

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7681003号
(P7681003)

(45)発行日 令和7年5月21日(2025.5.21)

(24)登録日 令和7年5月13日(2025.5.13)

(51)国際特許分類

F I

B 4 1 J 2/335 1 0 1 A

B 4 1 J 2/335 1 0 1 H

請求項の数 16 (全26頁)

(21)出願番号	特願2022-514134(P2022-514134)	(73)特許権者	000116024
(86)(22)出願日	令和3年4月9日(2021.4.9)		ローム株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/015054		京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地
(87)国際公開番号	WO2021/206169	(74)代理人	100083806
(87)国際公開日	令和3年10月14日(2021.10.14)		弁理士 三好 秀和
審査請求日	令和6年2月20日(2024.2.20)	(74)代理人	100133514
(31)優先権主張番号	特願2020-71002(P2020-71002)		弁理士 寺山 啓進
(32)優先日	令和2年4月10日(2020.4.10)	(72)発明者	蔭山 聡
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		京都府京都市右京区西院溝崎町 2 1 番地
		審査官	佐藤 孝幸

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 サーマルプリントヘッド及びその製造方法並びにサーマルプリンタ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主面を有し前記主面に凸部が形成された基板と、
前記主面及び前記凸部に形成された抵抗体層と、
前記凸部の一部の発熱部において前記抵抗体層が露出するように前記抵抗体層を覆う配線層と、
前記基板の主面に前記抵抗体層及び前記配線層を覆うように形成された保護層と、を備え、
前記抵抗体層は、
タンタルを含有する主抵抗体層と、
前記主抵抗体層の下側に積層された窒化タンタルを含有する第 1 の副抵抗体層及び前記主抵抗体層の上側に積層された窒化タンタルを含有する第 2 の副抵抗体層の少なくとも一方と、を備え、
前記第 1 の副抵抗体層及び前記第 2 の副抵抗体層が含有する窒化タンタルは（ 1 1 1 ）配向及び（ 2 0 0 ）配向の面心立方格子構造の共晶体を含むサーマルプリントヘッド。

【請求項 2】

前記抵抗体層は、前記第 1 の副抵抗体層及び前記第 2 の副抵抗体層の両方を含む請求項 1 に記載のサーマルプリントヘッド。

【請求項 3】

前記保護層は、窒化シリコン及び酸化シリコンの少なくとも一つを含む請求項 1 又は 2

に記載のサーマルプリントヘッド。

【請求項 4】

前記配線層は、銅を含む請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のサーマルプリントヘッド。

【請求項 5】

前記抵抗体層と前記配線層との間に積層された補助抵抗体層をさらに備え、前記配線層は、前記発熱部において前記補助抵抗体層が露出するように前記補助抵抗体層を覆い、前記露出した補助抵抗体層は一部で前記抵抗体層が露出するように前記抵抗体層を覆う請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のサーマルプリントヘッド。

【請求項 6】

前記補助抵抗体層は、チタンを含む請求項 5 に記載のサーマルプリントヘッド。

【請求項 7】

前記基板はセラミック基板であり、前記凸部はガラスグレース層によって形成された請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のサーマルプリントヘッド。

【請求項 8】

前記発熱部は、前記凸部の頂部を含む領域に形成された請求項 7 に記載のサーマルプリントヘッド。

【請求項 9】

前記主抵抗体層は 22 % at m 以下の窒素をさらに含み、前記主抵抗体層が含有するタンタル及び前記窒素は体心立方格子構造を形成する請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のサーマルプリントヘッド。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のサーマルプリントヘッドと、前記サーマルプリントヘッドの発熱部に対向して配置されたプラテンと、を備えるサーマルプリンタ。

【請求項 11】

主面を有し前記主面に凸部が形成された基板を提供する工程と、
前記主面及び前記凸部に抵抗体層を形成する工程と、
前記凸部の一部の発熱部において前記抵抗体層が露出するように前記抵抗体層を覆う配線層を形成する工程と、
前記基板の主面に前記抵抗体層及び前記配線層を覆うように保護層を形成する工程と、
を含み、
前記抵抗体層は、
タンタルを含有する主抵抗体層と、
前記主抵抗体層の下側に積層された窒化タンタルを含有する第 1 の副抵抗体層及び前記主抵抗体層の上側に積層された第 2 の副抵抗体層の少なくとも一方と、を備え、
前記第 1 の副抵抗体層及び前記第 2 の副抵抗体層が含有する窒化タンタルは (1 1 1) 配向及び (2 0 0) 配向の面心立方格子構造の共晶体を含むサーマルプリントヘッドの製造方法。

【請求項 12】

前記抵抗体層を形成する工程は、チャンバ内において窒素ガスの流量を制御することにより前記主抵抗体層と前記第 1 の副抵抗体層及び前記第 2 の副抵抗体層の少なくとも一方とを堆積させる請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記抵抗体層を形成する工程の後で前記配線層を形成する工程の前に前記抵抗体層と前記配線層との間に積層されるように補助抵抗体層を形成する工程をさらに含み、

前記配線層を形成する工程は、前記発熱部において前記補助抵抗体層が露出するように前記補助抵抗体層を覆い、前記補助抵抗体層を形成する工程は前記露出した補助抵抗体層の一部で前記抵抗体層が露出するように前記抵抗体層を覆う請求項 11 又は 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記基板を提供する工程は、セラミック基板を提供する工程と、
前記セラミック基板の主面に凸部をガラスグレーズ層によって形成する工程と、をさらに
含む請求項 11 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記基板を提供する工程は、半導体基板を提供する工程と、
前記半導体基板の主面に異方性エッチングにより凸部を形成する工程と、
前記凸部を形成した基板の主面及び凸部を覆うように絶縁層を形成する工程と、をさら
に含み、
前記抵抗体層を形成する工程は前記絶縁層に前記抵抗体層を形成し、
前記保護層を形成する工程は前記絶縁層、前記抵抗体層及び前記配線層を覆うように前
記保護層を形成する請求項 11 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 16】

前記凸部を形成する工程は、
第 1 異方性エッチングにより前記凸部の頂面を両側から挟む第 1 傾斜面を形成する工程
と、
第 2 異方性エッチングにより前記頂面と前記第 1 傾斜面との間に第 2 傾斜面を形成する
工程と、を含み、
前記抵抗体層は前記凸部の頂面、前記第 1 傾斜面及び前記第 2 傾斜面の少なくとも一つ
に形成された請求項 15 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、サーマルプリントヘッド及びその製造方法並びにサーマルプリンタに関し
、詳しくは、抵抗体層にタンタル及び窒素を含む材料を使用したものに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、セラミック基板の表面にグレーズ層を設け、グレーズ層の表面の一部分に部分グ
レーズ層をさらに設け、グレーズ層から部分グレーズ層にまでまたがって発熱抵抗層を設
け、発熱抵抗層のうちの発熱領域をはさんで発熱抵抗層の表面に導体を設けてなるサーマ
ルプリントヘッドが提供されている（特許文献 1 を参照）。また、半導体基板に異方性エ
ッチングを行って主面に傾斜側面を有する天面を形成し、この半導体基板に絶縁層、抵抗
体層、配線層、絶縁性保護層等を順に形成してなるサーマルプリントヘッドも提供されて
いる（特許文献 2 を参照）。

30

【0003】

このようなサーマルプリントヘッドの抵抗体層は、窒化タンタルによって形成されるこ
とがあり、窒化タンタルには電気伝導を確保するために比較的低濃度の窒素を含有する Ta_2N
などが使用されることがあった（特許文献 3、4 を参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開昭 60-42069 号公報

【文献】特開 2017-114057 号公報

【文献】特開昭 63-257653 号公報

【文献】特開平 4-93262 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、低濃度の窒素を含有する窒化タンタルで抵抗体層を形成すると、隣接す
る絶縁層及び保護層から抵抗体層に酸素が拡散し、抵抗率が増加するなど特性が劣化する
ことがあった。

50

【0006】

この開示は、上述の実情に鑑みて提案されるものであって、タンタル及び窒素で構成された抵抗体層であって、隣接する層からの酸素の拡散を低減して特性の劣化を抑制するような抵抗体層を含むサーマルプリントヘッド及びその製造方法並びにサーマルプリンタ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】

【0007】

上述の課題を解決するために、この出願に係るサーマルプリントヘッドは、主面を有し主面に凸部が形成された基板と、主面及び凸部に形成された抵抗体層と、凸部の一部の発熱部において抵抗体層が露出するように抵抗体層を覆う配線層と、基板の主面に抵抗体層及び配線層を覆うように形成された保護層と、を備え、抵抗体層は、タンタルを含有する主抵抗体層と、主抵抗体層の下側に積層された窒化タンタルを含有する第1の副抵抗体層及び前記主抵抗体層の上側に積層された窒化タンタルを含有する第2の副抵抗体層の少なくとも一方と、を備え、第1の副抵抗体層及び第2の副抵抗体層が含有する窒化タンタルは(111)配向及び(200)配向の面心立方格子構造の共晶体を含んでいる。

10

【0008】

この出願に係るサーマルプリンタは、前記サーマルプリントヘッドと、サーマルプリントヘッドの発熱部に対向して配置されたプラテン、とを備えている。

【0009】

この出願に係るサーマルプリントヘッドの製造方法は、主面を有し前記主面に凸部が形成された基板を提供する工程と、主面及び凸部に抵抗体層を形成する工程と、凸部の一部の発熱部において抵抗体層が露出するように抵抗体層を覆う配線層を形成する工程と、基板の主面に抵抗体層及び配線層を覆うように保護層を形成する工程と、を含み、抵抗体層は、タンタルを含有する主抵抗体層と、主抵抗体層の下側に積層された窒化タンタルを含有する第1の副抵抗体層及び前記主抵抗体層の上側に積層された第2の副抵抗体層の少なくとも一方と、を備え、第1の副抵抗体層及び第2の副抵抗体層が含有する窒化タンタルは(111)配向及び(200)配向の面心立方格子構造の共晶体を含んでいる。

20

【発明の効果】

【0010】

この開示によると、隣接する絶縁層及び保護層からタンタル及び窒素で構成された抵抗体層への酸素の拡散を低減し、酸素の拡散による抵抗体層の特性の劣化を抑制することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、第1の実施の形態のサーマルプリントヘッドが有するヘッド基板の断面図である。

