

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-73284  
(P2011-73284A)

(43) 公開日 平成23年4月14日(2011.4.14)

(51) Int.Cl.

B 41 J 2/135 (2006.01)

F 1

B 41 J 3/04

テーマコード(参考)

103 N

2 C 05 7

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号

特願2009-227221 (P2009-227221)

(22) 出願日

平成21年9月30日 (2009. 9. 30)

(71) 出願人 306037311

富士フィルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100083116

弁理士 松浦 憲三

(72) 発明者 内山 浩幹

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地

富士フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2C057 AF93 AP13 AP60

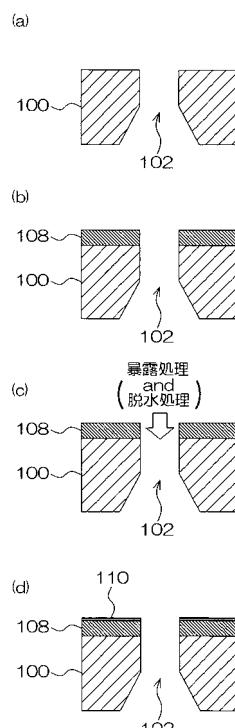
(54) 【発明の名称】有機膜の形成方法、有機膜、ノズルプレート、およびインクジェット記録装置

## (57) 【要約】

【課題】基材と形成される膜との密着性と、形成される膜の膜質との両方を強化することにより、化学的耐久性と機械的耐久性の両方が向上した有機膜の形成方法を提供することを目的とする。

【解決手段】基材100の表面にプラズマ処理を行うプラズマ処理工序と、プラズマ処理した基材100の表面を、少なくとも水を含む雰囲気下に暴露する暴露処理工序と、を含む前処理工序と、基材100の表面上にシランカップリング剤により有機膜110を形成する有機膜形成工程と、有機膜110が形成された基材100を、少なくとも水蒸気を含む雰囲気下で保持する水蒸気導入工程と、水蒸気導入工程の雰囲気下より、水蒸気の存在量が少ない雰囲気下で保持する脱水処理工序と、を含む後処理工序と、を有することを特徴とする有機膜の形成方法である。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材の表面にプラズマ処理を行うプラズマ処理工程と、前記プラズマ処理した前記基材の表面を、少なくとも水を含む雰囲気下に暴露する暴露処理工程と、を含む前処理工程と、

前記基材の表面上にシランカップリング剤により有機膜を形成する有機膜形成工程と、前記有機膜が形成された前記基材を、少なくとも水蒸気を含む雰囲気下で保持する水蒸気導入工程と、前記水蒸気導入工程の雰囲気下より、水蒸気の存在量が少ない雰囲気下で保持する脱水処理工程と、を含む後処理工程と、を有することを特徴とする有機膜の形成方法。

10

## 【請求項 2】

前記前処理工程は、前記暴露工程の次に、前記基材の表面を脱水処理する前脱水処理工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の有機膜の形成方法。

## 【請求項 3】

前記有機膜は少なくともフッ素原子を含み、撥液性を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の有機膜の形成方法。

## 【請求項 4】

前記基材表面に少なくとも Si 原子を有することを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか 1 項に記載の有機膜の形成方法。

20

## 【請求項 5】

前記プラズマ処理工程は、少なくとも、O<sub>2</sub>、希ガス、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> のいずれか、または、2 以上を含んだ混合ガスを含む反応ガスを使用することを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか 1 項に記載の有機膜の形成方法。

## 【請求項 6】

前記前脱水処理工程は、少なくとも希ガス、または、N<sub>2</sub> を含むガスでバージ処理を行うことを特徴とする請求項 2 から 5 いずれか 1 項に記載の有機膜の形成方法。

## 【請求項 7】

前記前脱水処理工程は、40 以上に加熱された雰囲気下に暴露することを特徴とする請求項 2 から 6 いずれか 1 項に記載の有機膜の形成方法。

30

## 【請求項 8】

前記水蒸気導入工程は、温度 30 以上、湿度 50 % 以上の雰囲気下で行われ、前記脱水処理工程は、温度 40 以上、湿度 20 % 以下の雰囲気下で行われることを特徴とする請求項 1 から 7 いずれか 1 項に記載の有機膜の形成方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 から 8 いずれか 1 項に記載の有機膜の形成方法により形成された有機膜。

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載の有機膜を備えたことを特徴とするノズルプレート。

## 【請求項 11】

請求項 10 に記載のノズルプレートを備えたインクジェットヘッドと、前記ノズルプレートのノズル面を清掃するクリーナーと、前記ノズル面の清掃に用いられるメンテナンス液を備えることを特徴とするインクジェット記録装置。

40

## 【請求項 12】

前記メンテナンス液は、SP 値が 30.0 以下の溶剤を、前記メンテナンス液の全溶剤の 50 質量 % 以上含むことを特徴とする請求項 11 に記載のインクジェット記録装置。

## 【請求項 13】

前記クリーナーは、シート状のインク吸収体を有し、

前記メンテナンス液の付着した前記ノズル面を、前記インク吸収体で接触させることにより清掃することを特徴とする請求項 11 または 12 に記載のインクジェット記録装置。

## 【請求項 14】

前記クリーナーは、ゴム製のブレードを有し、

50

前記メンテナンス液の付着した前記ノズル面を、前記ブレードで接触させることにより清掃することを特徴とする請求項11または12に記載のインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機膜の形成方法、有機膜、ノズルプレート、およびインクジェット記録装置に係り、特に、シランカップリング剤を用いた有機膜を形成する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

インクジェットのノズルプレートは、吐出面側に撥液膜を有しており、吐出精度を向上させる効果がある。また、インクジェットヘッドは、連続記録作業によるインクのノズル付近への付着、堆積、目詰まりを解消するためのメンテナンス作業があり、上述の撥液膜は、メンテナンス性を改善する効果もある。

【0003】

近年では、単位面積当たりのノズル数を増加させ、より高精度の描画を可能としたインクジェットヘッドの開発が行われている。一例として、微細加工がしやすいSi製ノズルプレートを挙げることができ、Si部材上に容易に形成しやすく、密着性の高いシランカップリング剤による撥液膜を挙げることができる。シランカップリング剤による撥液膜は、Si以外の部材への成膜も可能であり、従来からインクジェット分野で幅広く適用されていた。

【0004】

撥液性を有する膜を備えたインクジェットヘッドとして、例えば、下記の特許文献1では、液体を吐出する吐出口がある面に撥液膜を備えた液滴吐出プレートの製造方法に係り、Si酸化膜を備えたSi基板表面を化学反応で除去し活性化処理した後、物理的破壊で除去し、活性化処理を行い、Si酸化膜の上に撥液膜を設けることで、ノズルプレートを製造する方法が記載されている。また、下記の特許文献2には、インクジェット記録装置について、長期にわたってフェイス面に汚れが付着することなく、かつ、フェイス面の傷およびブレードの劣化を抑制し、良好なオリフィスを維持するため、フェイス面に超撥水性を有する材料コーティングをし、さらに、撥水膜成膜後に150℃でベーク処理することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-29068号公報

【特許文献1】特開2001-105597号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、インクジェットヘッドに搭載される撥液膜は、インク、洗浄液などに対する化学的耐久性と、メンテナンス（ブレードワイプや布を用いたウェブワイプなど）による機械的耐久性が必要とされている。シランカップリング剤による撥液膜は、基材とSi-O結合（シロキサン結合）を介して結合しており、アルカリ性溶液中では、加水分解しやすく、アルカリ性溶液に接触すると、基材から消失しやすい。そのため、水溶性インクや水を含む洗浄液に対する耐久性が乏しかった。さらに、基材上の反応サイト（水酸基）が少ないので、必然的に撥液膜の密着性が低くなるので、機械的耐久性も低かった。

【0007】

特許文献1および2に記載されているインクジェットヘッドにおいても同様に、化学的耐久性と機械的耐久性の両方を満足できる撥液膜は得られていなかった。

【0008】

10

20

30

40

50

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、基材と形成される膜の密着性と、形成される膜の膜質の両方を強化することにより、化学的耐久性と機械的耐久性の両方が向上した有機膜の形成方法、有機膜、ノズルプレート、およびインクジェット記録装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の請求項1は、前記目的を達成するために、基材の表面にプラズマ処理を行うプラズマ処理工程と、前記プラズマ処理した前記基材の表面を、少なくとも水を含む雰囲気下に暴露する暴露処理工程と、を含む前処理工程と、前記基材の表面上にシランカップリング剤により有機膜を形成する有機膜形成工程と、前記有機膜が形成された前記基材を、少なくとも水蒸気を含む雰囲気下で保持する水蒸気導入工程と、前記水蒸気導入工程の雰囲気下より、水蒸気の存在量が少ない雰囲気下で保持する脱水処理工程と、を含む後処理工程と、を有することを特徴とする有機膜の形成方法を提供する。

10

【0010】

請求項1によれば、前処理工程において、プラズマ処理、および水を有する雰囲気下に暴露することで、基材表面に、反応サイト(水酸基)を高密度に形成することができる。そして、この基材表面にシランカップリング剤を用いて有機膜を形成することで、基材には反応サイトが高密度に形成されているため、有機膜を高密度に被覆することができる。また、有機膜形成後は、まず、水蒸気導入工程において、水蒸気を含む雰囲気下で保持することにより、有機膜中のシランカップリング剤の加水分解されていない反応性官能基(-OME基など)を加水分解し、-OH基とすることができると考えられる。そして、次に、水蒸気導入工程の雰囲気下よりも、水蒸気の存在量が少ない雰囲気下で脱水処理工程を行うことにより、水素結合により-OH基同士が結合していた箇所、および、水蒸気導入工程により形成された-OH基同士を脱水縮合によりシロキサン結合させることができると考えられるので、強固なシロキサンネットワークを有する有機膜を形成することができる。

20

【0011】

このように、前処理工程および後処理工程を行うことにより、基材と有機膜の密着性を向上させ、高密度な膜を形成することができるので、機械的耐久性と化学的耐久性を両立した有機膜を形成することができる。

30

【0012】

請求項2は請求項1において、前記前処理工程は、前記暴露処理工程の次に、前記基材の表面を脱水処理する前脱水処理工程を含むことを特徴とする。

【0013】

請求項2によれば、暴露処理工程の次に脱水処理を行うことで、暴露処理工程により基材表面に残存する余分な水分を除去することができる。基材表面に水分が残存すると、シランカップリング剤と基材がシロキサン結合をしにくくなり、極めて不安定で結合力の弱い結合(水素結合)をする場合がある。したがって、脱水処理工程を行うことで、シランカップリング剤と基材とをシロキサン結合させることができ、耐久性の高い有機膜を形成することができる。

40

【0014】

請求項3は請求項1または2において、前記有機膜は少なくともフッ素原子を含み、撥液性を有することを特徴とする。

【0015】

シロキサン結合はアルカリ性に対する耐久性は低いが、請求項3によれば、有機膜にフッ素を含み、撥液性を有しているので、アルカリ性に対しても高い耐久性を持たせることができ。また、該有機膜を、例えばノズルプレートに用いることで、ノズル孔周辺部への液滴の付着を防止することができるので、吐出安定性を向上させることができ。

【0016】

請求項4は請求項1から3いずれか1項において、前記基材表面に少なくともSi原子

50

を有することを特徴とする。

【0017】

請求項4によれば、基材表面に少なくともSi原子を有しているので、シランカップリング剤との密着性を向上させることができる。なお、基材表面に少なくともSi原子を有するとは、基材全体がSi原子を含む材料で形成されている場合に限らず、基材の表面部がSi原子を含む材料で形成されている場合も含むものとする。

【0018】

請求項5は請求項1から4いずれか1項において、前記プラズマ処理工程は、少なくとも、O<sub>2</sub>、希ガス、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>のいずれか、または、2以上を含んだ混合ガスを含む反応ガスを使用することを特徴とする。

10

【0019】

請求項5によれば、プラズマ処理工程において、上記記載のガスを用いることにより、基材表面に不純物が付着することを防止することができる。また、基材への影響を抑えることができる。

【0020】

請求項6は請求項2から5いずれか1項において、前記前脱水処理工程は、少なくとも希ガス、または、N<sub>2</sub>を含むガスでページ処理を行うことを特徴とする。

20

【0021】

請求項7は請求項2から6いずれか1項において、前記前脱水処理工程は、40以上に加熱された雰囲気下に暴露することを特徴とする。

【0022】

請求項6および請求項7は、前脱水処理工程の具体的な方法を記載したものであり、前脱水処理工程としては、希ガス、または、N<sub>2</sub>を含むガスでページを行う、あるいは、40以上に加熱された雰囲気下に暴露することで行うことができる。また、ガスによるページを行った後、加熱処理を行うこともできる。

