

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4078295号
(P4078295)

(45) 発行日 平成20年4月23日(2008.4.23)

(24) 登録日 平成20年2月8日(2008.2.8)

(51) Int.Cl.

F 1

B 41 J 2/05 (2006.01)
B 41 J 2/16 (2006.01)B 41 J 3/04 103B
B 41 J 3/04 103H

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-413498 (P2003-413498)
 (22) 出願日 平成15年12月11日 (2003.12.11)
 (65) 公開番号 特開2004-216875 (P2004-216875A)
 (43) 公開日 平成16年8月5日 (2004.8.5)
 審査請求日 平成18年12月1日 (2006.12.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-380822 (P2002-380822)
 (32) 優先日 平成14年12月27日 (2002.12.27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-380823 (P2002-380823)
 (32) 優先日 平成14年12月27日 (2002.12.27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100090538
 弁理士 西山 恵三
 (74) 代理人 100096965
 弁理士 内尾 裕一
 (72) 発明者 斎藤 一郎
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 横山 宇
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットヘッド用基体およびこれを用いるインクジェットヘッドとその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インクジェットヘッドに用いられるインクジェットヘッド用基体において、
 インクを吐出するためのエネルギーを発生するための発熱抵抗体が形成された基板と、
 前記発熱抵抗体に電気的に接続する電極配線と、
 前記発熱抵抗体と前記電極配線との上方に設けられ、膜応力が $1.0 \times 10^{-10} \text{ dyn}$
 $/\text{cm}^2$ 以下の圧縮応力であり、膜厚が 100 nm 以上 500 nm 以下である、14 at
 $\% \text{ 以上 } 73 \text{ at } \%$ 以下の Cr を含有する TaCr 合金からなる上部保護層と、
 を有し、前記上部保護層は、その上部に樹脂製の構成物が形成され、該樹脂製の構成物は
 、有機密着向上層を介して当該上部保護層に固定されていることを特徴とするインクジェ
 ットヘッド用基体。

【請求項 2】

上部保護層は、下層に TaCr 合金、上層に Ta からなる 2 層構成の部分と前記下層の
 みの 1 層構成の部分とを有し、

前記 1 層構成の部分は、前記下層が有機密着向上層を介して樹脂製の構成物としての流
 路形成部材を固定しているとともに、

前記 2 層構成の部分の前記上層は、少なくとも発熱抵抗体の上方のインクと接する位置
 に設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェットヘッド用基体。

【請求項 3】

有機密着向上層が、ポリエーテルアミド樹脂であることを特徴とする請求項 1 または 2

10

20

に記載のインクジェットヘッド用基体。

【請求項 4】

インク吐出口からインクを吐出するインクジェットヘッドにおいて、前記インク吐出口に連通し、インクを吐出するための熱エネルギーをインクに作用させる部分を有するインク流路と、

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェットヘッド用基体と、を有することを特徴とするインクジェットヘッド。

【請求項 5】

基板上に、発熱部を形成する発熱抵抗体と、該発熱抵抗体に電気的に接続する電極配線と、前記発熱抵抗体と前記電極配線との上方に設けられてインクとの接触面を有する上部保護層と、樹脂製の構造物としての流路形成部材と、を有するインクジェットヘッドの製造方法において、

膜応力が 1.0×10^{10} dyn/cm² 以下の圧縮応力であり、膜厚が 100 nm 以上 500 nm 以下である、 14 at.% 以上 73 at.% 以下の Cr を含有する TaCr 合金で形成した層の上に、 Ta 層を積層して前記上部保護層を形成した後、 前記 Ta 層を選択的にパターニングして当該 Ta 層を選択的に除去することで、前記 TaCr 合金で形成された層が露出した部分に有機密着向上層を介して前記流路形成部材を形成することを特徴とするインクジェットヘッドの製造方法。