【図2】図2は、第1の実施の形態の抵抗体層の断面図である。

【図3】図3は、第1の実施の形態の抵抗体層の他の態様を示す断面図である。

【図4】図4は、第1の実施の形態のサーマルプリントヘッドのプロセスフロー図である。

【図5】図5は、第1の実施の形態のサーマルプリントヘッドのプロセスフロー図である。

40

【図6】図6は、窒素含有量と窒化タンタルの抵抗率及びその面内ばらつきの関係を示すグラフである。

【図7】図7は、抵抗体層の窒素含有量とSST耐圧との関係を示すグラフである。

【図8】図8は、第1の実施の形態のサーマルプリントヘッドのプロセスフロー図である。

【図9】図9は、第1の実施の形態のサーマルプリントヘッドのプロセスフロー図である。

【図10】図10は、第2の実施の形態のサーマルプリントヘッドが有するヘッド基板の断面図である。

【図11】図11は、第2の実施の形態の抵抗体層の断面図である。

【図12】図12は、第2の実施の形態の抵抗体層の他の態様を示す断面図である。

【図13】図13は、第2の実施の形態のサーマルプリントヘッドのプロセスフロー図で

50

ある。

【図 1 4】図 1 4 は、第 2 の実施の形態のサーマルプリントヘッドのプロセスフロー図である。

【図 1 5】図 1 5 は、第 2 の実施の形態のサーマルプリントヘッドのプロセスフロー図である。

【図 1 6】図 1 6 は、第 2 の実施の形態のサーマルプリントヘッドのプロセスフロー図である。

【図 1 7】図 1 7 は、第 2 の実施の形態のサーマルプリントヘッドのプロセスフロー図である。

【図 1 8】図 1 8 は、第 2 の実施の形態のサーマルプリントヘッドのプロセスフロー図である。

【図 1 9】図 1 9 は、実験例の抵抗体層の断面図である。

【図 2 0】図 2 0 は、実験例の抵抗体層における元素の分布を示す図である。

【図 2 1】図 2 1 は、実験例におけるエネルギーと発熱効率及び抵抗率の変化率との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、サーマルプリントヘッド及びその製造方法並びにサーマルプリンタについて、図面を参照して詳細に説明する。開示される実施の形態は、すべて例示のためであり、開示された実施の形態に限らず当業者に自明な範囲で様々な態様が含まれることはいうまでもない。

【0013】

以下の説明で使用する図面は、いずれも模式的に描かれている。これらの図面は、理解を容易にするために適宜省略され、適宜誇張されて描かれている場合がある。図面におけるどちら側かについて説明する場合には、図面中の符号が正立するように図面を置いて図面を見るものとする。

【0014】

（第 1 の実施の形態）

第 1 の実施の形態のサーマルプリントヘッドは、主面を有し主面に凸部が形成された基板と、主面及び凸部に形成された抵抗体層と、凸部の一部の発熱部において抵抗体層が露出するように抵抗体層を覆う配線層と、基板の主面に抵抗体層及び配線層を覆うように形成された保護層と、を備え、抵抗体層は、タンタルを含有する主抵抗体層と、主抵抗体層の下側に積層された窒化タンタルを含有する第 1 の副抵抗体層及び主抵抗体層の上側に積層された窒化タンタルを含有する第 2 の副抵抗体層の少なくとも一方と、を備え、第 1 の副抵抗体層及び第 2 の副抵抗体層が含有する窒化タンタルは（111）配向及び（200）配向の面心立方格子構造の共晶体を含んでいる。第 1 の副抵抗体層及び第 2 の副抵抗体層は、隣接する基板及び保護層から抵抗体層の主抵抗体層への酸素の拡散を低減し、酸素の拡散による抵抗体層の特性の劣化を抑制することができる。

【0015】

抵抗体層は、第 1 の副抵抗体層及び第 2 の副抵抗体層の両方を含んでもよい。第 1 の副抵抗体層及び第 2 の副抵抗体層は、それぞれ隣接する基板及び保護層から抵抗体層のタンタル層への酸素の拡散を低減することができる。

【0016】

保護層は、窒化シリコン及び酸化シリコンの少なくとも一つを含んでもよい。保護層は、抵抗体層及び配線層を覆って電氣的及び機械的に隔離することができる。

【0017】

配線層は、銅を含んでもよい。銅は電気伝導度が高く、低損失で電流を流すことができる。

【0018】

抵抗体層と配線層との間に積層された補助抵抗体層をさらに備え、配線層は、発熱部に

において補助抵抗体層が露出するように補助抵抗体層を覆い、露出した補助抵抗体層は一部で抵抗体層が露出するように抵抗体層を覆ってもよい。補助抵抗体によって、発熱の効率をさらに高めることができる。

【0019】

補助抵抗体層は、チタンを含んでもよい。薄膜に形成されたチタンは、抵抗体として発熱することができる。

【0020】

基板はセラミック基板であり、凸部はガラスグレーズ層によって形成されていてもよい。セラミック基板は電気的な絶縁を提供し、ガラスグレーズ層は抵抗体層及び補助抵抗体層から発生した熱を蓄えることができる。

【0021】

発熱部は、凸部の頂部を含む領域に形成されていてもよい。発熱部に紙が容易に到達することができる。

【0022】

主抵抗体層は、22%atm以下の窒素を含み、主抵抗体層が含有するタンタル及び窒素は体心立方格子構造を形成してもよい。このような極低濃度の窒素を含む主抵抗体層は、抵抗率が低く大電流を流して発熱させることができる。

【0023】

第1の実施の形態のサーマルプリンタは、サーマルプリントヘッドと、サーマルプリントヘッドの発熱部に対向して配置されたプラテンと、を備えている。サーマルプリントヘッドは抵抗体の特性の劣化が抑制されているため、安定した性能を有するサーマルプリンタを提供することができる。

【0024】

第1の実施の形態のサーマルプリントヘッドの製造方法は、主面を有し主面に凸部が形成された基板を提供する工程と、主面及び凸部に抵抗体層を形成する工程と、凸部の一部の発熱部において抵抗体層が露出するように抵抗体層を覆う配線層を形成する工程と、基板の主面に抵抗体層及び配線層を覆うように保護層を形成する工程と、を含み、抵抗体層は、タンタルを含有する主抵抗体層と、主抵抗体層の下側に積層された窒化タンタルを含有する第1の副抵抗体層及び前記主抵抗体層の上側に積層された窒化タンタルを含有する第2の副抵抗体層の少なくとも一方と、を備え、第1の副抵抗体層及び第2の副抵抗体層が含有する窒化タンタルは(111)配向及び(200)配向の面心立方格子構造の共晶体を含んでいる。第1の副抵抗体層及び第2の副抵抗体層は、隣接する基板及び保護層から抵抗体層のタンタル層への酸素の拡散を低減し、酸素の拡散による抵抗体層の特性の劣化を抑制することができる。

【0025】

抵抗体層を形成する工程は、チャンバ内において窒素ガスの流量を制御することにより主抵抗体層と第1の副抵抗体層及び第2の副抵抗体層の少なくとも一方とを堆積させてもよい。窒素ガスの流量を制御するだけで足りるため容易である。

【0026】

抵抗体層を形成する工程の後で配線層を形成する工程の前に抵抗体層と配線層との間に積層されるように補助抵抗体層を形成する工程をさらに含み、発熱部において、配線層を形成する工程は補助抵抗体層が露出するように補助抵抗体層を覆い、補助抵抗体層を形成する工程は露出した補助抵抗体層の一部で抵抗体層が露出するように抵抗体層を覆ってもよい。補助抵抗体によって、発熱の効率をさらに高めることができる。

【0027】

基板を提供する工程は、セラミック基板を提供する工程と、セラミック基板の主面に凸部をガラスグレーズ層によって形成する工程とをさらに含んでもよい。セラミック基板は電気的な絶縁を提供し、ガラスグレーズ層は抵抗体層及び補助抵抗体層から発生した熱を蓄えることができる。

【0028】

10

20

30

40

50

図1は、第1の実施の形態のサーマルプリントヘッド10が有するヘッド基板11の概略的な構造を示す断面図である。第1の実施の形態のサーマルプリントヘッド10において、アルミナのようなセラミックで構成されたヘッド基板11の平坦な主面11aには、ガラスグレーズ層により凸部12が形成され、凸部12は主面11aにおいて一方方向に延びている。凸部12は、断面がアール形状を有していてもよい。ヘッド基板11には、アルミナに代えて窒化アルミニウム（AlN）のような他の種類のセラミックを使用してもよい。凸部12を横切るように主面11a及び凸部12には、タンタル及び窒素から構成された抵抗体層21が形成されている。

【0029】

配線層22は、凸部12の一部に形成された複数の発熱部20において抵抗体層21が露出するように、抵抗体層21を覆っている。複数の発熱部20は、それぞれ矩形の平面形状を有し、図1の手前から奥に沿う方向に沿って並ぶ。複数の発熱部20は、凸部12の頂部を含む所定の領域に形成されてもよい。配線層22は、銅のような金属で形成される。配線層22は、チタンに銅を積層して形成してもよいし、銅とチタンの合金で形成してもよい。配線層22は、複数の発熱部20のそれぞれにつながる独立した配線を有する。配線層22は、外部電極27から供給された電流を伝送し、複数の発熱部20において露出する抵抗体層21に両側から独立した配線を経由して電流を供給する。

【0030】

保護層25は、酸化シリコンのような絶縁体で構成され、ヘッド基板11の主面11aに抵抗体層21及び配線層22を覆うように形成されている。保護層25は、窒化シリコンのような他の種類の絶縁体で形成されてもよい。外部電極27は、保護層25の上に露出し、保護層25を貫いて配線層22に接続している。

【0031】

ヘッド基板11は、通常、図示しない放熱板に固定される。放熱板はヘッド基板11が取り付けられる固定部材である。放熱板は金属板（例えば、アルミニウム板、銅板など）によって構成される。

【0032】

サーマルプリントヘッド10は、サーマルプリンタ110に含まれる図示しない取付部材に、ねじ止めなどによって固定される。サーマルプリンタ110は、ローラ状のプラテン101を有する。プラテン101は、サーマルプリントヘッド10の複数の発熱部20が並んで延びる方向（図1の手前から奥に沿う方向）に沿って延び、複数の発熱部20に対向して配置される。サーマルプリンタ110が使用される際には、プラテン101と複数の発熱部20との間に印字媒体102（例えば感熱紙など）が配置される。プラテン101に押圧された印字媒体102は、複数の発熱部20に接しながら移動する。印字媒体102は、図1の右側から左側に移動する。ローラ状のプラテン101に代えて平坦なプラテン（大きな曲率半径の曲面を有するプラテンを含む）を使用してもよい。