【0023】

請求項8は請求項1から7いずれか1項において、前記水蒸気導入工程は、温度30以上、湿度50%以上の雰囲気下で行われ、前記脱水処理工程は、温度40以上、湿度20%以下の雰囲気下で行われることを特徴とする。

30

【0024】

請求項8は水蒸気導入工程、および脱水処理工程の湿度・温度条件を規定したものであり、上記範囲内で行なうことが好ましい。

【0025】

本発明の請求項9は、前記目的を達成するために、請求項1から8いずれか1項に記載の有機膜の形成方法により形成された有機膜を提供する。

【0026】

本発明の請求項10は、前記目的を達成するために、請求項9に記載の有機膜を備えたことを特徴とするノズルプレートを提供する。

【0027】

請求項9および請求項10は、請求項1から8に記載の有機膜の形成方法により形成された有機膜、および、有機膜を備えるノズルプレートである。請求項1から8の有機膜の形成方法により形成された有機膜は、化学的耐久性、機械的耐久性にすぐれているので、ノズルプレートとして好適に用いることができる。

40

【0028】

本発明の請求項11は、前記目的を達成するために、請求項10に記載のノズルプレートを備えたインクジェットヘッドと、前記ノズルプレートのノズル面を清掃するクリーナーと、前記ノズル面の清掃に用いられるメンテナンス液を備えることを特徴とするインクジェット記録装置を提供する。

【0029】

請求項10に記載のノズルプレートは、化学的耐久性および機械的耐久性に優れている

50

ので、ノズル面を、メンテナンス液を用いてクリーナーで清掃を行っても、劣化を抑えることができる。

【0030】

請求項12は請求項11において、前記メンテナンス液は、SP値が30.0以下の溶剤を、前記メンテナンス液の全溶剤の50質量%以上含むことを特徴とする。

【0031】

請求項12によれば、SP値が30.0以下の溶剤を50%質量%以上含むメンテナンス液を用いているので、メンテナンス性を向上させることができる。

【0032】

請求項13は請求項11または12において、前記クリーナーは、シート状のインク吸収体を有し、前記メンテナンス液の付着した前記ノズル面を、前記インク吸収体で接触させることにより清掃することを特徴とする。

【0033】

請求項14は請求項11または12において、前記クリーナーは、ゴム製のブレードを有し、前記メンテナンス液の付着した前記ノズル面を、前記ブレードで接触させることにより清掃することを特徴とする。

【0034】

請求項13および14は、クリーナーによるノズル面の清掃の方法を規定したものであり、ノズル面は、メンテナンス液の付着したシート状のインク吸収体をノズル面に接触させる、または、ゴム製のブレードを接触させることにより、ノズルプレートに付着したインク液を清掃することができる。また、ノズルプレートは、化学的耐久性、機械的耐久性に優れているので、インク吸収体およびブレードを接触することで、ノズル面の洗浄を行っても、ノズル面の劣化を抑えて、洗浄を行うことができる。

【発明の効果】

【0035】

本発明の有機膜の形成方法によれば、前処理工程により、基材の表面の反応サイト(水酸基:OH基)を高密度に形成することで基材との密着性を向上させることができ、後処理工程において、形成された有機膜の膜質を強固にできるので、機械的耐久性および化学的耐久性の向上した有機膜を形成することができる。また、形成された有機膜は、ノズルプレート、インクジェット記録装置に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明に係る有機膜形成方法の前処理工程および有機膜形成工程を説明するための工程図である。

【図2】有機膜形成工程の他の実施形態を説明するための工程図である。

【図3】有機膜形成工程のさらに他の実施形態を説明するための工程図である。

【図4】一般的なシランカップリング剤の反応を説明するための図である。

【図5】本発明に係る有機膜形成方法の後処理工程を説明する図である。

【図6】インクジェット記録装置の概略を示す全体構成図である。

【図7】図6に示すインクジェット記録装置の印字部周辺の要部平面図である。

【図8】ヘッドの構造例を示す平面透視図である。

【図9】図8中IV-IV線に沿う断面図である。

【図10】インクジェット記録装置の印字部の正面図である。

【図11】ヘッドクリーニングユニットの構成を示す側面図である。

【図12】クリーナーの平面図である。

【図13】クリーナーの正面部分断面図である。

【図14】実験結果を示すグラフ図である。

【図15】実験結果を示すグラフ図である。

【図16】実験結果を示すグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

## 【0037】

以下、添付図面に従って本発明の好ましい実施の形態について詳説する。

## 【0038】

## &lt;有機膜形成方法&gt;

図1は、有機膜形成方法を説明するための工程図である。ここでは、図1に示すように、基材100(図9のノズルプレート60に相当)の表面側(インク吐出面側)に有機膜110(図9の有機膜62に相当)を形成する場合について説明するが、本発明は、これに限定されず、インクジェットノズルプレート上に形成した撥液膜のみでなく、シランカップリング剤を用いて有機膜を形成する場合に好適に適用することができる。

10

## 【0039】

本発明に係る有機膜形成方法は、(1)基材の表面にプラズマ処理工程をプラズマ処理工程と、(2)プラズマ処理した基材の表面を、少なくとも水を含む雰囲気下に暴露する暴露処理工程と、(3)基材の表面を脱水処理する前脱水処理工程と、を含む前処理工程と、(4)基材の表面上にシランカップリング剤により有機膜を形成する有機膜形成工程と、(5)有機膜が形成された基材を、少なくとも水蒸気を含む雰囲気下で保持する水蒸気導入工程と、(6)水蒸気導入工程の雰囲気下より、水蒸気の存在量が少ない雰囲気下で保持する脱水処理工程と、を含む後処理工程と、で構成される。なお、(3)前脱水処理工程は、必要に応じて行えばよく、省略することも可能である。

20

## 【0040】

## 前処理工程

## (1) プラズマ処理工程

プラズマ処理工程は、図1(a)、(b)に示すように、基材100表面のプラズマ処理を行い、基材100表面の有機物などのコンタミネーションを除去し、さらに、未結合手(ダングリングボンド)および酸化層108の形成を行う工程である。

30

## 【0041】

基材100を構成する材料は、金属、有機材料、無機材料など、特に限定無く用いることができるが、有機膜(撥液膜)を形成する表面に少なくともSi原子を含む層が形成されていることが好ましい。Si原子を含む層が形成されていることで、シランカップリング剤との密着性を高めることができる。また、表面には、自然酸化膜、CVDなどによる酸化膜、熱酸化膜などが形成されていることが好ましい。

30

## 【0042】

プラズマ処理は、基材をプラズマ処理装置に入れて行う。プラズマ処理装置内に導入するガスは、少なくともO<sub>2</sub>、希ガス(Arなど)、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>またはCF<sub>4</sub>ガスのいずれかを含むか、または2種以上を含んだ混合ガスを使用することが好ましい。

## 【0043】

プラズマ処理の条件は、使用処理装置のチャンバー構造や、下地部材の材質によって異なるが、例えば、YES社製のCVD装置(YES-1224P)を用いた場合の条件を以下に示す。

## 【0044】

Arガス(99.99%以上)を用いたプラズマ処理:ガス流量=10~50sccm  
、プラズマ出力=100~800W、処理時間=1~60min

40

O<sub>2</sub>+Ar混合ガスを用いたプラズマ処理:混合ガス流量=10~50sccm(好ましくは、O<sub>2</sub>:Ar=25sccm:5sccm)、プラズマ出力=100~800W、処理時間=1~60min

## (2) 暴露処理工程

図1(c)に示すように、プラズマ処理工程後、少なくとも水を含む雰囲気下で基材100の暴露処理を行う。

## 【0045】

暴露処理工程としては、温度管理可能な恒温槽で、湿度=1~100%で、処理時間=1~60min処理することで行うことができる。好ましくは、湿度=60%以上、処理

50

時間 = 約 10 min である。

【0046】

また、未結合手および酸化層 108 表面へのコンタミネーションを防止するため、プラズマ処理工程と暴露処理工程を同じ装置内で行うことが好ましい。例えば、上述した YES 社製 CVD 装置 (YES-1224P) を用いることで、同じチャンバー内で行うことができる。このとき、base pressure の設定を 0.5 torr、チャンバー温度 140 霧囲気中に 0.2 mL の水を蒸発させた霧囲気で処理を行うことができる。

【0047】

暴露処理工程を行うことにより、未結合手および酸化層 108 の表面に、シランカップリング剤の反応サイトとなる水酸基 : OH 基を多数形成することができる。したがって、次の有機膜形成工程において、シランカップリング剤により形成される有機膜と基材との密着性を向上させることができる。

【0048】

なお、上記は、ガス霧囲気中に水蒸気を含む構成で説明したが、基材を水に浸漬する方法で暴露処理工程を行うこともできる。水に浸漬させて暴露を行う場合は、室温 ~ 100 以上の純水中、好ましくは超純水中に浸漬することで行うことができる。

【0049】

(3) 前脱水処理工程

暴露処理工程を行った後、未結合手および酸化層 108 表面に過剰に水分が残存すると、シランカップリング剤と未結合手および酸化層 108 がシロキサン結合をせず、極めて不安定で結合力の弱い結合（水素結合）をする場合がある。シランカップリング剤と未結合手および酸化層 108 との結合が弱いとアルカリ耐性が低下するため、好ましくない。したがって、未結合手および酸化層 108 表面に過剰に水分が残存する場合は、図 5 (c) に示すように、前脱水処理工程を行うことが好ましい。

【0050】

前脱水処理工程の脱水処理方法としては、ガスによるバージ処理、ベーク処理などにより行うことができる。バージ処理としては、チャンバー内へガスを供給することで行う。供給するガスとしては、空気などで行うことができるが、コンタミネーション、基材 100、未結合手および酸化層 108 への影響を考慮すると、不活性ガス (N<sub>2</sub> や Ar、He などの希ガス) で行うことが好ましい。また、バージは複数回行うことが好ましく、処理チャンバー内に蒸気センサを設置することで、チャンバー内の残存水分量から、未結合手および酸化層 108 上の水分の脱水に必要なバージ回数を確認することができる。

【0051】

ベーク処理としては、室温以上に設定された恒温槽内に下地部材を設置することで行うことができる。ベーク処理の条件としては、温度は 40 以上が好ましく、さらに好ましくは 60 以上であり、より好ましくは 100 以上である。また、温度の上限は、Si のみの構造体であれば 1000 以上で処理が可能であり、1100 以下で行うことが好ましい。接着剤や圧電体などを含む構造体であれば、300 以下で行うことが好ましく、より好ましくは、200 以下である。高温で行うことで、短時間で処理を行うことができる。処理時間は、1 分 ~ 24 時間処理を行うことができる。

【0052】

前脱水処理工程は、暴露処理工程を行ったチャンバーと同一のもので行うことで、コンタミネーションを低減することができる、また、脱水処理工程は、バージ処理を行った後、ベーク処理を行うこともできる。

【0053】

なお、上述したように、前脱水処理工程は、下地表面に水分が残存していなければ省略することも可能である。

【0054】

有機膜形成工程

(4) 有機膜形成工程

10

20

30

40

50

## [ 4 A ] 基材上に直接形成する方法

暴露処理工程または前脱水処理工程後に、図1(d)シランカップリング剤による有機膜110の形成を行う。暴露処理工程において、未結合手および酸化層108の表面に、シランカップリング剤の反応サイトとなる水酸基：OH基を多数形成しているため、有機膜形成工程において、シランカップリング剤が未結合手および酸化層108と高密度に結合し、高密度な有機膜を形成することができる。

## 【 0 0 5 5 】

シランカップリング剤は、 $Y_n Si X_{4-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) で表されるケイ素化合物である。Yはアルキル基などの比較的不活性な基、または、ビニル基、アミノ基、あるいはエポキシ基などの反応性基を含むものである。Xは、ハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセトキシ基などの基質表面の水酸基あるいは吸着水との縮合により結合可能な基からなる。シランカップリング剤は、ガラス繊維強化プラスチックなどの有機質と無機質からなる複合材料を製造する際に、これらの結合を仲介するものとして幅広く用いられており、Yがアルキル基などの不活性な基の場合は、改質表面上に、付着や摩擦の防止、つや保持、撥水、潤滑などの性質を付与する。また、反応性基を含む場合は、主として接着性の向上に用いられる。さらに、Yに直鎖状のフッ化炭素鎖を導入したフッ素系シランカップリング剤を用いて改質した表面は、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)表面のように低表面自由エネルギーを持ち、撥水、潤滑、離型などの性質が向上し、さらに撥油性も発現する。