【請求項 6】

有機密着向上層が、ポリエーテルアミド樹脂であることを特徴とする請求項 5 に記載のインクジェットヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、紙、プラスチックシート、布、物品等を包含する記録媒体に対して、例えばインク等の機能性液体を吐出することにより文字、記号、画像等の記録、印刷等を行うインクジェットヘッド用基体およびこれを用いるインクジェットヘッドとその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録に使用されるヘッドの一般的な構成としては、複数の吐出口とこの吐出口に連通するインク流路と、インクを吐出するために利用される熱エネルギーを発生する複数の電気熱変換素子とを有する構成をあげることができる。そして、電気熱変換素子は発熱抵抗体及びこれに電力を供給するための電極を有して構成され、この電気熱変換素子が絶縁膜により被覆されることで、各電気熱変換素子間での絶縁性が確保される。各インク流路は、その吐出口と反対側の端部が共通液室と連通しており、この共通液室にはインク貯留部としてのインクタンクから供給されるインクが貯留される。そして、共通液室に供給されたインクは、ここから各インク流路に導かれ、吐出口近傍でメニスカスを形成して保持される。この状態で、電気熱変換素子を選択的に駆動させることにより発生する熱エネルギーを利用して熱作用面上のインクを急激に加熱発泡させ、この状態変化に伴う圧力によってインクを吐出させる。

【0003】

このインク吐出時におけるインクジェットヘッドの熱作用部は、発熱抵抗体の加熱により高温にさらされるとともに、インクの発泡、収縮に伴いキャビテーション衝撃やインクによる化学的作用を複合的に受けることになる。

【0004】

よって、通常、熱作用部にはこのキャビテーション衝撃や、インクによる化学的作用から電気熱変換素子を保護するために上部保護層が設けられる。

【0005】

従来は、これらのキャビテーション衝撃や、インクによる化学的作用に対して比較的強

10

20

30

40

50

いTa膜を0.2~0.5μmの厚さに形成し、ヘッドの寿命および信頼性の両立を図っていた。

【0006】

また、これらの熱作用部では、インクに含まれる色材および添加物などが高温加熱されることにより、分子レベルで分解され、難溶解性の物質に変化し、上部保護層上に物理吸着する現象が起こる。この現象はコゲーションと呼ばれている。

【0007】

このように、上部保護層上に難溶解性の有機物や無機物が吸着すると、発熱抵抗体からインクへの熱伝導が不均一になり、発泡が不安定となる。そこで、比較的コゲーションの生じない良好なTa膜が一般的に用いられている。

10

【0008】

以下に、熱作用部におけるインクの発泡、消泡に伴う様子について図8を用いて詳細に説明する。

【0009】

図8における曲線(a)は、駆動電圧 $V_{op} = 1.3 \times V_{th}$ (V_{th} はインクの発泡閾値電圧を示す。)、駆動周波数: 6 KHz、パルス幅: 5 μsとした時の発熱抵抗体に電圧を印加した瞬間からの上部保護層での表面温度の経時変化を示したものである。また、曲線(b)は、同様に発熱抵抗体に電圧を印加した瞬間からの発泡した泡の成長状態を示す。曲線(a)のように、電圧を印加してから昇温が始まり、設定された所定のパルス時間よりやや遅れて昇温ピーク(発熱抵抗体からの熱が上部保護層に達するのがやや遅れるため)となり、それ以降は主として熱拡散により温度が下降する。一方、曲線(b)のように泡の成長は、上部保護層温度が300付近から発泡成長が始まり、最大発泡に達した後、消泡する。実際のヘッドでは、これが繰り返し行われる。このように、インクの発泡に伴い上部保護層表面は、例えば600付近まで昇温しており、いかにインクジェット記録が高温の熱作用を伴って行われているかがわかる。

20

【0010】

従って、インクに接する上部保護層は、耐熱性、機械的特性、化学安定性、耐酸化性、耐アルカリ性等に優れた膜特性が要求される。上部保護層に用いられる材料としては、上述したTa膜の他に、従来より貴金属、高融点遷移金属、これらの合金、あるいはこれらの金属の窒化物、ホウ化物、ケイ化物、炭化物または非晶質シリコン等が知られている。例えば、特開2001-105596号公報に見られるように、発熱抵抗体上に絶縁層を介して上部保護層を形成し、上部保護層を組成式Ta-Fe-Ni-Cr(但し、10原子%(at.%) 30原子%、+ > 80原子%、且つ < 、且つ > 、且つ + + + = 100原子%である。)で表されるアモルファス合金により形成され、そのインクとの接触面がその構成成分の酸化物を含むことにより、長寿命の信頼性の高い記録ヘッドが提案されている。