【0033】

図2に示すように、第1の実施の形態のサーマルプリントヘッド10においては、抵抗体層21は、窒化タンタルを含有する第1の副抵抗体層21a、タンタルを含有する主抵抗体層21b及び窒化タンタルを含有する第2の副抵抗体層21cが順に積層されて形成されている。主抵抗体層21bが含有するタンタルは、体心立方格子構造（BCC）であり、極低濃度の窒素を含んでもよい。この極低濃度とは、例えば2.2atm%以下である。第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cが含有する窒化タンタルは、（111）配向及び（200）配向の面心立方格子構造（FCC）の共晶体で構成されている。

【0034】

抵抗体層21において、主抵抗体層21bは低抵抗率であり、主要な電気伝導の経路となり、抵抗体層21の電気的特性の支配的な要因になっている。また、主抵抗体層21bは、窒素を含有しても極低濃度であり、展延性に優れている。したがって、主抵抗体層21bは、発熱部20を加熱するために主抵抗体層21bに大電流を断続的に流して膨張及び収縮のサイクルを繰り返しても、容易に断線することはない。

10

20

30

40

50

【0035】

抵抗体層21において、主抵抗体層21bは、第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cに積層され、電氣的に接続されている。したがって、仮に主要な電気伝導の経路となる主抵抗体層21bが断線したとしても、電気伝導は第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cを介して維持される。このため、抵抗体層21の全体が容易に断線することはない。

【0036】

抵抗体層21は、ヘッド基板11の主面11aに形成され、その一部は保護層25によって覆われている。ヘッド基板11はセラミックで構成されるが、セラミックにアルミナ(Al_2O_3)のような酸素を含有する材料が使用されている。また、保護層25は絶縁体で構成されるが、酸化シリコン(SiO_2)のような酸素を含有する材料が使用されることがある。このような酸素を含有する材料から抵抗体層21に酸素原子が侵入すること

10

【0037】

抵抗体層21においては、ヘッド基板11と主抵抗体層21bとの間に第1の副抵抗体層21aが介在し、主抵抗体層21bにヘッド基板11から影響が及ばないように保護している。例えば、アルミナのような酸素を含有する材料で構成されているヘッド基板11から酸素原子が抵抗体層21に侵入しても、第1の副抵抗体層21aが障壁となって侵入を第1の副抵抗体層21a内に留め、主抵抗体層21bへの到達を阻止している。

【0038】

また、保護層25と主抵抗体層21bとの間に第2の副抵抗体層21cが介在し、主抵抗体層21bに保護層25から影響が及ばないように保護している。例えば、保護層25が酸化シリコンのような酸素を含有する材料で構成されているときに、保護層25から酸素原子が抵抗体層21に侵入しても、第2の副抵抗体層21cが障壁となって侵入を第2の副抵抗体層21c内に留め、主抵抗体層21bへの到達を阻止している。

20

【0039】

このように、隣接するヘッド基板11及び保護層25から抵抗体層21に酸素原子が侵入しても、酸素原子は第1の副抵抗体層21a又は第2の副抵抗体層21c内に留められ、電氣的特性の支配的な要因になる主抵抗体層21bに侵入することは阻止されている。したがって、主抵抗体層21bに酸素原子が侵入することにより生じ得る特性の劣化は低減され、抵抗体層21を含むサーマルプリントヘッド10の電氣的特性は維持され、ひいてはサーマルプリントヘッド10の長寿命化が図られる。また、仮に主抵抗体層21bが断線したとしても、第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cを介して電気伝導が維持されるため、サーマルプリントヘッド10の長寿命化が図られる。

30

【0040】

図3は、抵抗体層21の他の態様を示す断面図である。図2においては、抵抗体層21は、第1の副抵抗体層21a、主抵抗体層21b及び第2の副抵抗体層21cが積層されていたが、このような構造に限らない。第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cは、隣接する層から抵抗体層21に酸素原子の侵入があり得る一方にのみ設けてもよい。

40

【0041】

図3(a)は、第1の副抵抗体層21aに主抵抗体層21bを積層して構成した抵抗体層21を示す断面図である。例えば、ヘッド基板11(図1参照)のセラミックが酸素を含有するアルミナ(Al_2O_3)で構成され、保護層25(図1参照)が酸素を含有しない窒化シリコン(SiN)で構成されている場合には、ヘッド基板11から抵抗体層21に酸素原子が侵入することはいずれも得るが、保護層25から酸素原子は供給されない。したがって、主抵抗体層21bへの酸素原子の侵入を阻止するための障壁としては、ヘッド基板11と主抵抗体層21bとの間に介在するように第1の副抵抗体層21aを設ければよく、主抵抗体層21bは、第2の副抵抗体層21cが介在することなく保護層25に直接に接してもよい。

50

【0042】

このような場合、抵抗体層21にヘッド基板11から酸素原子が侵入しても、酸素原子は第1の副抵抗体層21a内に留められ、電気的特性の支配的な要因になる主抵抗体層21bに到達することは阻止されている。したがって、抵抗体層21を含むサーマルプリントヘッド10の電気的特性は維持され、ひいてはサーマルプリントヘッド10の長寿命化が図られる。

【0043】

図3(b)は、主抵抗体層21bに第2の副抵抗体層21cが積層して構成した抵抗体層21を示す断面図である。例えば、ヘッド基板11(図1参照)のセラミックが酸素を含有しない窒化アルミニウム(AlN)で構成され、保護層25(図1参照)が酸素を含有する酸化シリコン(SiO₂)で構成されている場合には、ヘッド基板11から酸素原子は供給されないが、保護層25から抵抗体層21に酸素原子が侵入することがあり得る。したがって、主抵抗体層21bへの酸素原子の侵入を阻止するための障壁としては、主抵抗体層21bと保護層25との間に介在するように第2の副抵抗体層21cを設ければよく、主抵抗体層21bは、第1の副抵抗体層21aが介在することなくヘッド基板11に直接に接してもよい。

【0044】

このような場合、抵抗体層21に保護層25から酸素原子が侵入しても、酸素原子は第2の副抵抗体層21c内に留められ、電気的特性の支配的な要因になる主抵抗体層21bに到達することは阻止されている。したがって、抵抗体層21を含むサーマルプリントヘッド10の電気的特性は維持され、ひいてはサーマルプリントヘッド10の長寿命化が図られる。

【0045】

このように、抵抗体層21が、主抵抗体層21bに第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cの一方のみが積層して構成される場合にも、主抵抗体層21bは第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cの一方に電気的に接続されている。したがって、仮に主要な電気伝導の経路となる主抵抗体層21bが断線したとしても、電気伝導は第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cの一方を介して維持される。このため、抵抗体層21の全体が容易に断線することなく、抵抗体層21を含むサーマルプリントヘッド10の長寿命化が図られている。

【0046】

第1の実施の形態のサーマルプリントヘッド10を組み込んでサーマルプリンタ110を構成してもよい。このようなサーマルプリンタ110は、サーマルプリントヘッド10と、サーマルプリントヘッド10の発熱部20に対向して配置されたプラテン101とを有している。第1の実施の形態のサーマルプリントヘッド10は長寿命化が図られているため、このようなサーマルプリントヘッド10を組み込んで構成したサーマルプリンタ110も長寿命化を図ることができる。

【0047】

図4から図5は、第1の実施の形態のサーマルプリントヘッド10のプロセスフロー図である。図4に示す工程においては、平坦な主面11aを有するアルミナのようなセラミックで構成されたヘッド基板11を提供し、ヘッド基板11の主面11aに一方方向に延びる凸部12を印刷などによりガラスグレーズ層によって形成する。ガラスグレーズ層は、例えば主面11aの上にスクリーン印刷されたガラスペーストを焼成することによって形成される。ヘッド基板11には、アルミナに代えて他の種類のセラミックを使用してもよい。図4から図5は、1個のサーマルプリントヘッド10に相当する1個のヘッド基板11を示す。実際には、ヘッド基板11の厚さ方向に沿って見て(平面視して)、矩形状の平面形状を有するセラミック基板に、複数のヘッド基板11が例えば格子状に含まれる。言い換えれば、セラミック基板はセラミックウェハーである。

【0048】

図5に示す工程においては、ヘッド基板11の主面11a及び凸部12を横切るように

抵抗体層 2 1 を形成する。図 2 に示したように、抵抗体層 2 1 は、第 1 の副抵抗体層 2 1 a、主抵抗体層 2 1 b 及び第 2 の副抵抗体層 2 1 c が順に積層されて構成されている。

【0049】

この工程では、図 4 に示した工程で主面 1 1 a に凸部 1 2 を形成したヘッド基板 1 1 をチャンバに格納し、チャンバに原料ガスの窒素ガスとキャリアガスのアルゴンガスの混合ガスを流し、タンタルをターゲットとしてスパッタして窒化タンタルを主面 1 1 a 及び凸部 1 2 に堆積させる。混合ガス中の窒素ガスの流量が大きくなるように調整することによって、高濃度の窒素を含有する第 1 の副抵抗体層 2 1 a 及び第 2 の副抵抗体層 2 1 c を堆積させる。また、窒素ガスの供給を停止し、アルゴンガスのみを流してタンタルをスパッタし、主抵抗体層 2 1 b を堆積させる。

10

【0050】

第 1 の副抵抗体層 2 1 a、主抵抗体層 2 1 b 及び第 2 の副抵抗体層 2 1 c の堆積は、スパッタはチャンバ内にヘッド基板 1 1 を格納したまま順に窒素ガスの流量を調整して行われる。このため、主抵抗体層 2 1 b を堆積させる工程において、第 1 の副抵抗体層 2 1 a を堆積させる工程で流した窒素ガスがチャンバ内に残留し、主抵抗体層 2 1 b に極低濃度の窒素が含有されることがある。

【0051】

図 6 は、スパッタにより成膜された窒化タンタルについて、窒素含有量と窒化タンタルの抵抗率及びその面内ばらつきの関係を示すグラフである。図中の曲線 a は窒化タンタルの抵抗率であり、曲線 b は窒化タンタル抵抗率の面内ばらつきである。

20

【0052】

成膜された窒化タンタルにおいて、窒素含有量は窒素ガスの流量に伴って増加し、横軸の窒素の含有量は窒素ガスの流量に読み替えることができる。曲線 a に示す抵抗率は、窒素の含有量又は窒素ガスの流量が増加するに従い増加している。一方、曲線 b に示す抵抗率の面内ばらつきは、窒素ガスの流量又は窒素の含有量が増加するに従い減少している。

【0053】

図中において、低濃度の窒素を含有する第 1 領域 R 1 は、抵抗体層 2 1 の内でタンタルを含有する主抵抗体層 2 1 a に対応している。第 1 領域 R 1 は、抵抗率が低く、発熱部 2 0 において大電流を流して発熱させるために使用されるが、抵抗率の面内ばらつきは大きくなっている。この第 1 領域 R 1 において、窒化タンタルは体心立方格子構造のような不安定な構造に成膜されている。第 1 領域 R 1 よりも窒素の含有量がさらに低い領域においても、同様に窒化タンタルは体心立方格子構造に成膜される。