## 【 0 0 5 6 】

本発明においては、撥液性を有する有機膜：フッ素系シランカップリング剤(塩素型、メトキシ型、エトキシ型、イソシアナート型など)を形成する。撥液膜として、例えば、物理的気相成長法(蒸着法、スパッタリング法など)や化学気相成長法(CVD法、ALD法など)などのドライプロセス法や、ゾルゲル法、塗布法などのウェットプロセス法などによって形成される金属アルコキシド系撥液膜、シリコーン系撥液膜、フッ素含有系撥液膜(フッ素含有系撥液膜の市販品として、Si基材上に優れた密着性を有する旭硝子社製のサイトップやT&K社製のNANO Sなどがあり、また、Gelastの販売しているシランカップリング剤など、シロキサン結合可能で膜表面にCF系の基がくる膜であれば良い)などを用いることができる。特に、有機膜中にフッ素原子を含ませることにより、有機膜に撥液性を持たせることができる。したがって、シロキサン結合はアルカリ性に対する耐久性が低いが、アルカリ性の溶液をはじくことができるので、アルカリ性の液に対しても耐久性を持たせることができる。

## 【 0 0 5 7 】

## [ 4 B ] プラズマ重合膜上に形成する方法

図2にプラズマ重合膜上有機膜を形成する方法を説明するための工程図である。有機膜の形成方法としては、[4B-1]基材の表面にプラズマ重合膜で構成される中間層を形成する中間層形成工程と、[4B-2]基材の表面に形成された中間層(プラズマ重合膜)に酸化処理を施す酸化処理工程と、[4B-3]酸化処理が施された中間層の表面に膜を形成する膜形成工程とで構成される。

## 【 0 0 5 8 】

## [ 4 B - 1 ] 中間層形成工程

プラズマ重合膜上有機膜を形成する場合、まず、前処理工程が終了した基材100、未結合手および酸化層108(図2(a))の表面にプラズマ重合膜で構成される中間層209を成膜する(図2(b))。

## 【 0 0 5 9 】

中間層(プラズマ重合膜)209の構成材料や形成方法(成膜方法)については、特開2008-105231号公報明細書に記載されている材料、方法を好ましく用いることができる。

## 【 0 0 6 0 】

即ち、中間層209の構成材料としては、例えば、オルガノポリシロキサンなどのシリ

10

20

30

40

50

コーン材料、アルコキシシランなどのシラン化合物が挙げられる。このうち、シリコーン材料が好ましく、オルガノポリシロキサンが特に好ましい。中間層 209 にオルガノポリシロキサンを用いることにより、シロキサン結合 (Si-O) を骨格とした構造を有するので、基材 100 の構成材料 (シリコン系材料など) と結合しやすく、容易にプラズマ重合膜を形成することができる。

#### 【0061】

オルガノポリシロキサンの中でも、アルキルポリシロキサンを用いることが好ましい。アルキルポリシロキサンは高分子化合物であるため、基材 100 上に高分子膜を形成することができる。また、高分子中にアルキル基を有するため、高分子構造に立体障害が少なく、分子が規則正しく配列した膜を形成することができる。また、アルキルポリシロキサンの中でも、特にジメチルポリシロキサンが好ましい。ジメチルポリシロキサンは、製造が容易なため、容易に入手することができる。また、反応性が高いため、後述するような酸化処理を中間層 209 に施したときに、メチル基を簡単に切断することができる。

10

#### 【0062】

また、中間層 (プラズマ重合膜) 209 の形成方法としては、プラズマ重合法、蒸着法、シランカップリング剤による処理、ポリオルガノシロキサンを含有する液状材料による処理などが挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

20

#### 【0063】

これらの方法の中でも、プラズマ重合法を用いるのが好適である。プラズマ重合法を用いることにより、オルガノポリシロキサンのプラズマが発生するため、均質かつ均一な膜厚の中間層 (プラズマ重合膜) 209 を形成することができる。

#### 【0064】

##### [4B-2] 酸化処理工程

次に、露点が -40 ~ -20 (好ましくは -40 ~ -20 ) の処理ガス雰囲気下で、中間層 (プラズマ重合膜) 209 の表面に酸化処理を施し、水酸基及び / 又は吸着水を導入する。

30

#### 【0065】

処理ガスに対する条件や酸化処理の方法などについては、特開 2008-105231 号公報明細書に記載されている条件、方法などを好ましく用いることができる。

#### 【0066】

即ち、酸化処理の方法として、紫外線、プラズマなどのエネルギー線を照射する方法を適用することができる。この方法によれば、エネルギー線が照射される領域にのみ酸化処理を施すことができるので、SiO<sub>2</sub> 化を効率的に行うことができる。

40

#### 【0067】

特に本実施形態においては、エネルギー線を照射する方法の中でも、プラズマ照射を用いて酸化処理を行う方法が好適である。酸化処理としてプラズマ照射を用いる場合、プラズマを発生させるガス種としては、例えば、酸素ガス、窒素ガス、水素、不活性ガス (アルゴンガス、ヘリウムガスなど) などが挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0068】

プラズマ照射を行う雰囲気は、大気中または減圧状態のいずれであってもよいが、大気中とするのが好ましい。これにより、アルキル基と Si との結合が切断されるのとほぼ同時に、大気中に存在する酸素分子から酸素原子が効率よく導入されるため、ポリオルガノシロキサンをより迅速に SiO<sub>2</sub> に変化させることができる。

#### 【0069】

特に、プラズマ照射には、プラズマを発生するガス種として、酸素ガスを含むガスを用いる酸素プラズマ照射を用いるのが好適である。酸素プラズマ照射によれば、酸素プラズマがアルキル基と Si との結合を切断するとともに、Si と酸素原子との結合に利用されるため、ポリオルガノシロキサンをより確実に SiO<sub>2</sub> に変化させることができる。

50

## 【0070】

また、プラズマ照射は、密閉条件（例えば、チャンバ内）または開放条件のいずれの条件で行ってもよいが、密閉条件とするのが好ましい。これにより、中間層（プラズマ重合膜）209が、プラズマ密度のより高い状態で酸化処理されるため、より多くの水酸基を中間層（プラズマ重合膜）209に導入することができる。

## 【0071】

## 〔4B-3〕膜形成工程

次に図2(c)に示すように、酸化処理が施された中間層（プラズマ重合膜）209表面に有機膜210を形成する。

## 【0072】

有機膜210としては、中間層（プラズマ重合膜）209とシロキサン結合が可能なものであれば特に限定されるものではなく、例えば、金属アルコキシド系撥液膜、フッ素含有プラズマ重合膜、シリコーン系プラズマ重合撥液膜などを適用することができ、これらの中でも、フッ素含有プラズマ重合膜、シリコーン系プラズマ重合撥液膜などのプラズマ重合膜が特に好ましい。

10

## 【0073】

プラズマ重合膜で構成される有機膜の形成方法としては、特開2004-106203号公報明細書に記載される方法を好ましく用いることができる。即ち、プラズマ重合膜（有機膜）の形成は、従来公知のプラズマ処理装置を用いて行うことができる。原料としては、液状シロキサンの如き低分子量のシロキサンを気化させたものを原料ガスとして用いる。必要に応じて、この原料ガスにアルゴンやヘリウムなどの希ガス、酸素や二酸化炭素などの酸化力を有するガスなどを混合させる。これにより、原料を重合させた状態で基材100に積層することができる。

20

## 【0074】

プラズマ重合膜で構成される有機膜は、上述のとおり、低分子量のシロキサン（シロキサン結合を有する化合物）を原料とし、これをプラズマ重合させることにより形成されるもので、金属塩に対する耐性に優れており、該金属塩をインク凝集剤として含有する水性前処理液（金属塩溶液）用のノズルプレートの撥液層として最適である。

30

## 【0075】

また、金属アルコキシド系撥液膜の形成方法としては、特開2008-105231号公報明細書に記載される方法を好ましく用いることができる。即ち、液相プロセスや気相プロセスのような各種プロセスを用いて行うことができ、その中でも液相プロセスを用いることが好ましく、比較的簡単な工程により、金属アルコキシドで構成される有機膜を形成することができる。

## 【0076】

このように、基材100の表面に形成した中間層（プラズマ重合膜）209に酸化処理（好ましくはプラズマ照射による酸化処理）を施し、水酸基及び/又は吸着水を導入し、酸化処理が施された中間層209に有機膜210を形成する。これにより、基材100の表面側に、密着性が高く、耐擦性に優れた有機膜210を均一に形成することができる。

40

## 【0077】

したがって、インクジェットヘッドにおいて重要なインクの吐出性能及び信頼性を向上させることができ、画像品質の向上を図ることが可能となる。

## 【0078】

## 〔4C〕段差構造を形成する方法

図3に示した有機膜形成方法は、〔4C-1〕前処理工程が終了した基材100、未結合手および酸化層108（図3(a)）の表面に第1プラズマ重合膜304を形成する工程（第1プラズマ重合膜形成工程）と、〔4C-2〕第1プラズマ重合膜304に水素プラズマ処理を行う工程（水素プラズマ処理工程）と、〔4C-3〕第1プラズマ重合膜304上に第2プラズマ重合膜306を形成する工程（第2プラズマ重合膜形成工程）と、〔4C-4〕第2プラズマ重合膜306上にマスク308を形成する工程（マスク形成工

50

程)と、[4C-5]マスク308を用いて第2プラズマ重合膜306の酸化処理(またはエッチング処理)を行う工程(段差形成工程)と、[4C-6]マスク308を除去する工程(マスク除去工程)と、[4C-7]第1及び第2プラズマ重合膜304、306の表面(撥液膜形成面)に酸化処理を行う工程(酸化処理工程)と、[4C-8]酸化処理が施された第1及び第2プラズマ重合膜304、306の表面に有機膜320を形成する工程(膜形成工程)とから構成される。

【0079】

[4C-1]第1プラズマ膜形成工程

まず、図3(b)に示すように、前処理工程の終了した基材100、未結合手および酸化層108上に第1プラズマ重合膜304を形成する。第1プラズマ膜形成工程としては、上記[4B-1]中間層形成工程と同様の方法により行うことができる。

10

【0080】

[4C-2]水素プラズマ処理工程

次に、図3(c)に示すように、第1プラズマ重合膜304に水素プラズマ処理(H<sub>2</sub>プラズマ処理)を行い、第1プラズマ重合膜304の耐プラズマ性を向上させる。これにより、後で行われる段差形成工程における酸化処理(又はエッチング処理)において、第1プラズマ重合膜304をエッチングストップ層として機能させることが可能となる。

20

【0081】

水素プラズマ処理としては、以下の3種類の方法が挙げられる。

【0082】

(1) H<sub>2</sub>プラズマ照射

(2) H<sub>2</sub>と不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマ照射

(3) Hを有する物質と不活性ガスとを含む処理ガスのプラズマ照射

H<sub>2</sub>プラズマ照射の条件は、H<sub>2</sub>をチャンバー内に供給し、チャンバー内の圧力を所定の値、好ましくは13.3 MPa(100 mTorr)以下、例えば6.7 MPa(50 mTorr)とする。この状態で、電極に高周波電力を印加し、処理ガスをプラズマ化してプラズマ重合膜にH<sub>2</sub>プラズマを照射する。

20

【0083】

耐プラズマ性向上の詳細なメカニズムは必ずしも明確ではないが、Hを有するプラズマが第1プラズマ重合膜304の架橋反応を促進したり、C-O結合やC-H結合がC-C結合に変わることで科学的結合が強化され、耐プラズマ性を向上させているものと考えられる。Hを有する物質としては、取り扱いが容易であることからH<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>が好ましい。例えば、H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>処理ガスによる水素プラズマ処理で、第1プラズマ重合膜304の耐プラズマ性を向上させることができる。

30

【0084】

[4C-3]第2プラズマ重合膜形成工程

次に、図3(d)に示すように、水素プラズマ処理が行われた第1プラズマ重合膜304上に第2プラズマ重合膜306を形成する。

30

【0085】

このとき、第2プラズマ重合膜306の構成材料として、上述した第1プラズマ重合膜304の構成材料と同一材料を用いる。同一材料からなるプラズマ重合膜304、306を積層させることで、プラズマ重合膜同士の密着性が高い状態を維持することができる。

40

【0086】

第2プラズマ重合膜306の形成方法は特に限定されるものではないが、上述した第1プラズマ重合膜304の形成方法と同一方法であることが好ましく、それらの中でも、プラズマ重合法が好適に用いられる。

【0087】

[4C-4]マスク形成工程

次に、図3(e)に示すように、第2プラズマ重合膜306上に所定形状にパターン

50

グされたマスク 308 を形成する。

【0088】

マスク 308 には、第 2 プラズマ重合膜 306 のノズル孔 102 の外周部（開口周辺部）に対応する外周部位 310 を包含するような所定形状の開口部 312 が形成されている。換言すれば、第 2 プラズマ重合膜 306 の外周部位 310 は、マスク 308 に覆われておらず、開口部 312 を通じて露出した構造となっている。

