層との間に、最大5.0 μm までの厚さ、例えば、2.0 μm 、1.0 μm 、0.5 μm またはそれ以下の厚のニッケル、銀、銅、金(単独または組み合わせ)、またはニッケルクロム層を堆積させてもよい。例えば、本方法は、無電解金属層を無機絶縁層上に堆積させる。

【0129】

本方法は、特に、上部絶縁層上に無電解ニッケル層を堆積させることと、無電解ニッケル層上に無電解金層を堆積させることとを含むことができる。また、無機絶縁層(または

50

有機絶縁層)上に無電解金属層を堆積させることと、無電解金属層上に有機絶縁層(または無機絶縁層)を堆積させることとを含むことができる。

【0130】

本方法は、インクジェットプリントヘッド、特にドロップオンデマンドインクジェットプリントヘッドを提供することができる。

【0131】

第3の態様では、本開示は、第1の態様による液滴堆積ヘッドを含む、液滴堆積装置を提供する。

【0132】

第4の態様では、本開示は、第2の態様による液滴堆積ヘッドを作製することを含む、液滴堆積装置の製造方法を提供する。

10

【0133】

第5の態様では、本開示は、液滴吐出ノズルおよび流体のリザーバに接続された流体チャンバと、その上に電極を有する流体チャンバ壁によって少なくとも部分的に形成される圧電アクチュエータ素子であって、チャンバ内に圧力を生成してチャンバからノズルを通って流体の小滴を吐出するために電圧に応答して変位可能であり、その不動態化コーティングは電極に最も近いまたは電極に接触する無機絶縁層を提供する積層体を含み、無機絶縁層を覆う有機絶縁層を有し、層は層の間の界面における整列した欠陥を実質的に含まず、無機絶縁層は500nm以下の厚さを有し、有機絶縁層は3μm未満の厚さを有する、圧電アクチュエータ素子と、を有する、液滴堆積ヘッドにおける使用を提供する。

20

【0134】

第6の態様では、本開示は、流体チャンバ壁上に不動態化コーティングを堆積させることによってバルク圧電セラミック液滴堆積ヘッドの流体チャンバ壁を不動態化する方法であって、150以下の温度で第1の堆積技術を使用して流体チャンバ壁上に100nm未満の厚さの無機絶縁層を堆積することと、第1の堆積技術とは異なる技術である、150以下の温度で第2の堆積技術を用いて無機絶縁層上に3μm未満の厚さの有機絶縁層を堆積することとを含む、方法を提供する。

【0135】

本開示の第3、第4、第5および第6の態様の実施形態は、第1および第2の態様に関して記載されたものから明らかになるであろう。

30

【0136】

実施形態は、実施例および添付の図面を参照してある程度詳細に記載する。

【図面の簡単な説明】

【0137】

【図1】図1は、一実施形態による液滴堆積ヘッドに不動態化コーティングによって適合させることができる液滴堆積ヘッドを示す。

【図2】図2は、図1に示す液滴堆積ヘッドにおける周期的な射出を示す。

【図3】図3(a)および(b)および図4は、別の実施形態による液滴堆積ヘッドに不動態化コーティングによって適合され得る別の液滴堆積ヘッドを示す。

【図4】同上。

40

【図5】図5(a)～c)は、本開示のいくつかの実施形態による不動態化コーティングを示す。

【図6】図6(a)～c)は、本開示のいくつかの他の実施形態による不動態化コーティングを示す。

【図7】図7(a)～c)は、本開示のさらなる実施形態による不動態化コーティングを示す。

【図8】図8a)およびb)は、ニッケル電極上の異なる厚さの単一のHfO₂層の電流-電圧応答をプロットしたグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0138】

50

ここで図1～図4を参照すると、上に詳述した2つの液滴堆積ヘッドは、流体と接触する電極層を備え、図5～図8に関連して以下に説明する不動態化コーティングを塗布することにより、本開示による液滴堆積ヘッドに、適合してもよい。