30

【0054】

窒素の含有量が所定の濃度を超える高濃度の窒素を含有する第 2 領域 R 2 は、抵抗体層 2 1 の内で窒化タンタルを含有する第 1 の副抵抗体層 2 1 b 及び第 2 の副抵抗体層 2 1 c に対応している。第 2 領域 R 2 において抵抗率の面内ばらつきは小さく、窒化タンタルは安定した構造に成膜されたことを示しているが、抵抗率は高くなっている。このため、第 2 領域 R 2 は、大電流を流して発熱させるためには適していない。

【0055】

第 2 領域 R 2 は、チャンバに窒素ガスが過剰に供給された状態であり、窒素ガスの流量が増加しても窒化タンタルに含有される窒素の濃度の増加が飽和するような領域である。第 2 領域 R 2 の窒化タンタルは、含有する窒素の濃度が所定値を超えた (1 1 1) 配向及び (2 0 0) 配向の面心立方格子構造の共晶体のような安定な状態にある。この窒素の濃度の所定値 (所定の濃度) は、第 2 領域 R 2 における窒素含有量の下端 (図 6 においては左端) に対応している。

40

【0056】

図 7 は、スパッタにより成膜した窒化タンタルについて、窒素の含有量と耐圧性との関係を示すグラフである。この耐圧性は、ステップストレステスト (S S T) により測定した。耐圧性は、窒素含有量が増加するに従い減少している。図中において使用可能な第 3 領域 R 3 を耐圧性が 0.11 mJ 以上であるとすると、対応する使用可能な窒素の含有量

50

は約 22 atm% 以下であった。したがって、耐圧性の観点から、窒素の含有量が約 22 atm% 以下である極低濃度の窒化タンタルが使用可能である。

【0057】

第1の実施の形態によると、図2に示したように、抵抗体層21は、第1の副抵抗体層21a、主抵抗体層21b及び第2の副抵抗体層21cが順に積層されて構成されている。第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cを構成する窒化タンタルは、含有する窒素の濃度が所定値を超えて安定な状態にあり、窒素含有量の範囲は図6の領域R2にあってもよい。この領域R2において、窒化タンタルは(111)配向及び(200)配向の面心立方格子構造の共晶体で構成された安定した構造に成膜される。

【0058】

また、主抵抗体層21bは、極低濃度の窒素を含有してもよいタンタルから構成され、窒素含有量の範囲は図6の第1領域R1又はさらに窒素含有量が低い範囲にあってもよい。第1領域R1及びさらに窒素含有量が低い範囲では抵抗率のばらつきが大きく、窒化タンタルは不安定な構造に成膜される。主抵抗体層21bは、このように不安定な構造に成膜されるが、安定な構造を有する第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cの間に積層されている。したがって、抵抗体層21を構成する第1の副抵抗体層21a、主抵抗体層21b及び第2の副抵抗体層21cの全体では安定した構造を形成している。

【0059】

抵抗体層21において、第1の副抵抗体層21a、主抵抗体層21b及び第2の副抵抗体層21cの中で低抵抗率である主抵抗体層21bは、主要な電気伝導の経路となり、抵抗体層21の電気的特性の支配的な要因になっている。主抵抗体層21bは、極低濃度の窒素を含んでもよいタンタルで構成されているため、窒素濃度は図7に示した使用可能な第3領域R3に対応している。このため、抵抗体層21を含むサーマルプリントヘッド10の耐圧性が確保されている。

【0060】

なお、図3に示した抵抗体層21の他の態様のように、抵抗体層21は、主抵抗体層21bと、第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cの一方のみとが積層されて構成されてもよい。すなわち、抵抗体層21は、図3(a)に示したように第1の副抵抗体層21aに主抵抗体層21bが積層して構成されてもよいし、図3(b)に示したように主抵抗体層21bに第2の副抵抗体層21cが積層して構成されてもよい。

【0061】

このような場合にも、主面11aに凸部12を形成したヘッド基板11をチャンバに格納し、チャンバに原料ガスの窒素ガスとキャリアガスのアルゴンガスの混合ガスを流し、タンタルをターゲットとしてスパッタして窒化タンタルを主面11a及び凸部12に堆積させる。混合ガス中の窒素ガスの流量が大きくなるように調整することによって、高濃度の窒素を含有する第1の副抵抗体層21a又は第2の副抵抗体層21cを堆積させる。また、窒素ガスの供給を停止し、アルゴンガスのみを流してタンタルをスパッタし、主抵抗体層21bを堆積させる。これらの作業は、主抵抗体層21bと、第1の副抵抗体層21a又は第2の副抵抗体層21cの一方とを所定の順序で堆積させるように、チャンバ内にヘッド基板11を格納したまま窒素ガスの流量を調整してスパッタが行われる。

【0062】

抵抗体層21において、第1の副抵抗体層21a及び第2の副抵抗体層21cの一方を構成する窒化タンタルは、含有する窒素の濃度が所定値を超えて安定な状態にあるものであり、窒素含有量の範囲は図6の領域R2にあってもよい。この領域R2において、窒化タンタルは(111)配向及び(200)配向の面心立方格子構造の共晶体で構成された安定した構造に成膜される。

【0063】

タンタル層21bは、極低濃度の窒素を含有してもよいタンタルから構成され、窒素含有量の範囲は図6の第1領域R1又はさらに窒素含有量が低い範囲にあってもよい。第1領域R1及びさらに窒素含有量が低い範囲では抵抗率のばらつきが大きく、窒化タンタル

10

20

30

40

50

は不安定な構造に成膜される。主抵抗体層 2 1 b はこのように不安定な構造に成膜されるが、主抵抗体層 2 1 b は安定な構造を有する第 1 の副抵抗体層 2 1 a 及び第 2 の副抵抗体層 2 1 c の一方と積層されている。したがって、抵抗体層 2 1 を構成する主抵抗体層 2 1 b と、第 1 の副抵抗体層 2 1 a 及び第 2 の副抵抗体層 2 1 c の一方との全体では安定した構造を形成している。

【0064】

図 8 から図 9 は、第 1 の実施の形態のサーマルプリントヘッド 1 0 のプロセスフロー図である。図 8 及び図 9 は、図 4 及び図 5 に示したプロセスフローに続くものである。図 8 に示す工程においては、ヘッド基板 1 1 の主面 1 1 a に、凸部 1 2 を横切るように形成された抵抗体層 2 1 を覆うように配線層 2 2 を形成する。配線層 2 2 は、銅のような金属で形成されている。なお、配線層は 2 2、チタンに銅を積層して形成してもよいし、銅とチタンの合金で形成してもよい。配線層 2 2 は、凸部 1 2 の一部で途切れ、発熱部 2 0 において抵抗体層 2 1 が露出するようにしている。

【0065】

図 8 に示す工程において、抵抗体層 2 1 がエッチングされて複数の発熱部 2 0（図 1 参照）が形成される。複数の発熱部 2 0 は、それぞれ矩形の平面形状を有し、図 8 の手前から奥に沿う方向に沿って並ぶ。図 8 に示す工程において、エッチングによって配線層 2 2 のパターンを形成する。配線層 2 2 のパターンは、複数の発熱部 2 0 のそれぞれにつながる独立した配線を有する。

【0066】

図 9 に示す工程においては、抵抗体層 2 1 及び配線層 2 2 を覆うようにヘッド基板 1 1 の主面 1 1 a 及び凸部 1 2 に保護層 2 5 を形成する。保護層 2 5 は、窒化シリコンのような絶縁体によって形成される。保護層 2 5 は、酸化シリコンのような他の絶縁体で形成されてもよい。図 9 に示した工程にさらに続いて、図 1 に示したように外部電極 2 7 が形成され、図示しないダイシング等の工程を経て個別のサーマルプリントヘッド 1 0 が得られる。ダイシング等の工程によって、矩形状の平面形状を有するセラミック基板から複数のヘッド基板 1 1 が作製される。

【0067】

第 1 の実施の形態のサーマルプリントヘッド 1 0 の製造方法において、図 5 に示した抵抗体層 2 1 を形成する工程においては、タンタルをターゲットとしてスパッタするチャンバに供給する窒素ガスの流量を適切に制御することによって窒素の含有量を制御している。スパッタにより抵抗体を形成する従来の工程に比べると、窒素の流量を適切に制御する操作を追加するだけで足りるため、容易に実施することができる。

【0068】

（第 2 の実施の形態）

第 2 の実施の形態のサーマルプリントヘッドは、主面を有し主面に形成された基板と、主面及び凸部に形成された抵抗体層と、凸部の一部の発熱部において抵抗体層が露出するように抵抗体層を覆う配線層と、基板の主面に抵抗体層及び配線層を覆うように形成された保護層と、を備え、抵抗体層は、タンタルを含有する主抵抗体層と、主抵抗体層の下側に積層された窒化タンタルを含有する第 1 の副抵抗体層及び主抵抗体層の上側に積層された窒化タンタルを含有する第 2 の副抵抗体層の少なくとも一方と、を備え、第 1 の副抵抗体層及び第 2 の副抵抗体層が含有する窒化タンタルは（1 1 1）配向及び（2 0 0）配向の面心立方格子構造の共晶体を含んでいる。第 1 の副抵抗体層及び第 2 の副抵抗体層は、隣接する基板及び保護層から抵抗体層の主抵抗体層への酸素の拡散を低減し、酸素の拡散による抵抗体層の特性の劣化を抑制することができる。

【0069】

抵抗体層は、第 1 の副抵抗体層及び第 2 の副抵抗体層の両方を含んでもよい。第 1 の副抵抗体層及び第 2 の副抵抗体層は、それぞれ隣接する基板及び保護層から抵抗体層の主抵抗体層への酸素の拡散を低減することができる。

【0070】

保護層は、窒化シリコン及び酸化シリコンの少なくとも一つを含んでもよい。保護層は、抵抗体層及び配線層を覆って電氣的及び機械的に隔離することができる。

【0071】

配線層は、銅を含んでもよい。銅は電気伝導度が高く、低損失で電流を流すことができる。

【0072】

抵抗体層と配線層との間に積層された補助抵抗体層をさらに備え、発熱部において、配線層は補助抵抗体層が露出するように補助抵抗体層を覆い、露出した補助抵抗体層は一部で抵抗体層が露出するように抵抗体層を覆ってもよい。補助抵抗体によって、発熱の効率をさらに高めることができる。