30

【0011】

ところが、近年、インクジェット記録装置による記録画像の高画質化、高速記録等の高機能化に対する要求が一段と高まってきており、これらの要求を満足するために、インクの性能の向上、例えば高画質化に対応して発色性や耐候性の向上が求められるとともに、高速記録に対応してブリーディング(カラー異色インク間でのにじみ)の防止が求められている。そこで、インク中に種々の成分を添加する試みがなされている。また、インク種自体もブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの他に、濃度を薄くした淡色のインクなど多様化してきている。これらのインクに対して、上部保護層として従来安定とされていたTa膜さえも、インクとの熱化学反応により、Ta膜が腐食する現象が起こる。例えば、Ca、Mgなどの二価金属塩や、キレート錯体を形成する成分を含有するインクを用いた場合には、顕著に現れる。

40

【0012】

一方、上述したようにインクに対する耐腐食性を改善した上部保護層を形成した場合には、耐腐食性が高い代わりに表面がほとんどダメージを受けないため、逆にコゲーション

50

が発生し易くなる傾向があり、これにより、インクの吐出速度が低下したり不安定となる。尚、従来用いられているTa膜においてコゲーションの発生が少ないので、Ta膜の若干の腐食とコゲーションがバランス良く生じ、Ta膜の表面が若干の腐食により削れてコゲーションによる生成物の堆積が抑えられているためと推測できる。

【0013】

また、インクジェット記録の高速化を更に進めるためには、従来よりも駆動周波数を上げて、より一層の短パルスによる駆動が必要となる。このような短パルス駆動においては、ヘッドの熱作用部において短時間に加熱 発泡 消泡 冷却が繰り返され、従来に比べて短い時間に、より多くの熱ストレスを受け易いものとなっている。また、短パルス駆動により、インクの発泡、収縮に伴うキャビテーション衝撃も従来になく短時間に上部保護層に集中するため、機械的な衝撃特性に特に優れた上部保護層が必要となる。10

【0014】

これらの上部保護層が形成されたインクジェットヘッド用基体を用いてインクジェットヘッドを形成する場合は、特開平6-286149号公報に開示されているように、フォトリソグラフィ技術を用いて溶解可能な樹脂でインク流路をパターン形成し、該パターンをエポキシ樹脂等で被覆、硬化し、基板を切断した後に、その後溶解可能な樹脂を溶出除去している。

【0015】

また、特開2002-113870号公報に開示されているように、上部保護層を2層化し、該上部保護層の下層に耐インク腐食性の高いアモルファスTa膜、上層に比較的コゲーションの発生しにくいTa膜を用いることにより、耐久性の向上、高信頼性を得ている。20

【特許文献1】特開2001-105596号公報

【特許文献2】特開2002-113870号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

しかし、近年の記録画像の高速記録化に伴ってインク吐出エレメントが長尺化（特に0.5インチ以上）した場合や、記録媒体上に吐出されたインクの耐光性や耐ガス性を向上させるための添加物を含有して多様化するインクを用いる場合には、該構成部材の線膨張率の違いや、液流路壁や吐出口を形成する樹脂層の応力等にひずみを生じ、また新規インクによっても界面に影響を与え、液流路壁や吐出口を形成する被覆樹脂層とヒーター基板上の上部保護層との間で剥離が発生するおそれがあった。また、該上部保護層上有機密着向上層を設けても、該密着向上層と前記上部保護層の界面付近で剥離が発生し、インクが基板上に浸透し、配線の腐食を引き起こしてしまい、その結果、良好な記録が得られなかったり、長期に渡る品質信頼性を確保することが困難となる可能性があった。30

【0017】

そこで本発明は、上述する従来技術の有する未解決の課題に鑑みてなされたものであつて、インクジェットヘッド用基体のインクに接する部分を有する上部保護層と樹脂製の構造物との密着性を改善し、長期に渡る品質信頼性が得られるインクジェットヘッド用基体、インクジェットヘッド及びその製造方法を提供することを目的とする。40

【課題を解決するための手段】

【0018】

上述の目的を解決するため、本発明のインクジェットヘッド基体は、インクジェットヘッドに用いられるインクジェットヘッド用基体において、インクを吐出するためのエネルギーを発生するための発熱抵抗体が形成された基板と、前記発熱抵抗体と前記電極配線との上方に設けられ、膜応力が 1.0×10^{-10} dyn/cm²以下の圧縮応力であり、膜厚が100nm以上500nm以下である、14at.%以上73at.%以下のCrを含有するTaCr合金からなる上部保護層と、を有し、前記上部保護層は、その上部に樹脂製の構成物が形成され、該樹脂製の構成物は、有機密着向上層を介して当該上部保護層50