【0139】

図5は、本開示の3つの実施形態による液滴堆積ヘッドにおいて、全体が10で示されたいくつかの圧電アクチュエータ素子の一部を示す概略図である。

【0140】

圧電アクチュエータ素子は、チタン酸ジルコン酸鉛または他の適切な圧電材料を含む圧電セラミック本体11と接触するニッケル電極12を含む。

【0141】

圧電アクチュエータ素子は、それぞれ13で示す不動態化コーティングを備え、不動態化コーティングは、非晶質HfO₂の絶縁層14とパリレンCの絶縁層15の積層体である。

【0142】

各積層体の絶縁層は、下部絶縁層が電極12と接触するHfO₂層14であり、上部絶縁層がインクに曝露されるHfO₂層14であるように交互に配置される。

【0143】

交互の絶縁層の数は、インクの浸透からの最適保護と利用可能な空間の最適利用との間のバランスに依存して変化する。

【0144】

図5a)は、2つのHfO₂層14と1つのパリレン層15の積層体を示し、図5b)は4つのHfO₂層14と3つのパリレン層15の積層体を示し、図5c)は5つのHfO₂層14と4つのパリレン層15の積層体を示す。

【0145】

これらの積層体のいずれにおいても、各HfO₂層14の厚さは45nmであり、パリレン層15の厚さは1.0μm、1.2μmまたは1.5μmであってもよい。

【0146】

図6は、本発明の他の3つの実施形態によるインクジェットプリントヘッドにおける、全体的に10で示されたいくつかの圧電アクチュエータ素子の一部を示す概略図である。

【0147】

圧電アクチュエータ素子は、チタン酸ジルコン酸鉛または他の適切な圧電材料を含む圧電セラミック本体11と接触するニッケル電極12を含む。

【0148】

圧電アクチュエータ素子は、それぞれ13で示す不動態化コーティングを備え、不動態化コーティングは、非晶質HfO₂の絶縁層14とパリレンCの絶縁層15の積層体である。

【0149】

各積層体の絶縁層は、下部絶縁層が電極12と接触するHfO₂層14であり、上部絶縁層がインクなどの流体に曝露されるパリレン層15であるように交互に配置される。

【0150】

交互の絶縁層の数は、インクの浸透からの最適保護と利用可能な空間の最適利用との間のバランスに依存して変化する。

【0151】

図6a)は1つのHfO₂層14と1つのパリレン層15の積層体を示し、図6b)は2つのHfO₂層14と2つのパリレン層15の積層体を示し、図6c)は4つのHfO₂層14と4つのパリレン層15の積層体を示す。

【0152】

これらの積層体のいずれにおいても、各HfO₂層14の厚さは45nmであり、パリレン層15の厚さは1.0μm、1.2μmまたは1.5μmであってもよい。

【0153】

10

20

30

40

50

図 7 a) は、本開示の別の実施形態による液滴堆積ヘッドにおける圧電アクチュエータ素子の一部を示す。この実施形態では、不動態化コーティングは、図 6 に示すものと同様の積層体を含む。しかしながら、HfO₂層 14 の数は 3 つであり、パリレン層 15 の数は 3 つである。

【 0 1 5 4 】

この部分では、上部パリレン層 15 は、基礎となる HfO₂ 層 14 をインクに曝露するレーザ損傷を示す。しかし、積層体は、イオン種の電極 12 への移動のための延長された経路を提供する。

【 0 1 5 5 】

図 7 b) は、本開示の別の実施形態による液滴堆積ヘッドにおける圧電アクチュエータ素子の一部を示す。この実施形態では、積層体は図 6 b) に示すものと同様であるが、上部パリレン層 15 の下に無電解ニッケル層 16 を含む。無電解ニッケル層 16 は、液滴堆積ヘッドの製造におけるノズルプレート内のノズルのレーザ切断の間にレーザアブレーションから、基礎となるパリレン層を保護するための光バリアとして機能する。