【0073】

第2の実施の形態のサーマルプリンタは、サーマルプリントヘッドと、サーマルプリントヘッドの発熱部に対向して配置されたプラテンと、を備えている。サーマルプリントヘッドは抵抗体の特性の劣化が抑制されているため、安定した性能を有するサーマルプリンタを提供することができる。

【0074】

第2の実施の形態のサーマルプリントヘッドの製造方法は、主面を有し主面に凸部が形成された基板を提供する工程と、主面及び凸部に抵抗体層を形成する工程と、凸部の一部の発熱部において抵抗体層が露出するように抵抗体層を覆う配線層を形成する工程と、基板の主面に抵抗体層及び配線層を覆うように保護層を形成する工程と、を含み、抵抗体層は、タンタルを含有する主抵抗体層と、タンタル層の下側及び上側にそれぞれ積層された窒化タンタルを含有する第1の副抵抗体層及び前記主抵抗体層の上側に積層された窒化タンタルを含有する第2の副抵抗体層の少なくとも一方と、を備え、第1の副抵抗体層及び第2の副抵抗体層は(111)配向及び(200)配向の面心立方格子構造の共晶体を含んでいる。

【0075】

第1の副抵抗体層及び第2の副抵抗体層は、隣接する基板及び保護層から抵抗体層の主抵抗体層への酸素の拡散を低減し、酸素の拡散による抵抗体層の特性の劣化を抑制することができる。

【0076】

抵抗体層を形成する工程は、チャンバ内において窒素ガスの流量を制御することにより主抵抗体層と第1の副抵抗体層及び第2の副抵抗体層の少なくとも一方とを堆積させてもよい。窒素ガスの流量を制御するだけで足りるため容易である。

【0077】

抵抗体層を形成する工程の後で配線層を形成する工程の前に抵抗体層と配線層との間に積層されるように補助抵抗体層を形成する工程をさらに含み、発熱部において、配線層を形成する工程は補助抵抗体層が露出するように補助抵抗体層を覆い、補助抵抗体層を形成する工程は露出した補助抵抗体層が一部で抵抗体層が露出するように抵抗体層を覆ってもよい。補助抵抗体によって、発熱の効率をさらに高めることができる。

【0078】

基板を提供する工程は、半導体基板を提供する工程と、半導体基板の主面に異方性エッチングにより凸部を形成する工程と、凸部を形成した基板の主面及び凸部を覆うように絶縁層を形成する工程と、をさらに含み、抵抗体層を形成する工程は絶縁層上に抵抗体層を形成し、保護層を形成する工程は絶縁層、抵抗体層及び配線層を覆うように保護層を形成してもよい。異方性エッチングにより、傾斜面を有する凸部を容易に形成することができる。

【0079】

凸部を形成する工程は、第1異方性エッチングにより凸部の頂面を両側から挟む第1傾斜面を形成する工程と、第2異方性エッチングにより頂面と第1傾斜面との間に第2傾斜面を形成する工程と、を含み、抵抗体層は凸部の頂面、第1傾斜面及び第2傾斜面の少な

10

20

30

40

50

くとも一つに形成されていてもよい。第２傾斜面をさらに有することにより、紙がより滑らかに摺動するようにすることができる。

【００８０】

図１０は、第２の実施の形態のサーマルプリントヘッド３０が有するヘッド基板３１の概略的な構造を示す断面図である。第２の実施の形態のサーマルプリントヘッド３０において、シリコンのような半導体で構成されたヘッド基板３１の平坦な主面３１ａには、異方性エッチングにより凸部３１ｂが形成されている。凸部３１ｂは、主面３１ａにおいて一方向に延び、主面３１ａに接する第１傾斜面３１ｃと、第１傾斜面３１ｃと凸部３１ｂの頂面３１ｅとの間に形成された第２傾斜面３１ｄとによって、両側から挟まれている。ヘッド基板３１には、シリコンに代えて炭化シリコンのような他の種類の半導体を使用してもよい。また、シリコンには適切な不純物をドーピングしてもよい。

10

【００８１】

主面３１ａ及び凸部３１ｂを覆うように酸化シリコンにより絶縁層３２が形成されている。絶縁層３２は、発熱部４０において熱を蓄える役割も果たし、蓄熱層とも称される。主面３１ａ及び凸部３１ｂには、凸部３１ｂを横切るように、タンタル及び窒素から構成された抵抗体層４１が形成されている。絶縁層３２には、酸化シリコンに代えて窒化シリコンのような他の種類の絶縁体を使用してもよい。

【００８２】

補助抵抗体層４２は、一方の第２傾斜面３１ｄに形成された発熱部４０において抵抗体層４１が露出するように、抵抗体層４１を覆っている。補助抵抗体層４２は、密着性に優れるチタンのような金属で形成されている。ここで、前記一方の第２傾斜面３１ｄは、凸部３１ｂを挟んで外部電極４７と対向している。なお、発熱部４０は、一方の第２傾斜面３１ｄに限らず、凸部３１ｂの頂面３１ｅ、他方の第２傾斜面３１ｄ及び二つの第１傾斜面３１ｃの少なくともいずれか一つに形成してもよい。

20

【００８３】

配線層４３は、複数の発熱部４０において補助抵抗体層４２が露出するように、補助抵抗体層４２を覆っている。複数の発熱部４０は、それぞれ矩形の平面形状を有し、図１０の手前から奥に沿う方向に沿って並ぶ。配線層４３は、電気伝導に優れる銅のような金属で形成されている。配線層４３は、複数の発熱部４０のそれぞれにつながる独立した配線を有する。配線層４３は、外部電極４７から供給された電流を伝送し、複数の発熱部４０において露出する補助抵抗体層４２に両側から独立した配線を経由して電流を供給している。配線層４３から補助抵抗体層４２に供給された電流は、発熱部４０において補助抵抗体層４２から露出する抵抗体層４１に両側から供給される。

30

【００８４】

保護層４５は、窒化シリコンのような絶縁体で構成され、ヘッド基板３１の主面３１ａに抵抗体層４１、補助抵抗体層４２及び配線層４３を覆うように形成されている。保護層４５は、酸化シリコンのような他の絶縁体で形成されてもよい。外部電極４７は、保護層４５の上に露出し、保護層４５を貫いて配線層４３に接続している。

【００８５】

ヘッド基板３１は、通常、図示しない放熱板に固定される。放熱板はヘッド基板３１が取り付けられる固定部材である。放熱板は金属板（例えば、アルミニウム板、銅板など）によって構成される。

40

【００８６】

サーマルプリントヘッド３０は、サーマルプリンタ１３０に含まれる図示しない取付部材に、ねじ止めなどによって固定される。サーマルプリンタ１３０は、ローラ状のプラテン１０１を有する。プラテン１０１は、サーマルプリントヘッド３０の複数の発熱部４０が並んで延びる方向（図１０の手前から奥に沿う方向）に沿って延び、複数の発熱部４０に対向して配置される。サーマルプリンタ１３０が使用される際には、プラテン１０１と複数の発熱部４０との間に印字媒体１０２（例えば感熱紙など）が配置される。プラテン１０１に押圧された印字媒体１０２は、複数の発熱部４０に接しながら移動する。印字媒

50

体 1 0 2 は、図 1 0 の右側から左側に移動する。ローラ状のプラテン 1 0 1 に代えて平坦なプラテン（大きな曲率半径の曲面を有するプラテンを含む）を使用してもよい。

【 0 0 8 7 】

図 1 1 に示すように、第 2 の実施の形態のサーマルプリントヘッド 3 0 においては、抵抗体層 4 1 は、窒化タンタルを含有する第 1 の副抵抗体層 4 1 a、タンタルを含有する主抵抗体層 4 1 b 及び窒化タンタルを含有する第 2 の副抵抗体層 4 1 c が順に積層されて形成されている。主抵抗体層 4 1 b が含有するタンタルは、体心立方格子構造（BCC）であり、極低濃度の窒素を含んでもよい。第 1 の副抵抗体層 4 1 a 及び第 2 の副抵抗体層 4 1 c が含有する窒化タンタルは、（1 1 1）配向及び（2 0 0）配向の面心立方格子構造（FCC）の共晶体で構成されている。

10

【 0 0 8 8 】

抵抗体層 4 1 において、主抵抗体層 4 1 b は低抵抗率であり、主要な電気伝導の経路となり、抵抗体層 4 1 の電気的特性の支配的な要因になっている。また、主抵抗体層 4 1 b は、窒素を含有しても極低濃度であり、展延性に優れている。したがって、主抵抗体層 4 1 b は、発熱部 4 0 を加熱するために主抵抗体層 4 1 b に大電流を断続的に流して膨張及び収縮のサイクルを繰り返しても、容易に断線することはない。

【 0 0 8 9 】

抵抗体層 4 1 において、主抵抗体層 4 1 b は、第 1 の副抵抗体層 4 1 a 及び第 2 の副抵抗体層 4 1 c に積層され、電気的に接続されている。したがって、仮に主要な電気伝導の経路となる主抵抗体層 4 1 b が断線したとしても、電気伝導は第 1 の副抵抗体層 4 1 a 及び第 2 の副抵抗体層 4 1 c を介して維持される。このため、抵抗体層 4 1 の全体が容易に断線することはない。

20

【 0 0 9 0 】

抵抗体層 4 1 は、ヘッド基板 3 1 を覆う絶縁層 3 2 上に形成され、その一部は保護層 4 5 によって覆われている。ヘッド基板 3 1 は半導体で構成されるが、絶縁層 3 2 に酸化シリコン（ SiO_2 ）のような酸素を含有する材料が使用されている。また、保護層 4 5 は窒化シリコン（ SiN ）のような絶縁体で構成されるが、酸化シリコン（ SiO_2 ）のような酸素を含有する材料が使用されることがある。このような酸素を含有する材料から抵抗体層 4 1 に酸素原子が侵入することがある。

【 0 0 9 1 】

抵抗体層 4 1 においては、絶縁層 3 2 と主抵抗体層 4 1 b との間に第 1 の副抵抗体層 4 1 a が介在し、主抵抗体層 4 1 b に絶縁層 3 2 から影響が及ばないように保護している。例えば、酸化シリコンのような酸素を含有する材料で構成されている絶縁層 3 2 から酸素原子が抵抗体層 4 1 に侵入しても、第 1 の副抵抗体層 4 1 a が障壁となって侵入を第 1 の副抵抗体層 4 1 a 内に留め、主抵抗体層 4 1 b への到達を阻止している。