に固定されていることを特徴とする。

【0020】

また、本発明のインクジェットヘッドの製造方法は、基板上に、発熱部を形成する発熱抵抗体と、該発熱抵抗体に電気的に接続する電極配線と、前記発熱抵抗体と前記電極配線との上方に設けられてインクとの接触面を有する上部保護層と、樹脂製の構造物としての流路形成部材と、を有するインクジェットヘッドの製造方法において、膜応力が 1.0×10^{-10} dyn/cm²以下の圧縮応力であり、膜厚が100nm以上500nm以下である、14at.%以上73at.%以下のCrを含有するTaCr合金で形成した層の上に、Ta層を積層して前記上部保護層を形成した後、前記Ta層を選択的にパターニングして当該Ta層を選択的に除去することで、前記TaCr合金で形成された層が露出した部分に有機密着向上層を介して前記流路形成部材を形成することを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0021】

本発明によると、インクジェットヘッド用基体のインクに接する部分を有する上部保護層と樹脂製の構造物との密着性を改善し、長期に渡る品質信頼性が得られるインクジェットヘッド基体、インクジェットヘッド及びその製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の実施形態を図面等に基づいて説明する。

【0023】

20

図1は、本発明の構成を適用し得るインクジェットヘッドを示す模式的な切断面部分図である。

【0024】

図1において、101はシリコン基板、102は熱酸化膜からなる蓄熱層を示すものであり、103は蓄熱を兼ねるSiO膜、SiN膜等からなる層間膜、104は発熱抵抗層、105はAl、Al-Si、Al-Cu等の金属材料からなる配線としての金属配線層、106はSiO膜、SiN膜等からなる絶縁層としても機能する保護層を示す。107は、保護層106の上に設けられ、発熱抵抗体の発熱に伴う化学的、物理的衝撃から電気熱変換素子を守るために上部保護層である。また、108は発熱抵抗層104の発熱抵抗体で発生した熱がインクに作用する熱作用部である。

30

【0025】

インクジェットヘッドにおける熱作用部は、発熱抵抗体での熱発生により高温にさらされると共に、インクの発泡、発泡後の泡収縮に伴い、キャビテーション衝撃やインクによる化学的作用を主に受ける部分である。そのため、熱作用部には、このキャビテーション衝撃やインクによる化学的作用から電気熱変換素子を保護するため、上部保護層107が設けられる。上部保護層107の上には、流路形成部材109を用いて、インクを吐出するための吐出口110を備えた吐出エレメントが形成される。

【0026】

図2は、吐出エレメントの形成法を示す。

【0027】

40

図1のインクジェットヘッド用基体100と同じインクジェットヘッド用基体200の上に、最終的にインク液流路となる溶解可能な固体層201として、レジストをスピンドルコート法を用いて塗布する。該レジスト材は、ポリメチルイソプロペニルケトンからなり、ネガ型のレジストとして作用し、フォトリソグラフィ技術を用いてインク液流路の形状にパターニングする。続いて、液流路壁や吐出口を形成するために被覆樹脂層203を形成する。該被覆樹脂層203を形成する前に、密着性を向上させるためにシランカップリング処理等を適宜行うことができる。該被覆樹脂層203は、従来より知られているコーティング法を適宜選択することができ、インク液流路パターンが形成されたインクジェットヘッド用基体200に塗布することができる。その後、インクジェットヘッド用基体200の裏面から、異方性エッチング法、サンドブラスト法、異方性プラズマエッチング法等

50

を用いて、インク液供給口 206 を形成する。最も好ましくは、テトラメチルヒドロキシアミン (TMAH)、NaOH や KOH 等を用いた化学的シリコン異方性エッティング法により、インク液供給口 206 を形成することができる。続いて、溶解可能な固体層 201 を除去するために、Deep-UV 光による全面露光を行い、現像、乾燥を行った。

【0028】

また図 3 に示すように、上部保護層 107 ($Ta_{100-x}Cr_x$ 膜) 形成後に、ノズル構成部材 (流路形成部材 109) との間に有機密着向上膜 307 を形成することもできる。有機密着向上膜 307 としては、ポリエーテルアミド樹脂を選択した。該樹脂はアルカリエッティング耐性に優れ、且つ、シリコン等の無機膜との密着性も良好であり、さらには、インクジェット記録ヘッドの耐インク保護膜としても用いることができる等の利点があり、特に好ましいものである。その後、フォトリソグラフィ技術により、例えば図 3 に示すような形状にパターニングを行う。このパターニングは、通常の有機膜のドライエッティングと同様の方法で行うことができる。すなわち、ポジ型のレジストをマスクとして、酸素ガスプラズマによりエッティングを行うことができる。