10

【 0 1 5 6 】

図 7 c) は、本開示のさらに別の実施形態による液滴堆積ヘッドにおける圧電アクチュエータ素子の一部を示す。この実施形態では、積層体は、図 5 b) に示すものと同様であるが、上部 HfO₂ 層 14 上に無電解ニッケル層 17 を含む。無電解ニッケル層 17 は、積層体が、プリントヘッドが操作されたときに発生する電界に対して流体チャンバを遮蔽するファラデーバッファとして機能することを提供する。

20

【 0 1 5 7 】

実施例 1

2 つの HfO₂ 層と 2 つのパリレン C 層の積層体 (図 5 b に類似) を、チタン酸ジルコニ酸鉛基板上の無電解めっきによって堆積したニッケル電極上に調製した。

【 0 1 5 8 】

基板を、ヘリウム - 酸素混合物 (He 50 sccm; O₂ 150 sccm) のプラズマアッシング (Metroline M4L Plasma Asher; PVA Tech America) により 400 W および 500 mTorr で 2 分間発生させた酸素プラズマで前処理した。

30

【 0 1 5 9 】

基板 (110 に加熱) を、テトラキス (エチルメチル) アミノハフニウム (TDMAT、0.15、10 秒) および水 (0.06, 20 秒) に交互曝露するサイクル (362) により、熱原子配置システム (ALD-150LE, Kurt J. Lesker Company) を用いてニッケル電極上に 45 nm の厚さの HfO₂ 層を形成した。

【 0 1 6 0 】

HfO₂ 層上にシラン被覆 (A-174) を 110 、チャンバ圧力 0.8 Torr 、曝露時間 5 分の化学蒸着システム (YES 1224P, Yield Engineering Systems Inc.) を用いて塗布した。

【 0 1 6 1 】

約 1.2 μm の厚さのパリレンポリマー層を、プラズマ強化化学蒸着システム (SCS Labcoater (登録商標) 2, Specialty Coating Systems Inc.) を用いて、チャンバ圧力 25 mTorr で、基板を 690 でパリレン C を気化させて得られたパリレン蒸気に曝露すること (室温で) により、被覆 HfO₂ 層上に形成した。

40

【 0 1 6 2 】

厚さ 45 nm の第 2 の HfO₂ 層を、第 1 の HfO₂ 層と同じ原子層堆積システムおよびプロセス条件を用いてパリレン層上に形成した。この HfO₂ 層に対するシランコーティングプロセスを繰り返した後、約 1.2 μm の厚さの第 2 のパリレンポリマー層が、第 1 のパリレンポリマー層と同じプラズマ強化化学蒸着システムおよびプロセス条件を用いて、第 2 の HfO₂ 層上に形成された。

50

【0163】

基板とグラファイト対極を含む電気化学セルに結合されたインピーダンス測定システム (Keithley Picammeter 6487) を用いて、基板上に電流電圧試験 (IVT) を行った。グラファイト対極において、積層体の部分を直径 10 mm の O リングを介して MIMIC インク (定格 70 v/v % の水、水混合可能な共溶媒および 1 g/L の電解質を含む水性モデル流体) にさらす。

【0164】

積層体の漏れ電流は、0 ~ 60 V の範囲の印加電圧で 2×10^{-9} A 未満であると判定された。すなわち、既存の不動態化コーティングよりも少なくとも 1 枝小さい。

【0165】

積層体のインピーダンスは、低周波 (例えば、 10^{-1} Hz ~ 10^4 Hz) での電気インピーダンス分光法 (EIS、Voltalab (RTM) PGZ402; 作用電極、グラファイト対極および Ag/AgCl 基準電極を含むセル) により、これらの従来技術の不動態化コーティングよりも少なくとも 1 枝高いものであるように決定された。さらに、インピーダンスは、電流 - 電圧試験の前後で同じであった。