30

【 0 0 9 2 】

また、保護層 4 5 と主抵抗体層 4 1 b との間に第 2 の副抵抗体層 4 1 c が介在し、主抵抗体層 2 1 b に保護層 4 5 から影響が及ばないように保護している。例えば、保護層 4 5 が酸化シリコンのような酸素を含有する材料で構成されているときに、保護層 4 5 から酸素原子が抵抗体層 4 1 に侵入しても、第 2 の副抵抗体層 4 1 c が障壁となって侵入を第 2 の副抵抗体層 4 1 c 内に留め、主抵抗体層 4 1 b への到達を阻止している。

40

【 0 0 9 3 】

このように、隣接する絶縁層 3 2 及び保護層 4 5 から抵抗体層 4 1 に酸素原子が侵入しても、酸素原子は第 1 の副抵抗体層 4 1 a 又は第 2 の副抵抗体層 4 1 c 内に留められ、電気的特性の支配的な要因になる主抵抗体層 4 1 b に侵入することは阻止されている。したがって、主抵抗体層 4 1 b に酸素原子が侵入することにより生じ得る特性の劣化は低減され、抵抗体層 4 1 を含むサーマルプリントヘッド 3 0 の電気的特性は維持され、ひいてはサーマルプリントヘッド 3 0 の長寿命化が図られる。また、仮に主抵抗体層 4 1 b が断線したとしても、第 1 の副抵抗体層 4 1 a 及び第 2 の副抵抗体層 4 1 c を介して電気伝導が維持されるため、サーマルプリントヘッド 3 0 の長寿命化が図られる。

50

【0094】

図12は、抵抗体層41の他の態様を示す断面図である。図11においては、抵抗体層41は、第1の副抵抗体層41a、主抵抗体層41b及び副抵抗体層41cが積層されていたが、このような構造に限らない。第1の副抵抗体層41a及び第2の副抵抗体層41cは、隣接する層から抵抗体層41に酸素原子の侵入があり得る一方にのみ設けてもよい。

【0095】

図12(a)は、第1の副抵抗体層41aに主抵抗体層41bを積層して構成した抵抗体層41を示す断面図である。例えば、絶縁層32(図10参照)が酸素を含有する酸化シリコン(SiO_2)で構成され、保護層45(図10参照)が酸素を含有しない窒化シリコン(SiN)で構成されている場合には、絶縁層32から抵抗体層41に酸素原子が侵入することはあり得るが、保護層45から酸素原子は供給されない。したがって、主抵抗体層41bへの酸素原子の侵入を阻止するための障壁としては、絶縁層32と主抵抗体層41bとの間に介在するように第1の副抵抗体層41aを設ければよく、主抵抗体層41bは、第2の副抵抗体層41cが介在することなく保護層45に直接に接してもよい。

【0096】

このような場合、抵抗体層41に絶縁層32から酸素原子が侵入しても、酸素原子は第1の副抵抗体層41a内に留められ、電気的特性の支配的な要因になる主抵抗体層41bに到達することは阻止されている。したがって、抵抗体層41を含むサーマルプリントヘッド30の電気的特性は維持され、ひいてはサーマルプリントヘッド30の長寿命化が図られる。

【0097】

図12(b)は、主抵抗体層41bに第2の副抵抗体層41cが積層して構成した抵抗体層41を示す断面図である。例えば、絶縁層32(図10参照)が酸素を含有しない窒化シリコン(SiN)で構成され、保護層45(図10参照)が酸素を含有する酸化シリコン(SiO_2)で構成されている場合には、ヘッド基板31から酸素原子は供給されないが、保護層45から抵抗体層41に酸素原子が侵入することがあり得る。したがって、主抵抗体層41bへの酸素原子の侵入を阻止するための障壁としては、主抵抗体層41bと保護層45との間に介在するように第2の副抵抗体層41cを設ければよく、主抵抗体層41bは、第1の副抵抗体層41aが介在することなく絶縁層32に直接に接してもよい。

【0098】

このような場合、抵抗体層41に保護層45から酸素原子が侵入しても、酸素原子は第2の副抵抗体層41c内に留められ、電気的特性の支配的な要因になる主抵抗体層41bに到達することは阻止されている。したがって、抵抗体層41を含むサーマルプリントヘッド30の電気的特性は維持され、ひいてはサーマルプリントヘッド30の長寿命化が図られる。

【0099】

このように、抵抗体層41が、主抵抗体層41bに第1の副抵抗体層41a及び第2の副抵抗体層41cの一方のみが積層して構成される場合にも、主抵抗体層41bは第1の副抵抗体層41a及び第2の副抵抗体層41cの一方に電気的に接続されている。したがって、仮に主要な電気伝導の経路となる主抵抗体層41bが断線したとしても、電気伝導は第1の副抵抗体層41a及び第2の副抵抗体層41cの一方を介して維持される。このため、抵抗体層21の全体が容易に断線することなく、抵抗体層21を含むサーマルプリントヘッドの長寿命化が図られている。

【0100】

第2の実施の形態のサーマルプリントヘッド30を組み込んでサーマルプリンタ130を構成してもよい。このようなサーマルプリンタ130は、サーマルプリントヘッド30と、サーマルプリントヘッド30の発熱部40に対向して配置されたプラテン101とを有している。第2の実施の形態のサーマルプリントヘッド30は長寿命化が図られているため、このようなサーマルプリントヘッド30を組み込んで構成したサーマルプリンタ1

10

20

30

40

50

30も長寿命化を図ることができる。

【0101】

図13から図15は、第2の実施の形態のサーマルプリントヘッド30のプロセスフロー図である。図13から図15は、1個のサーマルプリントヘッド30に相当する1個のヘッド基板31が示される。実際には、ほぼ円形の平面形状を有するシリコン基板に、複数のヘッド基板31が例えば格子状に含まれる。言い換えれば、シリコン基板はシリコンウェハである。

【0102】

図13に示す工程においては、シリコンのような半導体で構成されたヘッド基板31を提供し、ヘッド基板31の主面31aに一方向に延びる凸部31bを異方性エッチングにより形成する。凸部31bは、主面31aに接する第1傾斜面31cと、第1傾斜面31cと凸部31bの頂面31eとの間に形成された第2傾斜面31dとによって、両側から挟まれている。ヘッド基板31には、シリコンに代えて炭化シリコンのような他の種類の半導体を使用してもよい。また、シリコンには適切な不純物をドーピングしてもよい。

10

【0103】

図14に示す工程においては、ヘッド基板31の主面31a及び凸部31bに酸化シリコンにより絶縁層32を形成する。絶縁層32には、酸化シリコンに代えて窒化シリコンのような他の種類の絶縁体を使用してもよい。

【0104】

図15に示す工程においては、ヘッド基板31の主面31a及び凸部31bを横切るように、絶縁層32上に抵抗体層41を形成する。図11に示したように、抵抗体層41は、第1の副抵抗体層41a、主抵抗体層41b及び第2の副抵抗体層41cが順に積層されて構成されている。

20

【0105】

この工程では、図14に示した工程で主面31a及び凸部31bに絶縁層32を形成したヘッド基板31をチャンバに格納し、チャンバに原料ガスの窒素ガスとキャリアガスのアルゴンガスの混合ガスを流し、タンタルをターゲットとしてスパッタして窒化タンタルを絶縁層32に堆積させる。混合ガス中の窒素ガスの流量が大きくなるように調整することによって、高濃度の窒素を含有する第1の副抵抗体層41a及び第2の副抵抗体層41cを堆積させる。また、窒素ガスの供給を停止し、アルゴンガスのみを流してタンタルをスパッタし、主抵抗体層41bを堆積させる。第1の副抵抗体層41a、主抵抗体層41b及び第2の副抵抗体層41cを順に堆積させるように、スパッタはチャンバ内にヘッド基板31を格納したまま順に窒素ガスの流量を調整して行われる。このため、主抵抗体層41bを堆積させる工程において、第1の副抵抗体層41aを堆積させる工程で流した窒素ガスがチャンバ内に残留し、主抵抗体層41bに極低濃度の窒素が含有されることがある。

30

【0106】

既述の図6は、スパッタにより成膜された窒化タンタルについて、窒素含有量と窒化タンタルの抵抗率及びその面内ばらつきとの関係を示すグラフである。図中の曲線aは窒化タンタルの抵抗率であり、曲線bは窒化タンタル抵抗率の面内ばらつきである。

40

【0107】

成膜された窒化タンタルにおいて、窒素含有量は窒素ガスの流量に伴って増加し、横軸の窒素の含有量は窒素ガスの流量に読み替えることができる。曲線aに示す抵抗率は、窒素の含有量又は窒素ガスの流量が増加するに従い増加している。一方、曲線bに示す抵抗率の面内ばらつきは、窒素ガスの流量又は窒素の含有量が増加するに従い減少している。

【0108】

図中において、低濃度の窒素を含有する第1領域R1は、抵抗体層21の内でタンタルを含有する主抵抗体層21aに対応し、抵抗率が低く、発熱部40において大電流を流して発熱させるために使用されるが、抵抗率の面内ばらつきは大きくなっている。この第1領域R1において、窒化タンタルは体心立方格子構造のような不安定な構造に成膜されて

50

いる。一方、窒素の含有量が所定の濃度を超える高濃度の窒素を含有する第2領域R2は、抵抗体層21の内で窒化タンタルを含有する第1の副抵抗体層21b及び第2の副抵抗体層21cに対応し、抵抗率の面内ばらつきは小さく、窒化タンタルは(111)配向及び(200)配向の面心立方格子構造の共晶体のような安定した構造に成膜されているが、抵抗率は高くなっている。このため、第2領域R2は、大電流を流して発熱させるためには適していない。

【0109】

既述の図7は、スパッタにより成膜した窒化タンタルについて、窒素の含有量と耐圧性との関係を示すグラフである。この耐圧性は、ステップストレステスト(SST)により測定した。耐圧性は、窒素含有量が増加するに従い減少している。図中において使用可能な第3領域R3を耐圧性が0.11mJ以上であるとする、対応する使用可能な窒素の含有量は約22atm%以下であった。

【0110】

第2の実施の形態によると、図11に示したように、抵抗体層41は、第1の副抵抗体層41a、主抵抗体層41b及び第2の副抵抗体層41cが順に積層されて構成されている。第1の副抵抗体層41a及び第2の副抵抗体層41cを構成する窒化タンタルは、含有する窒素の濃度が所定値を超えて安定な状態にあり、窒素含有量の範囲は図6の領域R2にあってもよい。この領域R2において、窒化タンタルは(111)配向及び(200)配向の面心立方格子構造の共晶体を含む安定した構造に成膜される。