【0029】

以下、上部保護層 107 ($Ta_{100-x}Cr_x$ 膜) 形成後に、有機密着向上膜 307 を形成する方法を図 3 にて説明する。インクジェット用基体 300 にスピンドルコート法にて、最終的にインク液流路となるべく溶解可能な固体層 301 として、レジストを塗布する。該レジスト材料は、ポリメチルイソプロペニルケトンから成り、ネガ型のレジストとして作用し、インク液流路の形状にフォトリソグラフィ技術によりパターニングされる。

【0030】

続いて、液流路壁や吐出口を形成すべく被覆樹脂層 303 を形成する。該被覆樹脂層 303 を形成する前に、密着向上のためシランカップリング処理などを適宜行うことができる。被覆樹脂層 303 は、従来より知られているコーティング法を適宜選択することができる、インク液流路パターンが形成されたヒーター基板上に塗布することができる。塗布された被膜樹脂層 303 は、フォトリソグラフィ技術にてパターニングされる。その後、ヒーター基板裏面よりインク液供給口 306 として、異方性エッティング法、サンドblast 法、異方性プラズマエッティングなどにより、ヒーター基板裏面からインク供給口を形成する。最も好ましくは、テトラメチルヒドロキシアミン (TMAH)、NaOH や KOH 等を用いた化学的シリコン異方性エッティング法により、インク液供給口 306 を形成した。続いて、溶解可能な固体層 301 を除去すべく、Deep-UV 光による全面露光を行った後、現像、乾燥を行った。

【0031】

以上の図 2、図 3 にて説明した工程によりノズル部が作成された基板を、ダイシングソーなどにより分離切断、チップ化し、発熱抵抗体を駆動するための電気的接合とインク供給部材の接合を行い、インクジェットヘッドが完成する。

【0032】

このインクに接する上部保護層は、耐熱性、機械的特性、化学的安定性、耐酸化性、耐アルカリ性等に優れた膜特性が要求されると同時に、有機密着向上層や流路形成部材との密着性に優れていることが要求され、Ta と Cr からなる。好ましくは $Ta_{100-x}Cr_x$ において $x = 12 \text{ at. \%}$ から構成される。

【0033】

上部保護層 107 の膜厚は、50 nm ~ 500 nm、好ましくは 100 nm ~ 300 nm から選択される。また、この上部保護層の膜応力は、少なくとも圧縮応力を有し、 $1.0 \times 10^{-10} \text{ dyn/cm}^2$ 以下であることが好ましい。なお、上部保護層 107 は、各種成膜法で作製可能であるが一般的には電源として高周波 (RF) 電源、または直流 (DC) 電源を用いたマグнетロンスパッタリング法により形成することができる。

【0034】

図 4 は、上部保護層 107 を成膜するスパッタリング装置の概要を示すものである。図 4 において、4001 は Ta ターゲットと Cr ターゲットの 2 種類からなる。4002 は

10

20

30

40

50

平板マグネット、4011は基板への成膜を制御するシャッター、4003は基板ホルダー、4004は基板、4006はターゲット4001と基板ホルダー4003に接続された電源である。さらに、図4において、4008は成膜室4009の外周壁を囲んで設けられた外部ヒーターである。外部ヒーター4008は、成膜室4009の雰囲気温度を調節するのに使用される。基板ホルダー4003の裏面には、基板の温度制御を行う内部ヒーター4005が設けられている。基板4004の温度制御は、外部ヒーター4008を併用して行なうことが好ましい。

【0035】

図4の装置を用いた成膜は、次のように行われる。まず、排気ポンプ4007を用いて成膜室4009を 1×10^{-5} Pa～ 1×10^{-6} Paまで排気する。次いで、Arガスを、マスフローコントローラー(不図示)を介してガス導入口4010から成膜室4009に導入する。この時、基板温度及び雰囲気温度が所定の温度になるように内部ヒーター4005、外部ヒーター4008を調節する。次に、電源4006からターゲット4001にパワーを印加してスパッタリング放電を行い、シャッター4011を調節して、基板4004の上に薄膜を形成させる。