【0089】

図示の例では、マスク 308 には、各ノズル孔 102 にそれぞれ対応する位置に開口部 312 がそれぞれ設けられており、各開口部 312 はノズル孔 102 の内径を拡径した円形状に構成されている。なお、マスク 308 の開口部 312 の形状は、第 2 プラズマ重合膜 306 におけるノズル孔 102 の外周部位 310 が少なくとも露出する形状であれば特に限定されず、複数のノズル孔 102 に対応する外周部位 310 を包含する形状（例えば、帯状など）であってもよい。

10

【0090】

マスク 308 の構成材料としては、次の段差形成工程で行われる酸化処理（又はエッチング処理）に対する耐性を有するもの、即ち、次の工程で照射されるエネルギー線を遮断する機能を有するものであれば特に限定されず、例えば、アルミニウムなどの金属やガラス（紫外線を遮断する機能を有するガラス）、各種セラミックス、シリコンなどの材料を挙げることができる。

20

【0091】

また、マスク 308 の形成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、開口部 312 を有するプレート状のマスク 308 を第 2 プラズマ重合膜 306 に装着するようにしてもよい。具体的には、第 2 プラズマ重合膜 306 におけるノズル孔 102 の外周部位 310 が露出するように、外周部位 310 とマスク 308 の開口部 312 とを位置決めして、第 2 プラズマ重合膜 306 上にマスク 308 を接合すればよい。また、他の形成方法として、蒸着法、フォトリソグラフィー法などを用いることもできる。

20

【0092】

以上のように、外周部位 310 と開口部 312 とが位置決めされて、マスク 308 が第 2 プラズマ重合膜 306 上に配置されることにより、開口部 312 から露出する外周部位 310 を選択的に酸化処理することができる。

30

【0093】

〔4C-5〕段差形成工程

次に、図 3 (f) に示すように、マスク 308 で覆われた第 2 プラズマ重合膜 306 に酸化処理を行い、第 2 プラズマ重合膜 306 の外周部位 310 を除去し、ノズル孔 102 の開口周辺部にノズル孔 102 よりも拡径した段差構造 314 を形成する（図 3 (g) 参照）。

30

【0094】

プラズマ重合膜に酸化処理を行うと、酸化処理が施された部分のプラズマ重合膜の膜厚が減少するという性質があることは、特開 2008-105231 号公報明細書に記載されている。本例では、このような性質を利用して、マスク 308 の開口部 312 から露出している部分（即ち、第 2 プラズマ重合膜 306 の外周部位 310）を選択的に除去する。なお、酸化処理については、上記〔4B-2〕酸化処理工程と同様の方法により行うことができる。

40

【0095】

第 2 プラズマ重合膜 306 に酸化処理を行うと、上述したマスク 308 の機能により、第 2 プラズマ重合膜 306 のマスク 308 の開口部 312 の直下の部分、すなわち、外周部位 310 のみに選択的に酸化処理が施される。これにより、当該部位 310 の表面に終端するアルキル基が Si 原子から切断され、SiO<sub>2</sub> 化される。そして、開口部 312 内にある第 2 プラズマ重合膜 306、即ち、外周部位 310 における第 2 プラズマ重合膜 306 の膜厚が減少する。このとき、水素プラズマ処理によって耐プラズマ性が向上した第

50

1 プラズマ重合膜 304 がエッティングトップ層として機能するので、第 2 プラズマ重合膜 306 のマスク 308 に覆われていない部分（即ち、外周部位 310）が完全に除去され、ノズル孔 102 よりも拡径した段差構造 314 がノズル孔 102 の開口周辺部に形成される。これにより、ノズル孔 102 ごとにばらつきが少ない段差構造 314 をノズル開口周辺部に形成することができ、吐出安定性、メンテナンス性を向上させることができる。

#### 【0096】

なお、本実施形態では、第 2 プラズマ重合膜 306 の外周部位 310 を除去する方法として酸化処理を適用したが、酸化処理の代わりにエッティング処理を適用することも可能である。

10

#### 【0097】

##### 〔4C-6〕マスク除去工程

次に、図 3 (g) に示すように、第 2 プラズマ重合膜 306 からマスク 308 を除去する。

#### 【0098】

マスク 308 の除去方法は、マスク 308 の種類（形成方法）によって異なる。プレート状のマスク 308 を用いる場合、例えば、マスク 308 を第 2 プラズマ重合膜 306 から離反することにより除去することができる。また、マスク 308 を蒸着法やフォトリソグラフィー法などにより形成した場合、例えば、大気圧または減圧下において酸素プラズマやオゾン蒸気に晒す方法、マスク 308 の溶解液または剥離液に浸漬する方法などにより行うことができる。

20

#### 【0099】

##### 〔4C-7〕酸化処理工程

次に、図 3 (h) に示すように、段差構造 314 を構成するプラズマ重合膜 304、306 の表面（有機膜形成面）に酸化処理を行う。具体的には、露点が -40 ~ -20（好ましくは -40 ~ -20）の処理ガス雰囲気下で、プラズマ重合膜 304、306 の表面に酸化処理を施し、水酸基及び/又は吸着水を導入する。これにより、次工程により形成される撥液膜とのプラズマ重合膜 304、306 との密着性を向上させることができる。酸化処理については、上記〔4B-2〕酸化処理工程と同様の方法により行うことができる。

30

#### 【0100】

##### 〔4C-8〕膜形成工程

次に、図 7 (i) に示すように、酸化処理が施されたプラズマ重合膜 304、306 の表面（有機膜形成面）に有機膜 320 を形成する。

#### 【0101】

有機膜 320 としては、プラズマ重合膜 304、306 とシロキサン結合が可能なものであれば特に限定されるものではなく、例えば、金属アルコキシド系撥液膜、フッ素含有プラズマ重合膜、シリコーン系プラズマ重合撥液膜などを適用することでき、これらの中でも、フッ素含有プラズマ重合膜、シリコーン系プラズマ重合撥液膜などのプラズマ重合膜が特に好ましい。膜形成工程としては、上記〔4B-3〕膜形成工程と同様の方法により行うことができる。

40

#### 【0102】

##### 後処理工程

有機膜形成工程後、後処理工程を行うことで、有機膜中に強固なシロキサンネットワークを形成することができるので、有機膜の耐久性を上げることができる。

#### 【0103】

##### (5) 水蒸気導入工程

水蒸気導入工程は、有機膜 110 が形成された基材 100 上に水蒸気を含む雰囲気下で保持し、有機膜 110 に水蒸気（水）を付与する工程である。

#### 【0104】

50

水蒸気導入工程は、基材 100 に有機膜 110 を形成した試料を、湿度管理可能な恒温槽中に設置することで行うことができる。恒温槽中の湿度は、50%以上とすることが好ましく、70%以上とすることが好ましい。また、温度は 30 以上とすることが好ましく、60 以上とすることが更に好ましい。例えば、温度 60 、湿度 70% の雰囲気下で、1 時間以上処理を行うことが好ましい。

#### 【0105】

また、恒温槽中の水蒸気以外のガスを、希ガスや  $N_2$  ガスなどの不活性ガスとすることが好ましい。不活性ガスとすることにより、コンタミネーションを防止するとともに、基材や有機膜への影響を抑えることができる。

#### 【0106】

次に、水蒸気導入工程における効果について説明する。図 4 は、一般的なシランカップリング反応（反応性官能基（X）が 3 つの場合の例）の反応式である。まず、シランカップリング剤を加水分解してシラノール基を生成する（S-1）。次に、基材 100 の反応サイト（OH 基）とシランカップリング剤が水素結合するとともに、シランカップリング剤同士も脱水縮合反応し、基材 100 上にシランカップリング剤による有機膜が形成される（S-2）。そして、脱水縮合反応により、基材 100 とシランカップリング剤との水素結合をシロキサン結合とし、強固な膜を形成することができる。

10

#### 【0107】

しかしながら、実際には、図 5 (a)、(b) に示すような原料（シランカップリング剤）同士が結合した入り組んだマトリックス構造部 112、基板との結合部 111、最表面部 113 を形成していると考えられる。そして、この図 5 (b) に示すように、水素結合によりシランカップリング剤同士、または、シランカップリング剤と基材とが結合しており、水素結合は、不安定で弱い結合であるため、充分な膜の強度が得られていなかった。また、未結合のシランカップリング剤が存在するため、同様に、充分な膜の強度が得られていなかった。そこで、本発明においては、有機膜 110 を形成後、水蒸気を含む雰囲気中で基材 100 を保持することにより、図 5 (c) に示すように、有機膜の形成時に加水分解されずに反応性官能基のままとなっている置換基（図 5 中、A で示す箇所）を水酸基（OH 基）に置換することができる。

20

#### 【0108】

##### （6）脱水処理工程

30

脱水処理工程は、水蒸気導入工程後の基材 100 を、水蒸気導入工程より、水蒸気の存在量が少ない雰囲気下で保持し、脱水処理を行う工程である。

#### 【0109】

脱水処理工程も、水蒸気導入工程と同様に、試料を湿度管理可能な恒温槽に設置することで行うことができる。恒温槽内の温度は、30 以上で行うことで湿度を低くすることができ、好ましくは 40 以上、より好ましくは 70 以上、さらに好ましくは 100 以上である。また、湿度は、20%以下が好ましく、より好ましくは 10%以下、さらに好ましくは 5%以下である。例えば、温度 100 以上、湿度 5%以下の雰囲気下で 1 時間以上処理を行うことが好ましい。本発明においては、低湿度で行うことができれば、特に、温度は限定されず行うことができるが、湿度を低くするためには、上記温度範囲で行うことが好ましい。また、温度を高くすることで処理時間を短くすることができる。

40

#### 【0110】

また、恒温槽中の水蒸気以外のガスを、希ガスや  $N_2$  ガスなどの不活性ガスとすることが好ましい。不活性ガスとすることにより、コンタミネーションを防止するとともに、基材や有機膜への影響を抑えることができる。

#### 【0111】

また、脱水処理工程は、上記低湿度の恒温槽内で保持する代わりに、真空環境に放置する真空処理、または、真空から、希ガスや窒素ガスを導入・排気するバージ処理により行うこともできる。真空処理、およびバージ処理においても基材周囲の雰囲気の湿度を低くすることができるので、脱水処理を行うことができる。

50

## 【0112】

次に、脱水処理工程における効果について説明する。水蒸気導入工程後は、図5(c)に示すように、マトリックス構造部112には、水酸基を有する未反応のシランカップリング剤が存在する(水蒸気導入工程により水酸基に置換)。また、水素結合により、シランカップリング剤と基材100が、また、シランカップリング剤同士が結合している(図5中、Bで示す箇所)。脱水処理工程においては、図5中、AおよびBで示す箇所を脱水縮合によりシロキサン結合させる、また、未反応のシランカップリング剤を結合させることにより、より強固な膜を形成することができる。

## 【0113】

このように、前処理工程で、基材の表面の反応サイト(水酸基:OH基)を高密度に形成することで、有機膜と基材との密着性を向上させることができ、後処理工程において、形成された有機膜の膜質を強固にすることができるので、機械的耐久性および化学的耐久性の向上した有機膜を形成することができる。

10

## 【0114】

<インクジェット記録装置の全体構成>

次に、本発明の有機膜の形成方法により形成された有機膜を適用した例として、インクジェット記録装置、および、ノズルプレートについて説明する。

## 【0115】

図6は、本実施形態に係るインクジェット記録装置を示した全体構成図である。同図に示すように、このインクジェット記録装置10は、インクの色毎に設けられた複数のインクジェットヘッド(以下、単に「ヘッド」ともいう。)12K、12C、12M、12Yを有する印字部12と、各ヘッド12K、12C、12M、12Yに供給するインクを貯蔵しておくインク貯蔵/装填部14と、記録紙16を供給する給紙部18と、記録紙16のカールを除去するデカール処理部20と、前記印字部12のノズル面(インク吐出面)に対向して配置され、記録紙16の平面性を保持しながら記録紙16を搬送する吸着ベルト搬送部22と、印字部12による印字結果を読み取る印字検出部24と、印画済みの記録紙(プリント物)を外部に排紙する排紙部26と、を備えている。

20

## 【0116】

図6では、給紙部18の一例としてロール紙(連続用紙)のマガジンが示されているが、紙幅や紙質などが異なる複数のマガジンを併設してもよい。また、ロール紙のマガジンに代えて、又はこれと併用して、カット紙が積層装填されたカセットによって用紙を供給してもよい。