【0111】

また、主抵抗体層41bは、極低濃度の窒素を含有してもよいタンタルから構成され、窒素含有量の範囲は図6の第1領域R1又はさらに窒素含有量が低い範囲にあってもよい。第1領域R1及びさらに窒素含有量が低い範囲では抵抗率のばらつきが大きく、窒化タンタルは不安定な構造に成膜される。主抵抗体層41bは、このように不安定な構造に成膜されるが、安定な構造を有する第1の副抵抗体層41a及び第2の副抵抗体層41cの間に積層されている。したがって、抵抗体層41を構成する第1の副抵抗体層41a、主抵抗体層41b及び第2の副抵抗体層41cの全体では安定した構造を形成している。

【0112】

抵抗体層41において、第1の副抵抗体層41a、主抵抗体層41b及び第2の副抵抗体層41cの内で低抵抗率である主抵抗体層41bが、主要な電気伝導の経路となり、抵抗体層41の電気的特性の支配的な要因になっている。主抵抗体層41bは、極低濃度の窒素を含んでもよいタンタルで構成されているため、窒素濃度は図7に示した使用可能な第3領域R3に対応している。このため、抵抗体層41を含むサーマルプリントヘッド30の耐圧性が担保されている。

【0113】

なお、図12に示した抵抗体層21の他の態様のように、抵抗体層41は、主抵抗体層41bと、第1の副抵抗体層41a及び第2の副抵抗体層41cの一方のみとが積層されて構成されてもよい。すなわち、抵抗体層41は、図12(a)に示したように第1の副抵抗体層41aに主抵抗体層41bが積層して構成されてもよいし、図12(b)に示したように主抵抗体層41bに第2の副抵抗体層41cが積層して構成されてもよい。

【0114】

このような場合にも、主面31a及び凸部31bに絶縁層32を形成したヘッド基板31をチャンバに格納し、チャンバに原料ガスの窒素ガスとキャリアガスのアルゴンガスの混合ガスを流し、タンタルをターゲットとしてスパッタして窒化タンタルを絶縁層32に堆積させる。混合ガス中の窒素ガスの流量が大きくなるように調整することによって、高濃度の窒素を含有する第1の副抵抗体層41a又は第2の副抵抗体層41cを堆積させる。また、窒素ガスの供給を停止し、アルゴンガスのみを流してタンタルをスパッタし、主抵抗体層41bを堆積させる。これらの作業は、主抵抗体層41bと、第1の副抵抗体層41a又は第2の副抵抗体層41cの一方とを所定の順序で堆積させるように、チャンバ内にヘッド基板31を格納したまま窒素ガスの流量を調整してスパッタが行われる。

【0115】

抵抗体層41において、第1の副抵抗体層41a及び第2の副抵抗体層41cの一方を構成する窒化タンタルは、含有する窒素の濃度が所定値を超えて安定な状態にあるものであり、窒素含有量の範囲は図6の領域R2にあってもよい。この領域R2において、窒化タンタルは(111)配向及び(200)配向の面心立方格子構造の共晶体を含む安定した構造に成膜される。

【0116】

タンタル層41bは、極低濃度の窒素を含有してもよいタンタルから構成され、窒素含有量の範囲は図6の第1領域R1又はさらに窒素含有量が低い範囲にあってもよい。第1領域R1及びさらに窒素含有量が低い範囲では抵抗率のばらつきが大きく、窒化タンタルは不安定な構造に成膜される。主抵抗体層41bはこのように不安定な構造に成膜されるが、主抵抗体層41bは安定な構造を有する第1の副抵抗体層41a及び第2の副抵抗体層41cの一方と積層されている。したがって、抵抗体層41を構成する主抵抗体層21bと、第1の副抵抗体層41a及び第2の副抵抗体層41cの一方との全体では安定した構造を形成している。

【0117】

図16から図18は、第2の実施の形態のサーマルプリントヘッド30のプロセスフロー図である。図16から図18は、図13から図15に示したプロセスフローに続くものである。図16に示す工程においては、ヘッド基板31の主面31a及び凸部31bを横切るように絶縁層32上に形成された抵抗体層41を覆うように補助抵抗体層42を形成する。補助抵抗体層42は、密着性に優れるチタンのような金属で形成されている。

【0118】

図17に示す工程においては、補助抵抗体層42を覆うように配線層43を形成する。配線層22は、凸部31bの一方の第2傾斜面31dにおいて途切れ、発熱部40において抵抗体層41が露出するようにしている。配線層43は、電気伝導に優れる銅のような金属で形成されている。配線層43は、凸部31bの一方の第2傾斜面31dにおいて途切れ、露出した抵抗体層41及び補助抵抗体層42が発熱部40を形成するようにしている。

【0119】

図18に示す工程においては、抵抗体層41、補助抵抗体層42及び配線層43を覆うようにヘッド基板31の主面31a及び凸部31bに保護層45を形成する。保護層45は、窒化シリコンのような絶縁体によって形成される。保護層45は、酸化シリコンのような他の絶縁体で形成されてもよい。図18に示した工程に続いて、図10に示したように外部電極47が形成される。さらに、図示しないダイシング等の工程を経て個別のサーマルプリントヘッド30が得られる。ダイシング等の工程によって、ほぼ円形の平面形状を有するシリコン基板から複数のヘッド基板31が作製される。

【0120】

第2の実施の形態のサーマルプリントヘッド30の製造方法において、図15に示した抵抗体層41を形成する工程においては、タンタルをターゲットとしてスパッタするチャンバに供給する窒素ガスの流量を適切に制御することによって窒素の含有量を制御している。スパッタにより抵抗体を形成する従来の工程に比べると、窒素の流量を適切に制御する操作を追加するだけで足りるため、容易に実施することができる。

【0121】

(実験例)

上述した第1及び第2の実施の形態と対比する実験例について説明する。この実験例は、図10に示した第2の実施の形態のサーマルプリントヘッド30において、抵抗体層41を図19に示すような均一な窒化タンタル層に代えたものである。この実験例では、第2の実施の形態のサーマルプリントヘッド30と共通する部材は、同一の符号で参照することにする。

【0122】

実験例の抵抗体層41の窒化タンタルは、発熱部40において大電流を流すため、図6

10

20

30

40

50

に示した窒素含有量と抵抗率及び抵抗率面内ばらつきとの関係を示すグラフにおいて、曲線 a に示した抵抗率が小さい第 1 領域 R 1 に相当する窒素含有量を有している。この第 1 領域 R 1 において窒素含有率は所定値以下と比較的低濃度であり、抵抗率は小さいが、曲線 b に示した抵抗率の面内ばらつきが大きく、成膜された窒化タンタルの構造が不安定であることを示している。

【0123】

図 20 は、実験例の抵抗体層 21 における元素の分布を示している。図 20 (a) は耐圧試験前であり、図 20 (b) は耐圧試験後である。これらの図は、サーマルプリントヘッドの発熱部 40 における抵抗体層 41 とともに、抵抗体層 41 に積層する下層の絶縁層 32 及び上層の保護層 45 の一部を含む断面について、X 線分光分析によって元素の分布を測定したものである。

10

【0124】

図 20 (a) の耐圧試験前と図 20 (b) の耐圧試験後の酸素の分布を参照すると、耐圧試験後に、窒化タンタルで構成された抵抗体層 41 から上層の窒化シリコンで構成された保護層 45 にかけて窒素の濃度が低下し、窒素が失われたことが見られる。また、耐圧試験後に、窒化タンタルで構成された抵抗体層 41 に下層の酸化シリコンで構成された絶縁層 32 から酸素が拡散するとともに、抵抗体層 41 から下層にタンタルが拡散し、抵抗体層 41 から下層にかけて反応層が形成されたことが見られる。

【0125】

図 21 は、耐圧試験による発熱効率及び抵抗率の変化を示すグラフである。図中のデータ列 a は抵抗率であり、データ列 b は発熱効率である。これらのデータ列 a 及び b は、矢印の方向に試験を繰り返して得られた。耐圧試験のステップを繰り返すに従い、抵抗率が増加し、発熱効率が低下することが見られる。このような特性変化は、抵抗体層 41 の窒化タンタルに酸素原子が拡散して反応層が形成されたため抵抗率が増加したことを示している。

20

【産業上の利用可能性】

【0126】

この開示は、サーマルプリントヘッド及びサーマルプリンタの製造に利用することができる。

【符号の説明】

30

【0127】

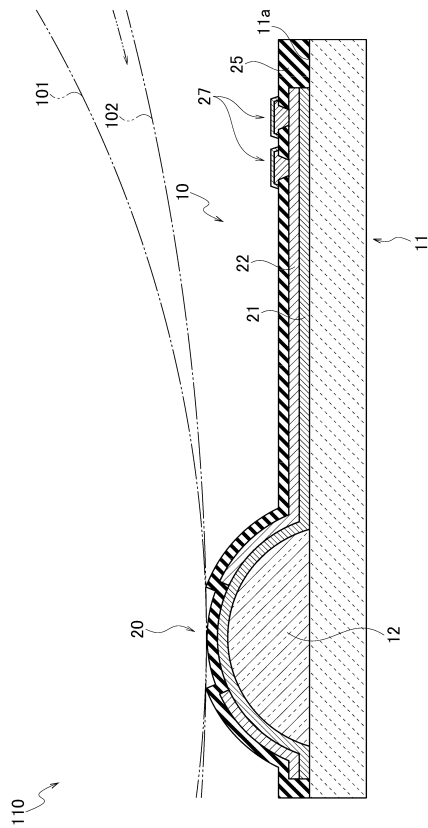
10 サーマルプリントヘッド 11 ヘッド基板 12 凸部 20 発熱部 21 抵抗体層 21 a 主抵抗体層 21 b 第 1 の副抵抗体層 21 c 第 2 の副抵抗体層 22 配線層 25 保護層 27 外部電極 30 サーマルプリントヘッド 31 ヘッド基板 31 b 凸部 31 c 第 1 傾斜面 31 d 第 2 傾斜面 31 e 頂面 32 絶縁層 40 発熱部 41 抵抗体層 42 補助抵抗体層 43 配線層 45 保護層 47 外部電極 110、130 サーマルプリンタ