【0166】

実施例 2

同じ原子層堆積システムを用いて 110 で原子層堆積によって類似のニッケル電極 - チタン酸ジルコン酸鉛基板上に異なる厚さ (22 nm および 45 nm) で形成された単一の HfO₂ 層の破壊電圧を、前述の電気化学セル (3 つの O リング) により調べた。

【0167】

図 8 に見られるように、22 nm の HfO₂ 層の IVT グラフ (a) は、漏れ電流密度および破壊電圧が、曝露の各位置で異なり、1.36 MV/cm と低いことを示している。これと短絡により I - V を 50 % より大きく測定できないことは、層が均一でないことを示唆している。

【0168】

45 nm の HfO₂ 層の IVT グラフ (b) は、漏れ電流密度が曝露の各位置で同じであり、4.89 MV/cm と高いことを示している。45 nm の HfO₂ 層は均一であり、インク浸透に対するバリア層を形成するためのより適切な電気的特性を有する。

【0169】

本開示は、チャンバ壁および / または電極のための改善された不動態化コーティングを有する液滴堆積ヘッドを提供する。

【0170】

多層不動態化コーティングは、イオン種の電解支援浸透に対して高い耐性を有し、従来技術の液滴堆積ヘッドで使用する不動態化コーティングと比較してより薄い厚さを有する。

【0171】

多層不動態化コーティングは、電極上の良好な接着性および、液滴堆積ヘッドが操作されたときに圧電セラミック本体の歪みによって誘発する機械的応力に対して十分に頑強な、その層間の接着性を示すことができる。

【0172】

液滴堆積ヘッドは、現在使用されているものよりも多種多様な流体と共に使用することができる。液体は、より広い pH 範囲 (3 ~ 10) で見られ、現在使用されているものより高いイオン伝導度 (2 枝の大きさ) を有してもよい。

【0173】

本開示は、特に、従来技術のインクジェットプリントヘッドと比較して増大した動作寿命を有するインクジェットプリントヘッドを提供する。

【0174】

実施形態は、欧州特許第 03614136 号明細書 (B1) および欧州特許第 1885561 (B1) 号明細書に関連して記載されているが、ここでは説明しない他の実施形態

10

20

30

40

50

も可能である。液滴堆積ヘッドは、例えば、本明細書で詳細に説明したものとは異なる構成を有してもよく、不動態化コーティングは、ここで詳細に説明した以外の無機材料および/または有機材料を含んでもよい。

【0175】

他に示されない限り、特定の範囲の値（例えば、層の厚さ）への言及は、上述の開始値および終了値を含む。

【0176】

さらに、現在請求されている発明の限界を指摘するのは添付の請求項であることに留意されたい。圧電アクチュエータ素子および流体チャンバを有する液滴堆積ヘッドに対する添付の特許請求の範囲における参照は、複数のこののような素子およびチャンバへの参照を含む。さらに、電極をその上に有する流体チャンバ壁への言及は、各々がその上に電極を有する2つの流体チャンバ壁を参照することを含む。