30

## 【0117】

ロール紙を使用する装置構成の場合、図6のように、裁断用のカッター28が設けられており、該カッター28によってロール紙は所望のサイズにカットされる。カッター28は、記録紙16の搬送路幅以上の長さを有する固定刃28Aと、該固定刃28Aに沿って移動する丸刃28Bとから構成されており、印字裏面側に固定刃28Aが設けられ、搬送路を挟んで印字面側に丸刃28Bが配置されている。なお、カット紙を使用する場合には、カッター28は不要である。

40

## 【0118】

複数種類の記録紙を利用可能な構成にした場合、紙の種類情報を記録したバーコードあるいは無線タグなどの情報記録体をマガジンに取り付け、その情報記録体の情報を所定の読み取装置によって読み取ることで、使用される用紙の種類を自動的に判別し、用紙の種類に応じて適切なインク吐出を実現するようにインク吐出制御を行うことが好ましい。

## 【0119】

給紙部18から送り出される記録紙16はマガジンに装填されていたことによる巻き癖が残り、カールする。このカールを除去するために、デカール処理部20においてマガジンの巻き癖方向と逆方向に加熱ドラム30で記録紙16に熱を与える。このとき、多少印字面が外側に弱いカールとなるように加熱温度を制御するとより好ましい。

50

## 【0120】

デカール処理後、カットされた記録紙 16 は、吸着ベルト搬送部 22 へと送られる。吸着ベルト搬送部 22 は、ローラー 31、32 間に無端状のベルト 33 が巻き掛けられた構造を有し、少なくとも印字部 12 のノズル面及び印字検出部 24 のセンサ面に対向する部分が平面をなすように構成されている。

【0121】

ベルト 33 は、記録紙 16 の幅よりも広い幅寸法を有しており、ベルト面には多数の吸引孔（不図示）が形成されている。図 6 に示したとおり、ローラー 31、32 間に掛け渡されたベルト 33 の内側において印字部 12 のノズル面及び印字検出部 24 のセンサ面に対向する位置には吸着チャンバー 34 が設けられており、この吸着チャンバー 34 をファン 35 で吸引して負圧にすることによってベルト 33 上の記録紙 16 が吸着保持される。

10

【0122】

ベルト 33 が巻かれているローラー 31、32 の少なくとも一方にモータ（不図示）の動力が伝達されることにより、ベルト 33 は図 6 において、時計回り方向に駆動され、ベルト 33 上に保持された記録紙 16 は、図 6 の左から右へと搬送される。

【0123】

縁無しプリントなどを印字するとベルト 33 上にもインクが付着するので、ベルト 33 の外側の所定位置（印字領域以外の適当な位置）にベルト清掃部 36 が設けられている。ベルト清掃部 36 の構成について詳細は図示しないが、例えば、ブラシ・ロール、吸水ロールなどをニップする方式、清浄エアーを吹き掛けるエアーブロー方式、あるいはこれらの組み合わせなどがある。清掃用ロールをニップする方式の場合、ベルト線速度とローラー線速度を変えると清掃効果が大きい。

20

【0124】

なお、吸着ベルト搬送部 22 に代えて、ローラー・ニップ搬送機構を用いる態様も考えられるが、印字領域をローラー・ニップ搬送すると、印字直後に用紙の印字面にローラーが接触するので、画像が滲み易いという問題がある。従って、本例のように、印字領域では画像面と接触させない吸着ベルト搬送が好ましい。

30

【0125】

吸着ベルト搬送部 22 により形成される用紙搬送路上において印字部 12 の上流側には、加熱ファン 40 が設けられている。加熱ファン 40 は、印字前の記録紙 16 に加熱空気を吹きつけ、記録紙 16 を加熱する。印字直前に記録紙 16 を加熱しておくことにより、インクが着弾後乾き易くなる。

30

【0126】

印字部 12 は、最大紙幅に対応する長さを有するライン型ヘッドを紙搬送方向（副走査方向）と直交する方向（主走査方向）に配置した、いわゆるフルライン型のヘッドとなっている。印字部 12 を構成する各ヘッド 12K、12C、12M、12Y は、本インクジェット記録装置 10 が対象とする最大サイズの記録紙 16 の少なくとも一辺を超える長さにわたってインク吐出口（ノズル）が複数配列されたライン型ヘッドで構成されている（図 7 参照）。

40

【0127】

記録紙 16 の搬送方向（紙搬送方向）に沿って上流側（図 6 の左側）から黒（K）、シアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）の順に各色インクに対応したヘッド 12K、12C、12M、12Y が配置されている。記録紙 16 を搬送しつつ各ヘッド 12K、12C、12M、12Y からそれぞれ色インクを吐出することにより記録紙 16 上にカラー画像を形成し得る。

【0128】

このように、紙幅の全域をカバーするフルラインヘッドがインク色毎に設けられてなる印字部 12 によれば、紙搬送方向（副走査方向）について記録紙 16 と印字部 12 を相対的に移動させる動作を一回行うだけで（すなわち、一回の副走査で）記録紙 16 の全面に画像を記録することができる。これにより、ヘッドが紙搬送方向と直交する方向（主走査方向）に往復動作するシャトル型ヘッドに比べて高速印字が可能であり、生産性を向上さ

50

せることができる。

【0129】

なお本例では、K C M Yの標準色(4色)の構成を例示したが、インク色や色数の組み合わせについては本実施形態には限定されず、必要に応じて淡インク、濃インクを追加してもよい。例えば、ライトシアン、ライトマゼンタなどのライト系インクを吐出するヘッドを追加する構成も可能である。

【0130】

図6に示したように、インク貯蔵/装填部14は、各ヘッド12K、12C、12M、12Yに対応する色のインクを貯蔵するタンクを有し、各タンクは図示を省略した管路を介して各ヘッド12K、12C、12M、12Yと連通されている。また、インク貯蔵/装填部14は、インク残量が少なくなるとその旨を報知する報知手段(表示手段、警告音発生手段など)を備えるとともに、色間の誤装填を防止するための機構を有している。

10

【0131】

印字検出部24は、印字部12の打滴結果を撮像するためのイメージセンサ(ラインセンサなど)を含み、該イメージセンサによって読み取った打滴画像からノズルの目詰まりその他の吐出不良をチェックする手段として機能する。

【0132】

本例の印字検出部24は、少なくとも各ヘッド12K、12C、12M、12Yによるインク吐出幅(画像記録幅)よりも幅の広い受光素子列を有するラインセンサで構成される。このラインセンサは、赤(R)の色フィルタが設けられた光電変換素子(画素)がライン状に配列されたRセンサ列と、緑(G)の色フィルタが設けられたGセンサ列と、青(B)の色フィルタが設けられたBセンサ列とからなる色分解ラインCCDセンサで構成されている。なお、ラインセンサに代えて、受光素子が二次元配列されて成るエリアセンサを用いることも可能である。

20

【0133】

印字検出部24は、各色のヘッド12K、12C、12M、12Yにより印字されたテストパターンを読み取り、各ヘッドの吐出検出を行う。吐出判定は、吐出の有無、ドットサイズの測定、ドット着弾位置の測定などで構成される。

【0134】

印字検出部24の後段には、後乾燥部42が設けられている。後乾燥部42は、印字された画像面を乾燥させる手段であり、例えば、加熱ファンが用いられる。印字後のインクが乾燥するまでは印字面と接触することは避けたほうが好ましいので、熱風を吹きつける方式が好ましい。

30

【0135】

多孔質のペーパに染料系インクで印字した場合などでは、加圧によりペーパの孔を塞ぐことでオゾンなど、染料分子を壊す原因となるものと接触することで画像の耐候性がアップする効果がある。

【0136】

後乾燥部42の後段には、加熱・加圧部44が設けられている。加熱・加圧部44は、画像表面の光沢度を制御するための手段であり、画像面を加熱しながら所定の表面凹凸形状を有する加圧ローラー45で加圧し、画像面に凹凸形状を転写する。

40

【0137】

このようにして生成されたプリント物は、排紙部26から排出される。本来プリントすべき本画像(目的の画像を印刷したもの)とテスト印字とは分けて排出することが好ましい。このインクジェット記録装置10では、本画像のプリント物と、テスト印字のプリント物とを選別してそれぞれの排出部26A、26Bへと送るために排紙経路を切り換える選別手段(不図示)が設けられている。なお、大きめの用紙に本画像とテスト印字とを同時に並列に形成する場合は、カッター(第2のカッター)48によってテスト印字の部分を切り離す。カッター48は、排紙部26の直前に設けられており、画像余白部にテスト印字を行った場合に、本画像とテスト印字部を切断するためのものである。カッター48

50

の構造は前述した第1のカッター28と同様であり、固定刃48Aと丸刃48Bとから構成されている。

【0138】

また、図示を省略したが、本画像の排出部26Aには、オーダー別に画像を集積するソーターが設けられている。

【0139】

〔ヘッドの構造〕

次に、ヘッド12K、12C、12M、12Yの構造について説明する。なお、各ヘッド12K、12C、12M、12Yの構造は共通しているので、以下では、これらを代表して符号50によってヘッドを示すものとする。

10

【0140】

図8(a)は、ヘッド50の構造例を示す平面透視図であり、図8(b)は、その一部の拡大図である。また、図8(c)は、ヘッド50の他の構造例を示す平面透視図である。図9は、インク室ユニットの立体的構成を示す断面図(図8(a)、(b)中、IV-IV線に沿う断面図)である。

20

【0141】

記録紙面上に形成されるドットピッチを高密度化するためには、ヘッド50におけるノズルピッチを高密度化する必要がある。本例のヘッド50は、図8(a)、(b)に示すように、インク滴の吐出孔であるノズル51と、各ノズル51に対応する圧力室52などからなる複数のインク室ユニット53を千鳥でマトリクス状に(2次元的に)配置させた構造を有し、これにより、ヘッド長手方向(紙搬送方向と直交する主走査方向)に沿って並ぶように投影される実質的なノズル間隔(投影ノズルピッチ)の高密度化を達成している。

30

【0142】

紙搬送方向と略直交する方向に記録紙16の全幅に対応する長さにわたり1列以上のノズル列を構成する形態は本例に限定されない。例えば、図8(c)の構成に代えて、図8(c)に示すように、複数のノズル51が2次元に配列された短尺のヘッドブロック(ヘッドチップ)50'を千鳥状に配列して繋ぎ合わせることで記録紙16の全幅に対応する長さのノズル列を有するラインヘッドを構成してもよい。また、図示は省略するが、短尺のヘッドを一列に並べてラインヘッドを構成してもよい。

30

【0143】

図9に示すように、各ノズル51は、ヘッド50のインク吐出面50aを構成するノズルプレート60に形成されている。ノズルプレート60は、例えば、Si、SiO<sub>2</sub>、SiN、石英ガラスのようなシリコン系材料、Al、Fe、Ni、Cuまたはこれらを含む合金のような金属系材料、アルミナ、酸化鉄のような酸化物材料、カーボンブラック、グラファイトのような炭素系材料、ポリイミドのような樹脂系材料で構成されている。

40

【0144】

ノズルプレート60の表面(インク吐出側の面)には、インクに対して撥液性を有する有機膜62が形成されており、インクの付着防止が図られている。この有機膜62の形成方法については、後で詳説する。

【0145】

各ノズル51に対応して設けられている圧力室52は、その平面形状が概略正方形となっており、対角線上の両隅部にノズル51と供給口54が設けられている。各圧力室52は供給口54を介して共通流路55と連通されている。共通流路55はインク供給源たるインク供給タンク(不図示)と連通しており、該インク供給タンクから供給されるインクは共通流路55を介して各圧力室52に分配供給される。

【0146】

圧力室52の天面を構成し共通電極と兼用される振動板56には個別電極57を備えた圧電素子58が接合されており、個別電極57に駆動電圧を印加することによって圧電素子58が変形してノズル51からインクが吐出される。インクが吐出されると、共通流路

50

55から供給口54を通って新しいインクが圧力室52に供給される。

【0147】

本例では、ヘッド50に設けられたノズル51から吐出させるインクの吐出力発生手段として圧電素子58を適用したが、圧力室52内にヒータを備え、ヒータの加熱による膜沸騰の圧力を利用してインクを吐出させるサーマル方式を適用することも可能である。

【0148】

かかる構造を有するインク室ユニット53を図8(b)に示す如く、主走査方向に沿う行方向及び主走査方向に対して直交しない一定の角度 $\theta$ を有する斜めの列方向に沿って一定の配列パターンで格子状に多数配列させることにより、本例の高密度ノズルヘッドが実現されている。