40

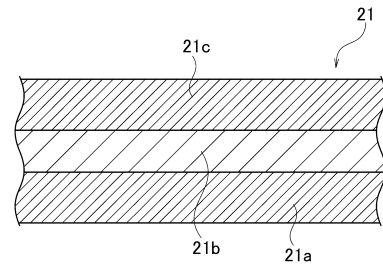
50

【図面】

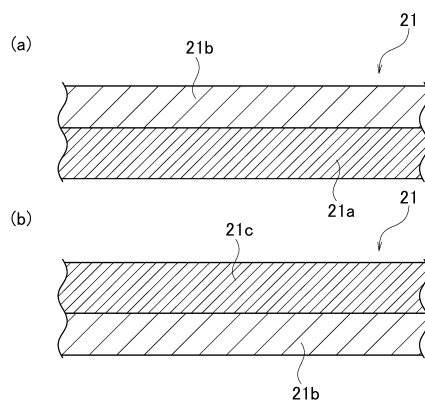
【図 1】



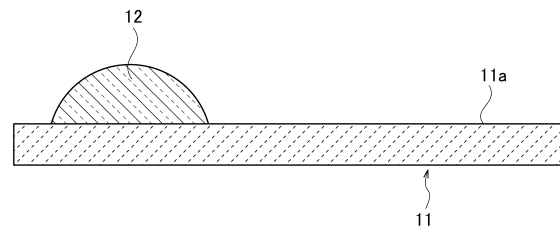
【図 2】



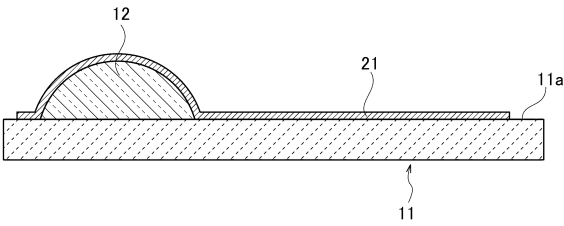
【図 3】



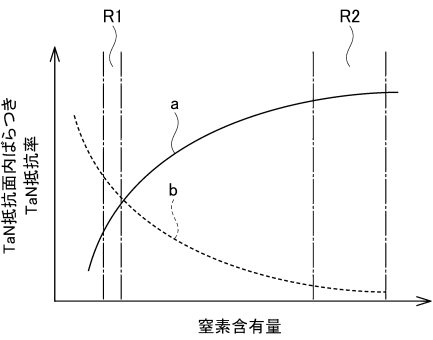
【図 4】



【図 5】

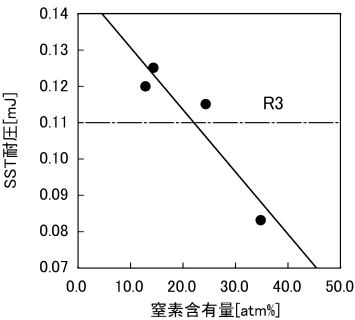


【図 6】

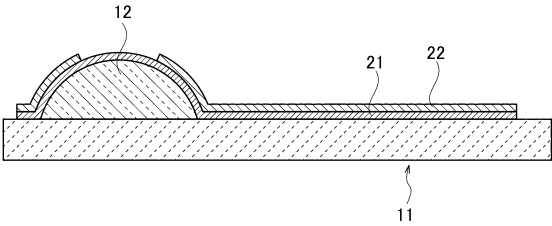


10

【図 7】



【図 8】



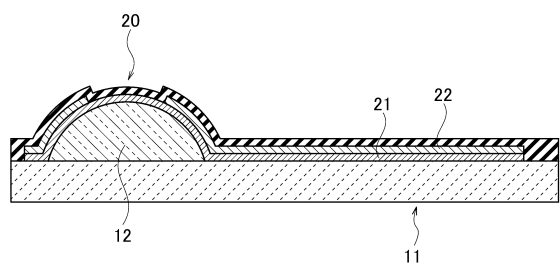
20

30

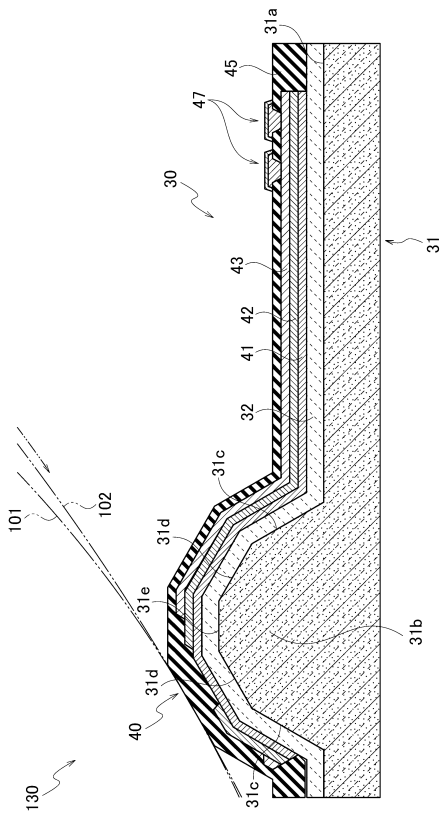
40

50

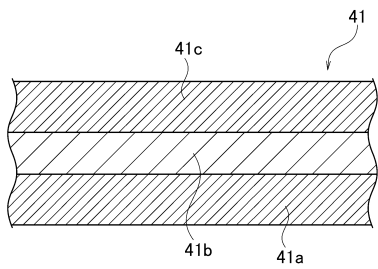
【図 9】



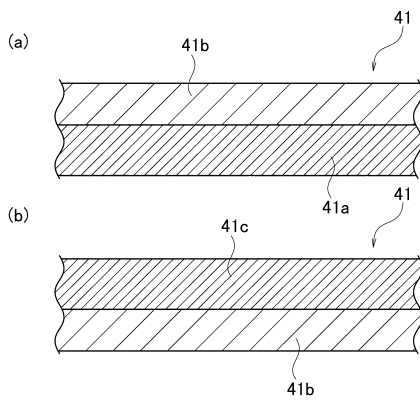
【図 10】



【図 11】



【図 12】



10

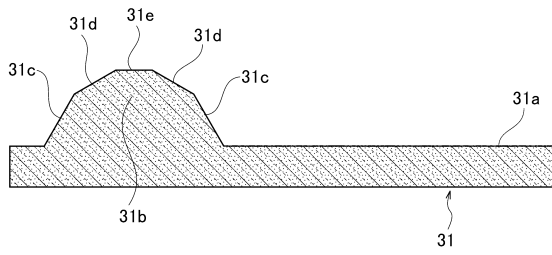
20

30

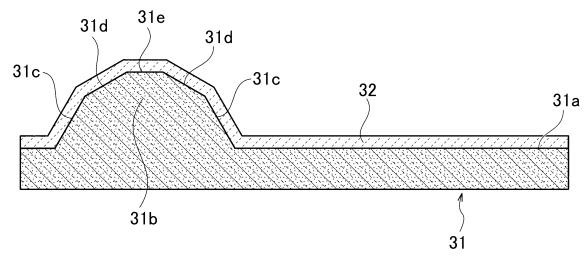
40

50

【図 13】

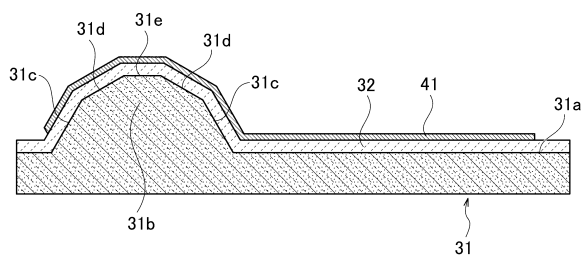


【図 14】

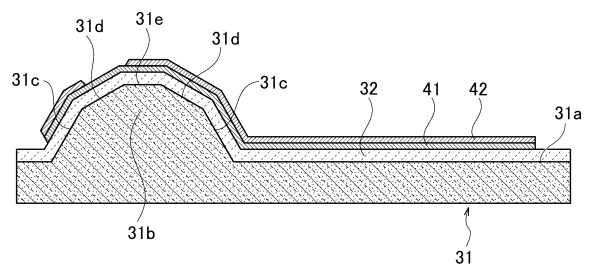


10

【図 15】

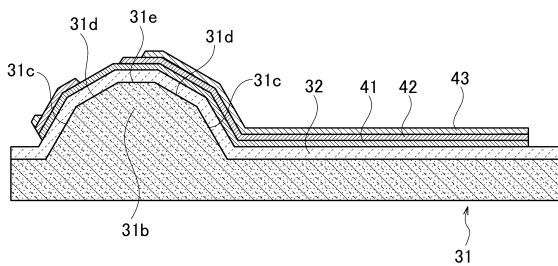


【図 16】

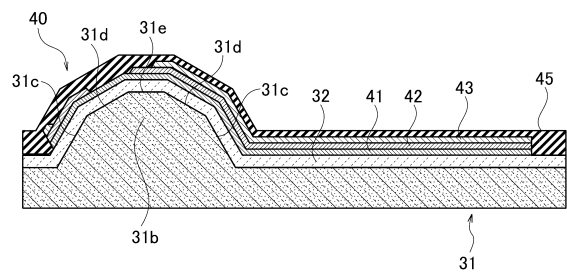


20

【図 17】



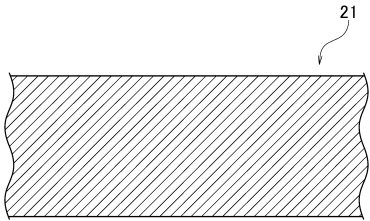
【図 18】



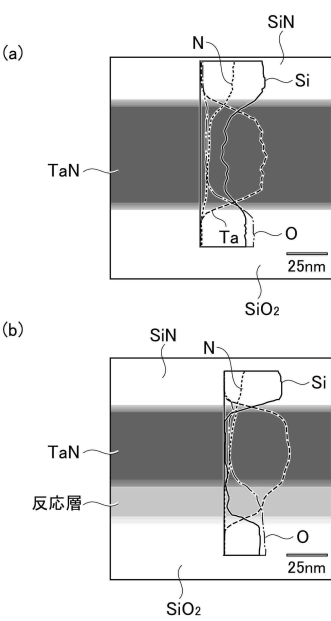
30

40

【図 19】



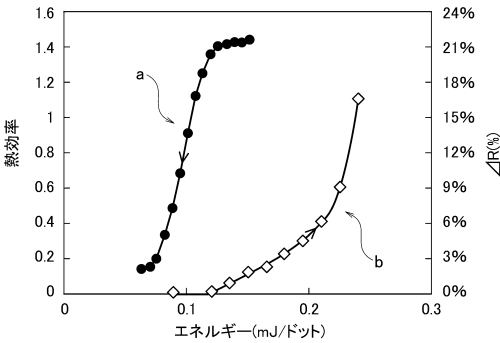
【図 20】



10

20

【図 21】



30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2005-349767 (JP, A)
 特開平 7-183103 (JP, A)
 特開昭 61-255001 (JP, A)
 特開昭 62-218149 (JP, A)
 特開昭 57-22077 (JP, A)
 特開平 8-325721 (JP, A)
 特開 2015-206120 (JP, A)
 国際公開第 2015/146516 (WO, A1)
 米国特許第 5317343 (US, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 B41J 2/335