【0036】

本発明では、TaターゲットとCrターゲットの2種類からなり、それぞれに接続された2台の電源からパワーを印加する、2元同時スパッタリング法により形成することが可能である。この場合は、各々のターゲットに印加するパワーを単独に制御することが可能となる。あるいは、あらかじめ所望の組成に調整された合金ターゲットを複数用意し、それぞれを単独、あるいは複数のターゲットを同時にスパッタリングすることにより、所望の組成の薄膜を形成することができる。

【0037】

また、上述したように、上部保護層107の形成の際には、基板の温度を100～300に加熱することにより強い膜密着力を得ることができる。また、上述したような比較的運動エネルギーの大きな粒子を形成できるスパッタリング法により成膜することにより、強い膜密着力を得ることができる。

【0038】

更に、膜応力としては、少なくとも圧縮応力を有し、 1.0×10^{10} dyn/cm²以下にすることにより、同様に強い膜密着力を得ることができる。この膜応力は、成膜装置に導入するArガス流量やターゲットに印加するパワー、基板加熱温度を適宜設定することにより調整すればよい。

【0039】

また、図5は、本発明を適用し得るインクジェット装置の一例の外観図である。このインクジェット装置は旧式のタイプではあるが、本発明は最新のインクジェット装置に適用されることで、より一層効果を奏するものである。

【0040】

図5のインクジェット装置において、記録ヘッド2200は、駆動モータ2101の正逆回転に連動して駆動力伝達ギア2102、2103を介して回転するリードスクリュー2104の螺旋溝2121に係合するキャリッジ2120上に搭載されており、駆動モータ2101の動力によってキャリッジ2120とともにガイド2119に沿って矢印a、b方向に往復移動される。不図示の記録媒体供給装置によってプラテン2106上に搬送される記録用紙P用の紙押え板2105は、キャリッジ2120移動方向にわたって記録用紙をプラテン2106に対して押圧する。

【0041】

2107、2108はフォトカプラでキャリッジ2120のレバー2109のこの域での存在を確認して駆動モータ2101の回転方向切り替え等を行うためのホームポジション検知手段である。2110は記録ヘッド2200の全面をキャップするキャップ部材2111を支持する部材で、2112はキャップ部材2111内のインクを吸引排出するための吸引手段で、キャップ内開口2113を介して記録ヘッド2200の吸引回復を行う

10

20

30

40

50

。2114はクリーニングブレードで、2115はこのブレードを前後方向に移動可能にする移動部材であり、本体支持板2116にこれらは支持されている。クリーニングブレード2114は、この形態でなく周知のクリーニングブレードが本体に適用できることは言うまでもない。

【0042】

また、2117は、吸引回復の吸引を開始するためのレバーで、キャリッジ2120と係合するカム2118の移動に伴って移動し、駆動モータ2101からの駆動力がクラッチ切り替え等の公知の伝達手段で移動制御される。前記記録ヘッド2200に設けられて発熱部2110に信号を付与したり、上述した各機構の駆動制御を司ったりする記録制御部は、記録装置本体側に設けられている(不図示)。

10

【0043】

上述したような構成のインクジェット記録装置2100は、記録媒体供給装置によってプラテン2106上に搬送される記録用紙Pに対し、記録ヘッド2200が記録用紙Pの全幅にわたって往復運動しながら記録を行うものであり、記録ヘッド2200は上述したような方法で製造したものを用いているため、高精度で高速な記録が可能である。

【0044】

以下、上部保護層107の成膜例、およびそれらを用いたインクジェットヘッド等についての実施例により、本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は、かかる実施例等により限定されるものではない。

【0045】

図4に示した装置を使用し、かつ上述した成膜方法を利用して、上部保護層107用のTa-Cr薄膜をシリコンウエハ上に形成し、膜物性を評価した。その際の成膜操作及び膜物性の評価について以下に示す。

20

【0046】

[成膜操作]

まず、単結晶シリコンウエハ上に熱酸化膜を形成し、このシリコンウエハ(基板4004)を図4の装置の成膜室4009内の基板ホルダー4003にセットした。次いで、排気ポンプ4007により成膜室4009内を 8×10^{-6} Paまで排気した。その後、Arガスをガス導入口4010から成膜室4009に導入し、成膜室40009内の条件を以下のようにした。

30

【0047】

[成膜条件]