10

【0149】

即ち、主走査方向に対してある角度 $\theta$ の方向に沿ってインク室ユニット53を一定のピッチdで複数配列する構造により、主走査方向に並ぶように投影されたノズルのピッチPは $d \times \cos \theta$ となり、主走査方向については、各ノズル51が一定のピッチPで直線状に配列されたものなど価的に取り扱うことができる。このような構成により、主走査方向に並ぶように投影されるノズル列が1インチ当たり2400個(2400ノズル/インチ)におよぶ高密度のノズル構成を実現することが可能になる。

【0150】

なお、本発明の実施に際してノズルの配置構造は図示の例に限定されず、副走査方向に1列のノズル列を有する配置構造など、様々なノズル配置構造を適用できる。

20

【0151】

また、本発明の適用範囲はライン型ヘッドによる印字方式に限定されず、記録紙16の幅方向(主走査方向)の長さに満たない短尺のヘッドを記録紙16の幅方向に走査させて当該幅方向の印字を行い、1回の幅方向の印字が終わると記録紙16を幅方向と直交する方向(副走査方向)に所定量だけ移動させて、次の印字領域の記録紙16の幅方向の印字を行い、この動作を繰り返して記録紙16の印字領域の全面にわたって印字を行うシリアル方式を適用してもよい。

【0152】

[印字位置とメンテナンス位置の移動]

各インクジェットヘッド12K、12C、12M、12Yは、図6、図10に示すように、ヘッド支持フレーム440に取り付けられている。ヘッド支持フレーム440は、ベルト33の搬送方向と平行するようにして設けられた一対のサイドプレート442L、442Rと、その一対のサイドプレート442L、442Rを上端部において連結する連結フレーム444とで構成されている。

30

【0153】

一対のサイドプレート442L、442Rは、板状に形成されており、ベルト33を挟んで互いに対向するようにして配置されている。この一対のサイドプレート442L、442Rの内側面には、各インクジェットヘッド12K、12C、12M、12Yを取り付けるための取り付け部448K、448C、448M、448Yが設けられ(図10では、取り付け部448Kのみ図示)、各インクジェットヘッド12K、12C、12M、12Yが取り付けられている。

40

【0154】

この各インクジェットヘッド12K、12C、12M、12Yを取り付けるためのヘッド支持フレーム440は、図示しないガイドレールにガイドされて、ベルト33の搬送方向と直交する方向にスライド移動自在に設けられている。そして、図示しないリニア駆動手段に駆動されて、図10に実線で示す「印字位置」と図10に示す破線で示す「メンテナンス位置」との間を移動自在に設けられている。

【0155】

各インクジェットヘッド12K、12C、12M、12Yは、ヘッド支持フレーム440を印字位置に位置させると、ベルト33上に配置され、印字可能な状態になる。

50

## 【0156】

一方、ヘッド支持フレーム440をメンテナンス位置に位置させると、各インクジェットヘッド12K、12C、12M、12Yは、ベルト33から退避する。このメンテナンス位置には、各インクジェットヘッド12K、12C、12M、12Yを保湿するための保湿ユニット450が設けられている。長時間使用しない場合は、ヘッド支持フレーム440をメンテナンス位置に位置させ、保湿ユニット450によって各インクジェットヘッド12K、12C、12M、12Yを保湿する。これにより、乾燥による不吐出が防止される。

## 【0157】

印字位置とメンテナンス位置との間には、各インクジェットヘッド12K、12C、12M、12Yのノズル面を清掃するためのヘッドクリーニングユニット460が設けられている。各インクジェットヘッド12K、12C、12M、12Yは、印字位置からメンテナンス位置に移動する際、そのノズル面に払拭ウェブが押圧当接され、これにより、ノズル面が払拭清掃される。払拭ウェブとしては、シート状のインク吸収体を用いることができる。以下、このヘッドクリーニングユニット460の構成について説明する。

## 【0158】

## [ヘッドクリーニングユニットの構成]

図11は、ヘッドクリーニングユニットの構成を示す側面図である。同図に示すように、ヘッドクリーニングユニット460は、各インクジェットヘッド12K、12C、12M、12Yに対応して設けられたクリーナー500K、500C、500M、500Yと、そのクリーナー500K、500C、500M、500Yがセットされるラック470とで構成されている。

## 【0159】

ラック470は、上端部が開口した箱状に形成されており、その内部に各クリーナー500K、500C、500M、500Yを装着するための装着部472K、472C、472M、472Yが形成されている。各クリーナー500K、500C、500M、500Yは、各装着部472K、472C、472M、472Yの上端開口部から鉛直下向きに差し込むことにより、各装着部472K、472C、472M、472Yにセットされる。

## 【0160】

このラック470は、インクジェット記録装置の装置本体フレームに設けられた図示しない昇降装置に支持されて、水平面に対して垂直に昇降移動自在に設けられている。

## 【0161】

## [クリーナーの構成]

次に、クリーナー500K、500C、500M、500Yの構成について説明する。なお、各クリーナー500K、500C、500M、500Yの基本構成は共通しているので、ここでは、クリーナー500として、その構成を説明する。

## 【0162】

図12はクリーナーの平面図、図13はクリーナーの正面部分断面図、である。

## 【0163】

図12、図13に示すように、クリーナー500は、押圧ローラー518に帯状に形成された払拭ウェブ510を巻き掛け、この押圧ローラー518に巻き掛けた払拭ウェブ510をラインヘッドのノズル面に押圧当接させることにより、ラインヘッドのノズル面を払拭清掃する。

## 【0164】

このクリーナー500は、ケース512と、払拭ウェブ510を繰り出す繰出軸514と、払拭ウェブ510を巻き取る巻取軸516と、繰出軸514から繰り出された払拭ウェブ510が押圧ローラー518に巻き掛けられるようにガイドする前段ガイド560と、押圧ローラー518と、押圧ローラー518に巻き掛けられた払拭ウェブ510が巻取軸516に巻き取られるようにガイドする後段ガイド564と、払拭ウェブ510を駆動

10

20

30

40

50

する駆動ローラー 524 とを備えて構成されている。

【0165】

繰出軸 514 は、水平に配設されており、その基端部をケース 512 に設けられた軸受部（図示せず）に回動自在に支持されている。この繰出軸 514 には、繰出リール 538 が装着されている。繰出リール 538 は、繰出軸 514 に固定して取り付けられており、繰出軸 514 と一体的に回転する。

【0166】

巻芯 510A にロール状に巻回された払拭ウェブ 510 は、この繰出リール 538 に巻芯 510A を嵌め込むことにより、繰出軸 514 に装着される。

【0167】

巻取軸 516 は、繰出軸 514 の下方位置に水平に配設されている。すなわち、巻取軸 516 と繰出軸 514 とは、上下に並列して配置されている。この巻取軸 516 は、その基端部近傍をケース 512 に設けられた軸受部（図示せず）に回動自在に支持されている。

【0168】

巻取軸 516 には、基端部にフランジ 542a を有する巻取リール 542 が取り付けられている。この巻取リール 542 は、軸部の内周に滑り部材 544 が取り付けられており、回転方向に一定以上の負荷が掛かると、巻取軸 516 に対して滑るように構成されている。

【0169】

払拭ウェブ 510 の先端に取り付けられた巻芯 510B は、この巻取リール 542 に嵌め込むことにより、巻取軸 516 に装着される。

【0170】

また、この巻取軸 516 は、基端部がケース 512 の外側に突出して設けられている。そして、その突出した基端部に巻取ギア 558 が固着されている。巻取軸 516 は、この巻取ギア 558 が回転駆動されることにより回転する。

【0171】

押圧ローラー 518 は、その両端部に軸部（図示せず）が突出して設けられており、この軸部を一対の軸支持部 546L、546R に軸支されて、回動自在かつ搖動自在に支持されている。

【0172】

前段ガイド 560 は、繰出軸 514 から繰り出された払拭ウェブ 510 が、押圧ローラー 518 に巻き掛けられるようにガイドする。一方、後段ガイド 564 は、押圧ローラー 518 に巻き掛けられた払拭ウェブ 510 が、水平に設置された巻取軸 516 に巻き取れるようにガイドする。

【0173】

駆動ローラー 524 は、ケース 512 の底面部近傍であって、後段ガイド 564 の下方位置に配置されている。この駆動ローラー 524 は、払拭ウェブ 510 が、巻取軸 516 に巻き取られるように、駆動を与えながらガイドする。

【0174】

この駆動ローラー 524 は、巻取軸 516 と平行に設けられており、その基端部近傍をケース 512 に設けられた軸受部（図示せず）に回動自在に支持されている。

【0175】

また、この駆動ローラー 524 は、その回転軸の基端部がケース 512 の外側に突出して設けられている。そして、その突出した回転軸の基端部にローラー駆動ギア 586 が固着されている。駆動ローラー 524 は、このローラー駆動ギア 586 が回転駆動されることにより回転する。

【0176】

各インクジェットヘッド 12K、12C、12M、12Y は、印字位置からメンテナンス位置に移動する過程で、そのノズル面に払拭ウェブ 510 が押圧当接されて、ノズル面

10

20

30

40

50

が払拭清掃される。

【0177】

なお、本実施形態においては、ノズル面に接触させ、清掃する部材として、払拭ウェブを例に、説明したが、ゴム製のブレードをノズル面に接触させて製造することもできる。ゴム製のブレードを用いて清掃する方法としては、従来と同様の方法により行うことができる。

【0178】

[メンテナンス液]

次に、本発明のインクジェット記録装置に備えられるメンテナンス液について説明する。メンテナンス液を用いることで、より効果的に洗浄を行うことができる。

10

【0179】

メンテナンス液としては、色材及び乾燥防止剤を除いたインクの成分の内、最も構成比が高い成分か、またはそれを主成分として更に残りの成分も含む溶液で構成される。即ち、乾燥防止液は、液体の主成分である水か、またはインクを構成する浸透剤、pH調整剤、防腐防カビ剤などの成分を含む水溶液等がこれに適合する。特に顔料インクの場合は、吐出口のインクのpH変化による分散性の低下を防止するために、水溶液のpHはインクと同程度であることが望ましい。更に、親液部分との濡れを向上させる為に、界面活性剤、アルコールなどにより乾燥防止液の表面張力を調整しても良い。メンテナンス液としては、以下の物を挙げることができる。

【0180】

メンテナンス液は、SP値（溶解度パラメータ）が30.0以下の溶剤を全溶剤中50質量%以上含むことを特徴とする。SP値が30.0以下の溶剤を全溶剤中50質量%以上含有することにより、メンテナンス性を向上させることができる。

20

【0181】

上記溶剤を用いる以外に水を含むことが好ましいが、その他特に限定されるものではない。インクジェットヘッドのインク固着物を除去性向上の観点から、更に、pHを調製する調整剤、界面活性剤を含有することが好ましく、更に、必要に応じて、防黴剤、防錆剤、防腐剤、粘度調整剤との他の添加剤を用いることができる。

【0182】

[SP値が30.0以下の溶剤]

30

本発明の実施形態に用いるSP値30.0以下の溶剤（以下、溶剤）は、全溶剤中50質量%以上含有するが、インクジェットヘッドのインク固着物の除去性向上の観点から、更に、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。50質量%未満であると、固着物の除去能が不十分となる。本発明でいう溶剤の溶解度パラメーター（SP値）とは、分子凝集エネルギーの平方根で表される値で、R. F. F. e d o r s, P o l y m e r E n g i n e e r i n g S c i e n c e, 14, p 147 (1967)に記載の方法で計算することができ、本発明においてはこの数値を採用する。

【0183】

本発明におけるSP値が30.0以下の溶剤として好ましい化合物の具体例とそのSP値（カッコ内）を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