10

【図1】

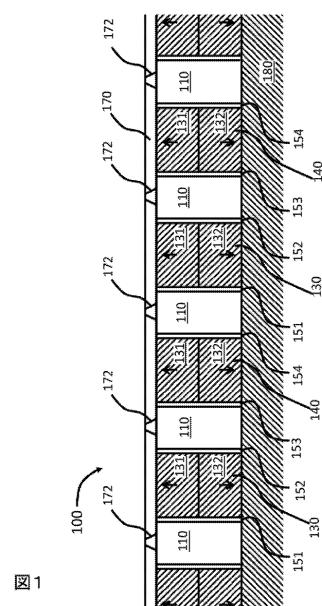
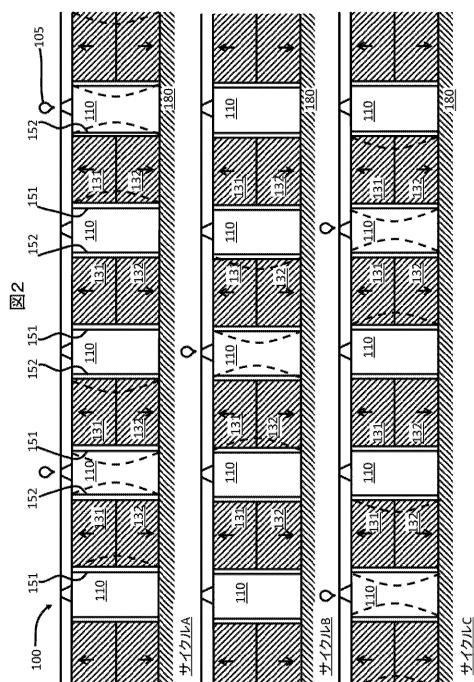
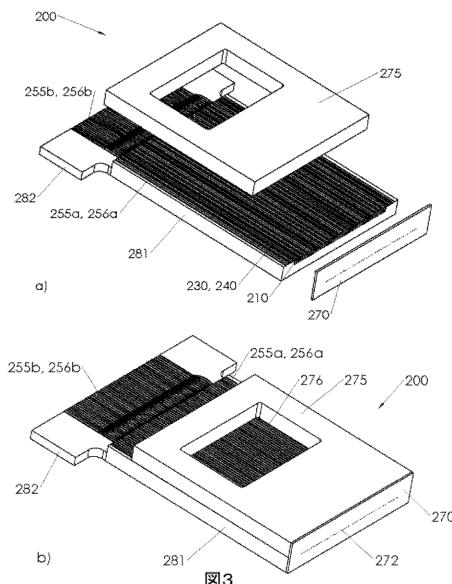


図1

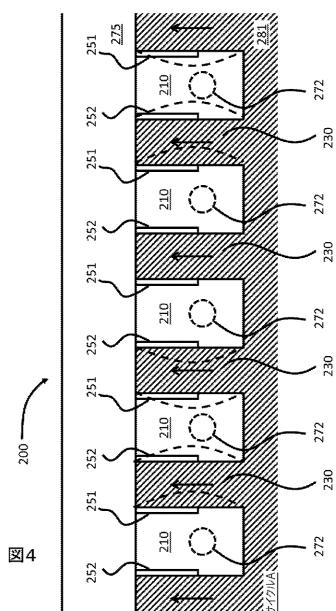
【図2】



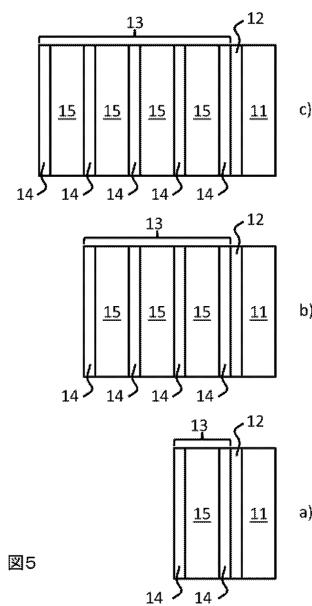
【図3】



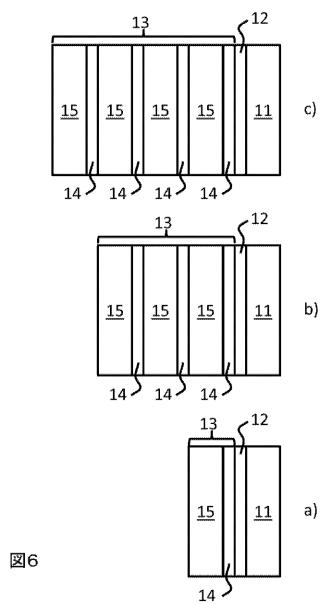
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