40

【0184】

<具体例>

ジエチレングリコールモノエチルエーテル（22.4）

ジエチレングリコールモノブチルエーテル（21.5）

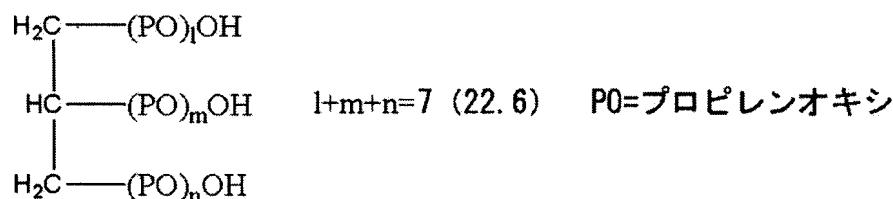
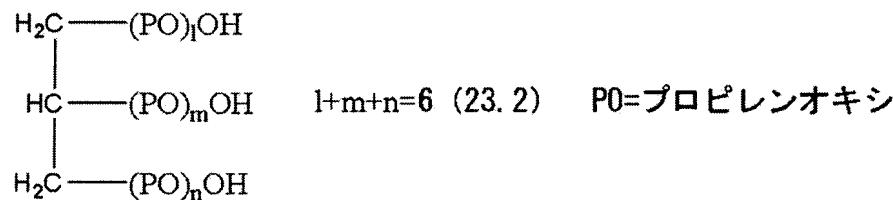
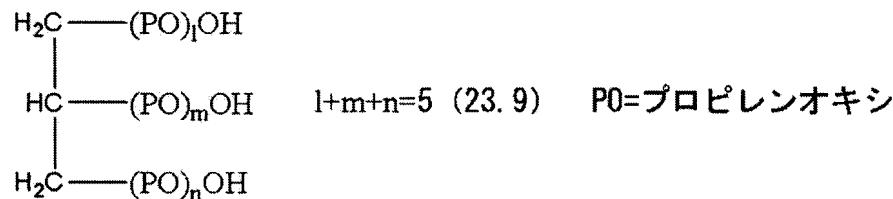
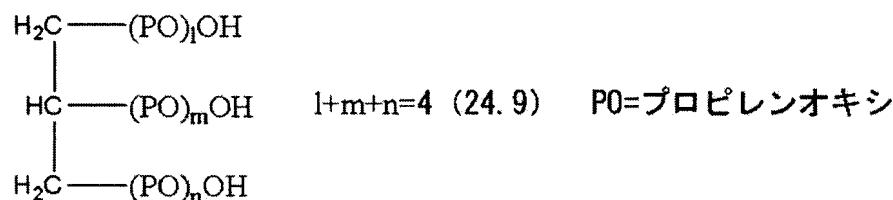
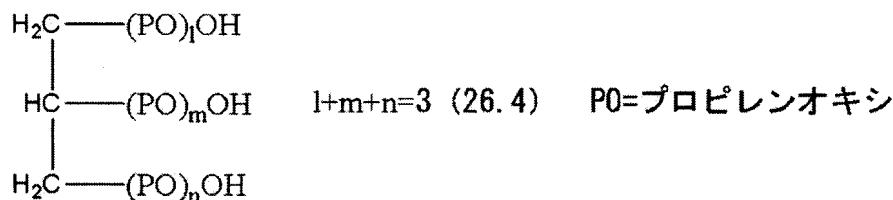
トリエチレングリコールモノブチルエーテル（21.1）

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（21.3）

ジプロピレングリコール（27.2）

【0185】

## 【化1】



10

20

30

## 【0186】

- $n \text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{AO})_4 - \text{H}$  ( $\text{AO} = \text{EO}$  又は  $\text{PO}$  で、 比率は  $\text{EO} : \text{PO} = 1 : 1$ )  
(20.1)
- $n \text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{AO})_{10} - \text{H}$  ( $\text{AO} = \text{EO}$  又は  $\text{PO}$  で、 比率は  $\text{EO} : \text{PO} = 1 : 1$ )  
(18.8)
- $\text{HO}(\text{A}'\text{O})_{40} - \text{H}$  ( $\text{A}'\text{O} = \text{EO}$  又は  $\text{PO}$  で、 比率は  $\text{EO} : \text{PO} = 1 : 3$ )  
(18.7)
- $\text{HO}(\text{A}''\text{O})_{55} - \text{H}$  ( $\text{A}''\text{O} = \text{EO}$  又は  $\text{PO}$  で、 比率は  $\text{EO} : \text{PO} = 5 : 6$ )  
(18.8)
- $\text{HO}(\text{PO})_3 - \text{H}$  (24.7)
- $\text{HO}(\text{PO})_7 - \text{H}$  (21.2)
- 1,2-ヘキサンジオール (27.4)

40

本明細書において、 $\text{EO}$ 、 $\text{PO}$ はエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基を表す。

## 【0187】

これらは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

## 【0188】

本発明の実施形態において、SP値30.0以下の溶剤を全溶剤中50質量%以上含むが、インク固着物の溶解性、膨潤性の向上の観点から、SP値24以下の溶剤であることが好ましく、SP値22以下の溶剤であることがより好ましい。

50

## 【0189】

また本発明においては、本発明の効果を損なわない範囲で、他の溶剤を併用しても良い。

## 【0190】

本発明の有機膜の形成方法により形成された有機膜を用いたノズルプレートは、機械的耐久性および化学的耐久性に優れているので、上記メンテナンス液を用いて、上記クリーナーによりインクジェットヘッドのノズル面の清掃を行ってもノズル面が劣化することなく、メンテナンスを行うことができる。

## 【0191】

以上、有機膜形成方法、ノズルプレート、インクジェット記録装置について詳細に説明したが、本発明は、以上の例には限定されず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変形を行ってもよいのはもちろんである。

## 【実施例】

## 【0192】

次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0193】

Si 基材上に Si 酸化膜を形成し、その上にシランカップリング剤によるフルオロカーボン系の撥水膜を形成した試料を用いた。前処理工程、後処理工程については、次の処理を行い、試料を作成した。

## 【0194】

## 〔試料1：比較例〕

前処理工程として O<sub>2</sub> プラズマ処理を行い、成膜後、後処理工程として 150 で 4 時間ベーク処理を行った。

## 【0195】

## 〔試料2：実施例〕

前処理工程として、Ar プラズマ処理 (300W、Ar-gas flow = 20 sccm) を行った後、水蒸気を含む雰囲気下 (140 雰囲気中に 0.2 mL の水を蒸発) で暴露処理を行い、100 の恒温槽中で 1 時間脱水処理を行った後、成膜を行った。成膜後、後処理工程として、温度 60 、湿度 70 % の雰囲気下で 1 時間、水蒸気の導入を行い、温度 100 、湿度 5 % の雰囲気下で 1 時間、脱水処理を行った。

## 【0196】

## 〔試料3：比較例〕

前処理工程として、Ar プラズマ処理 (300W、Ar-gas flow = 20 sccm) を行った後、水蒸気を含む雰囲気下 (140 雰囲気中に 0.2 mL の水を蒸発) で暴露処理を行い、100 の恒温槽中で 1 時間脱水処理を行った後、成膜を行った。成膜後、後処理工程として、100 で 1 時間、ベーク処理をおこなった。前処理工程は、本発明の有機膜の形成方法に含まれるが、後処理工程は、本発明の有機膜の形成方法に含まれない試料である。

## 【0197】

## 〔メンテナンス試験〕

試料1、および試料2を用いて、有機膜表面が乾燥状態 (DRY 条件) で、乾燥したシート状のインク吸収体を 10 kPa ~ 100 kPa の範囲で、回転させながら、接触させ、両試料に有意差が確認されるまで、メンテナンス処理を行った。また、インクの付着を除去しやすくするために、アルカリ性のメンテナンス液をシートに含ませ (WET 条件) 、同様に両試料に有意差が出るまで、メンテナンス処理を行った。メンテナンス処理終了後の各試料の静的接触角を純水で測定した。DRY 条件での結果を図 14 に、WET 条件での結果を図 15 に示す。

## 【0198】

## 〔浸漬試験〕

10

20

30

40

50

試料 1 から 3 を用いて、インクに浸漬した後の試料の評価を行った。浸漬条件は、ボトルにインクと試料を入れ、60℃に設定した恒温槽に設置し、所定の時間で取り出し、浸漬に使用したインクでその静的接触角を測定した。各試料に有意差が確認されるまで、再浸漬を繰り返した。

【0199】

なお、浸漬に用いるインクは下記の組成のインクを用いた。また、インクのpHは、いずれの組成においてもpH=9.0であった。

【0200】

(インク1の組成)

|                          |   |     |
|--------------------------|---|-----|
| シアノ分散液1(顔料濃度で)           | : | 3%  |
| 樹脂粒子分散物P-2               | : | 7%  |
| サンニックスGP-250(三洋化成工業(株)製) | : | 10% |
| トリプロピレングリコールモノメチルエーテル    | : | 10% |
| オルフィンE1010(日信化学製、界面活性剤)  | : | 1%  |
| イオン交換水                   | : | 残部  |

10

(インク2の組成)

|                          |   |    |
|--------------------------|---|----|
| シアノ分散液1(顔料濃度で)           | : | 2% |
| 樹脂粒子分散物P-2               | : | 8% |
| サンニックスGP-250(三洋化成工業(株)製) | : | 8% |
| トリプロピレングリコールモノメチルエーテル    | : | 8% |
| オルフィンE1010(日信化学製、界面活性剤)  | : | 1% |
| イオン交換水                   | : | 残部 |

20

(インク3の組成)

|                          |   |    |
|--------------------------|---|----|
| シアノ分散液1(顔料濃度で)           | : | 4% |
| 樹脂粒子分散物P-2               | : | 7% |
| サンニックスGP-250(三洋化成工業(株)製) | : | 9% |
| トリプロピレングリコールモノメチルエーテル    | : | 9% |
| オルフィンE1010(日信化学製、界面活性剤)  | : | 1% |
| イオン交換水                   | : | 残部 |

30

インク1で行った結果を図16に示す。また、結果は記載していないが、インク2およびインク3(インクの含有率が異なる)についても同様の結果が示された。

【0201】

図14、15の結果より、本発明の前処理および後処理を行った試料は、DRY、WET条件でのメンテナンス試験に耐えることができる事が確認できた。また、図16の結果より、本発明の前処理および後処理を行った試料のみが、浸漬試験に対して、耐久性を示していた。

【0202】

以上より、試料2は、良好な耐摩性と撥水性を有しており、本発明の前処理と後処理を行うことにより、良好な耐摩性と撥水性を同時に発現することができる処理であるといえる。したがって、インクジェットヘッド用ノズルプレートの撥水膜として、メンテナンス液・水溶性インクに対して、高い耐久性を有することが示された。

40

【符号の説明】

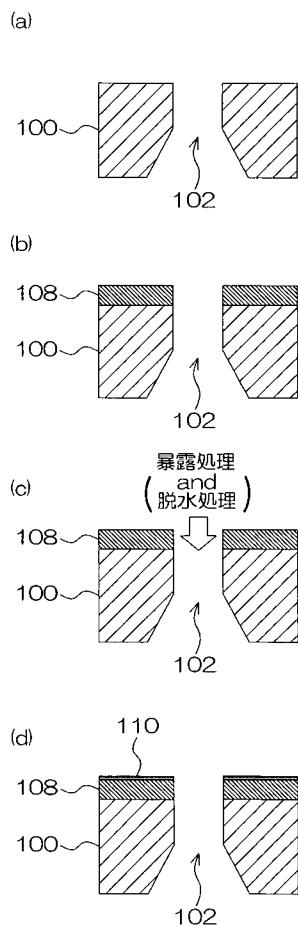
【0203】

10...インクジェット記録装置、12(12K、12C、12M、12Y)...インクジェットヘッド、50...ヘッド、51...ノズル、52...圧力室、54...インク供給口、55...共通液室、58...圧電素子、60ノズルプレート、62、110、210、320...有機膜、100...基材、102...ノズル孔、108...未結合手および酸化層、209...中間層、304...第1プラズマ重合膜、306...第2プラズマ重合膜。308...マスク、314...段差構造、440...ヘッド支持フレーム、442L、442R...サイドプレート、444...連結フレーム、448K、448C、448M、448Y...取り付け部、450...

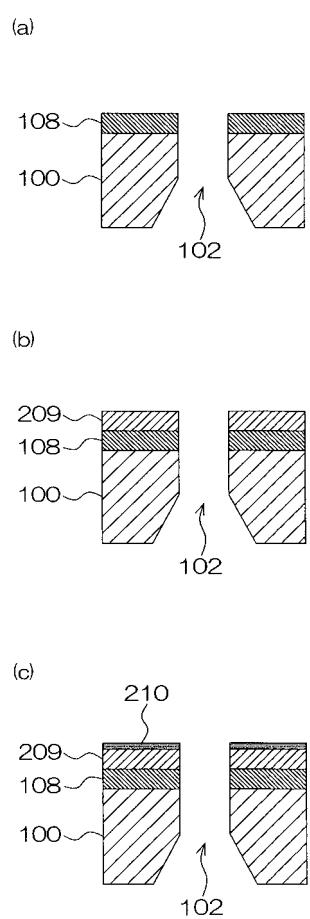
50

保湿ユニット、460...ヘッドクレーニングユニット、470...ラック、472K、472C、472M、472Y...装着部、500(500K、500C、500M、500Y)...クリーナー、510...払拭ウェブ、110A、110B...軸心、512...ケース、514...繰出軸、516...巻取軸、518...押圧ローラー、524...駆動ローラー、538...繰出リール、542...巻取リール、542a...フランジ、544...滑り部材、546L、546R...軸支持部、558...巻取ギア、560...前段ガイド、564...後段ガイド、586...駆動ギア

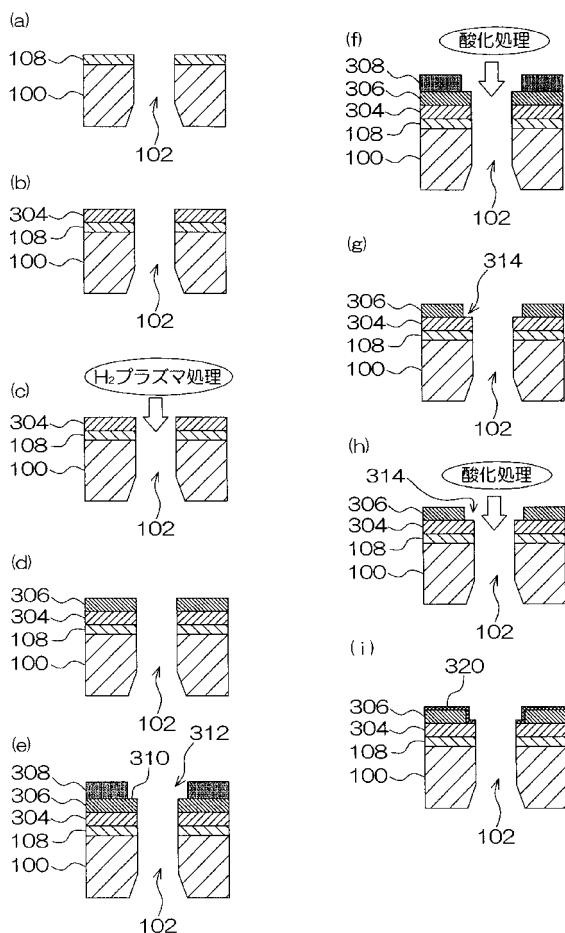
【図1】



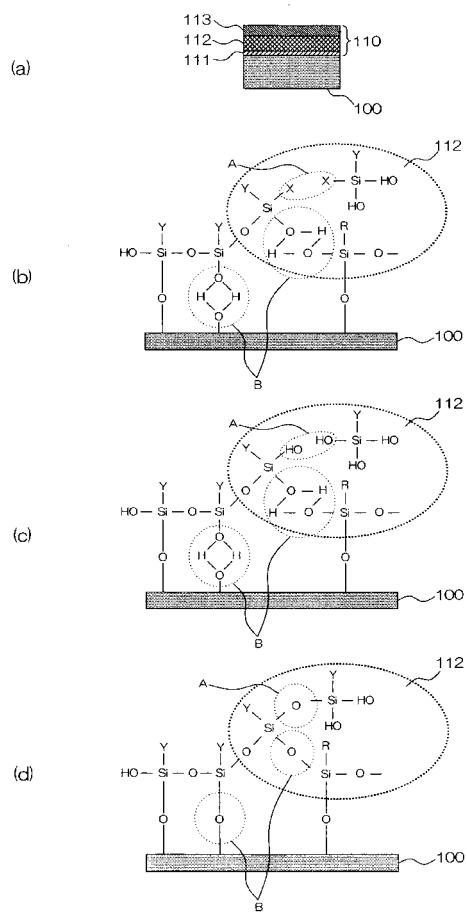
【図2】



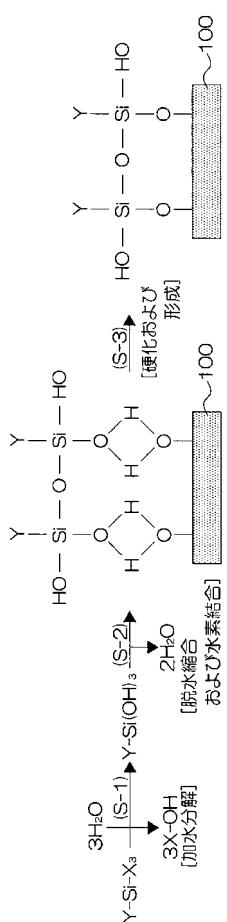
【図3】



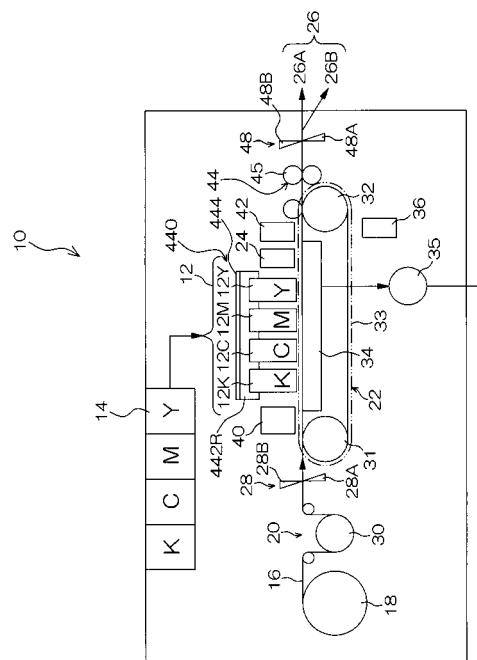
【 図 5 】



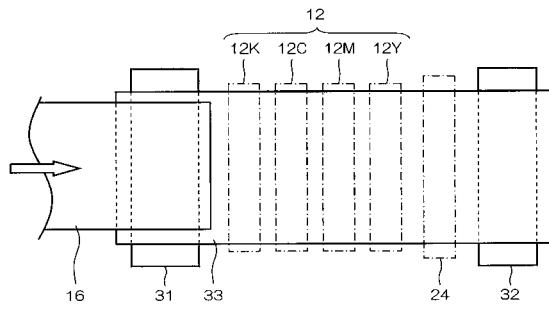
〔 四 4 〕



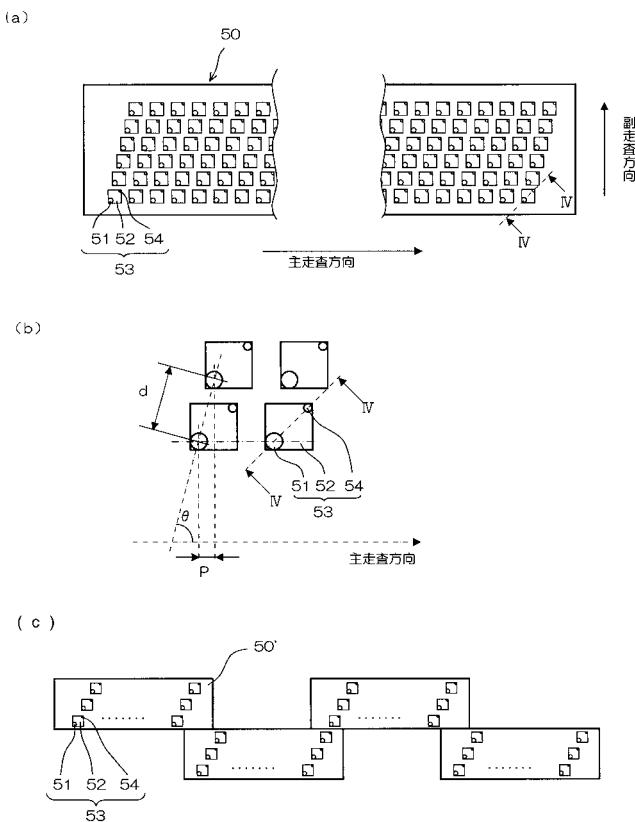
【 四 6 】



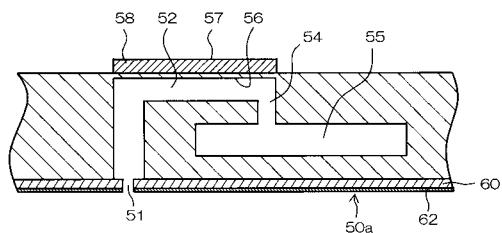
【図7】



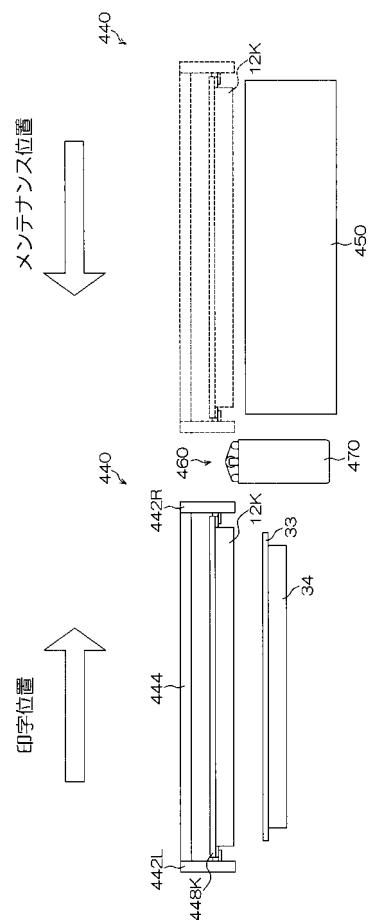
【図8】



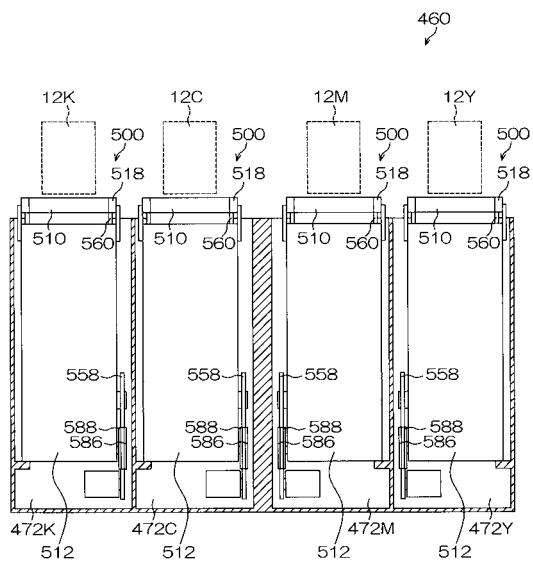
【図9】



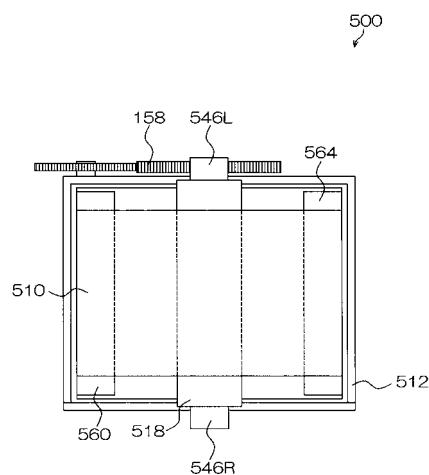
【図10】



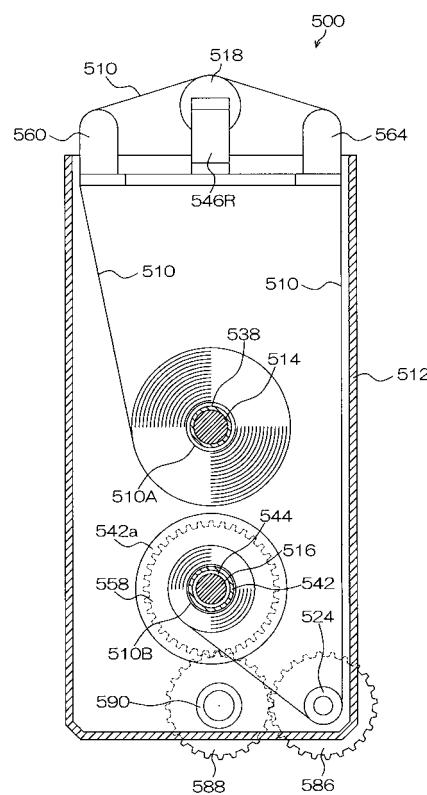
【図 1 1】



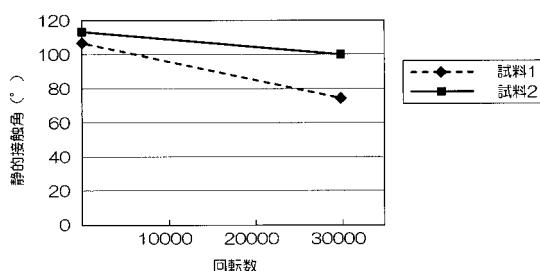
【図 1 2】



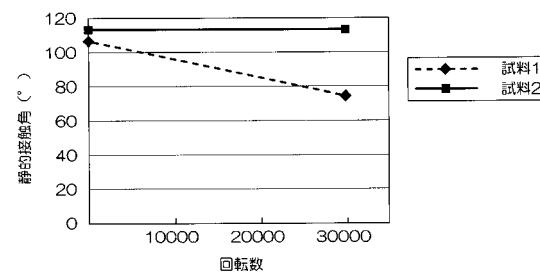
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】



【図 16】