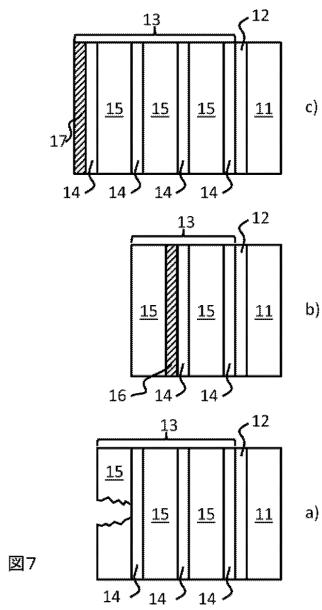


図7

【図8】

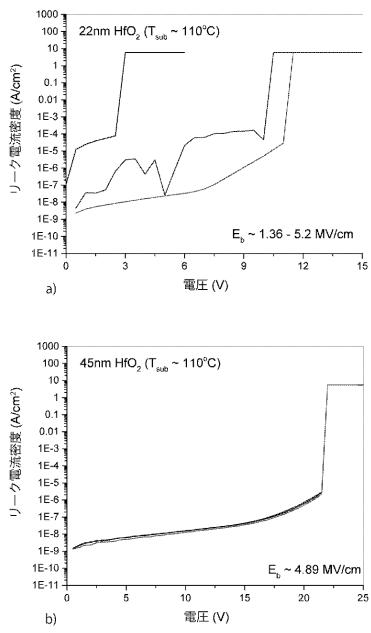


図8

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 01 L 41/083 (2006.01)	H 01 L 41/29
H 01 L 41/313 (2013.01)	H 01 L 41/083
H 01 L 41/187 (2006.01)	H 01 L 41/313
H 01 L 41/193 (2006.01)	H 01 L 41/187
	H 01 L 41/193

- (74)代理人 100143823
弁理士 市川 英彦
- (74)代理人 100151448
弁理士 青木 孝博
- (74)代理人 100183519
弁理士 櫻田 芳恵
- (74)代理人 100196483
弁理士 川崎 洋祐
- (74)代理人 100203035
弁理士 五味渕 琢也
- (74)代理人 100185959
弁理士 今藤 敏和
- (74)代理人 100160749
弁理士 飯野 陽一
- (74)代理人 100160255
弁理士 市川 祐輔
- (74)代理人 100202267
弁理士 森山 正浩
- (74)代理人 100146318
弁理士 岩瀬 吉和
- (74)代理人 100127812
弁理士 城山 康文
- (72)発明者 コ, ソン - ウォン
イギリス国、シービー4 0エックスアール、ケンブリッジ、サイエンス・パーク・316、ザール・テクノロジー・リミテッド内
- (72)発明者 マルディロヴィッチ, ピーター
イギリス国、シービー4 0エックスアール、ケンブリッジ、サイエンス・パーク・316、ザール・テクノロジー・リミテッド内
- (72)発明者 ティタム, ジョン・フィリップ
イギリス国、シービー4 0エックスアール、ケンブリッジ、サイエンス・パーク・316、ザール・テクノロジー・リミテッド内
- (72)発明者 カザク, アレキサンドル
イギリス国、シービー4 0エックスアール、ケンブリッジ、サイエンス・パーク・316、ザール・テクノロジー・リミテッド内

審査官 神谷 健一

- (56)参考文献 特開2002-160364 (JP, A)
特開2010-214895 (JP, A)
特開2004-122684 (JP, A)
特開2013-193447 (JP, A)

特開平06-238897 (JP, A)
特開平07-101057 (JP, A)
特開2008-201026 (JP, A)
特表2009-527118 (JP, A)
特表2009-527104 (JP, A)
特開2012-192629 (JP, A)
特開2001-063043 (JP, A)
特開2015-047832 (JP, A)
米国特許第06254819 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 41 J 2 / 015 - 2 / 16
B 41 J 2 / 205