基板温度：200

成膜室内ガス雰囲気温度：200

成膜室内混合ガス圧力：0.6Pa

次いで、TaターゲットとCrターゲットを用いて、各ターゲットに投入するパワーを可変とした2元スパッタリング法により、シリコンウエハの熱酸化膜上に200nmの膜厚で $Ta_{100-x}Cr_x$ 膜を形成し、試料1～7を得た。

【0048】

[膜物性評価]

得られた上記試料1～7についてRBS(ラザフォード後方散乱)分析を行い、各試料の組成分析を行った。その結果を表1に示す。表1のように、TaとCrターゲットへの投入パワーを変えることにより、各種組成の膜を作製することが可能である。

40

【0049】

【表1】

表1

試料番号	Power [W]		膜組成 [at. %]
	Ta	Cr	
1	720	100	Ta ₈₈ Cr ₁₂
2	680	100	Ta ₈₆ Cr ₁₄
3	640	100	Ta ₈₂ Cr ₁₈
4	600	100	Ta ₈₀ Cr ₂₀
5	500	150	Ta ₇₀ Cr ₃₀
6	500	400	Ta ₄₅ Cr ₅₅
7	500	600	Ta ₂₇ Cr ₇₃

【0050】

[膜応力について]

次に、各試料の膜応力について、成膜の前後における基板変形量により測定した。その結果、Ta_{100-x}Cr_x膜のCr濃度が増加するほど、膜応力は圧縮応力から引っ張り応力へと変化する傾向が見られ、膜の密着力の低下傾向が現れた。膜応力としては、少なくとも圧縮応力を示し、 1.0×10^{10} dyn/cm²以下にすることにより、同様に強い膜密着力を得ることができる。

【0051】

[樹脂との密着性について]

(実施例1)

本実施例のTa₈₈Cr₁₂膜107（組成比がTa 88 at%、Cr 12 at%の膜を表す。以下、同様。）と有機密着向上膜（ポリエーテルアミド樹脂）307との密着性を簡易的に評価するために、テープ引き剥がし試験をPCT（Pressure Cooker Test）後に行った。

【0052】

テープ引き剥がし試験は次のように行った。上部保護層107が形成されたシリコンウエハ上に、有機密着向上膜（ポリエーテルアミド樹脂）307を膜厚2 μmに形成し、カッターナイフを用いて1 mm × 1 mm角の基盤目状のマス目を $10 \times 10 = 100$ （縦×横）個、有機密着向上膜307上に形成した。続いて、121、2.0265 × 10⁵ Pa（2 atom）で10 hr、アルカリインク中に浸漬する条件でPCT試験を行った。その後に、上記基盤目状のマス目の部分にテープを貼り、テープによる引き剥がしを行い、100個の中でテープにより引き剥がされた数を調べた。その結果、100個中15個程度の剥がれが発生したが、全体的には良好な結果であった。（表2）

【0053】

(比較例1)

実施例1と同様の方法を用いて、Ta膜と有機密着向上膜（ポリエーテルアミド樹脂）307との密着性について、PCT後の密着性の評価を行い、その結果を表2に示す。

【0054】

表2のように、PCT試験後にはTa膜と有機密着向上膜307との界面から剥がれが発生し、密着性の低下が顕著であった。

【0055】

(実施例2～7)

実施例1と同様の方法を用いて、組成の異なるTa_{100-x}Cr_x膜について、PCT後の密着性の評価を行い、その結果を表2に示す。

【0056】

(比較例2～3)

実施例1と同様の方法を用いて、PCT後の密着性の評価を行った。比較例としてTa

10

20

30

40

50

$Ta_{20}Fe_{61}Cr_{14}Ni_5$ (比較例2)、 $Ta_{87}Fe_{10}Cr_2Ni_1$ (比較例3)について評価を行った。これらの結果を表2に示す。

【0057】

これらの比較例で明らかなように、従来上部保護層として用いられている $Ta_{20}Fe_{61}Cr_{14}Ni_5$ 、 $Ta_{87}Fe_{10}Cr_2Ni_1$ 膜においては、上部保護層107と有機密着向上膜307との界面から剥がれが生じ、十分な密着性を得ることができなかつた。

【0058】

【表2】

表2		膜組成 [at. %]	膜厚 [nm]	剥離数 (PCT耐久試験後)
実施例1	$Ta_{88}Cr_{12}$	200	15 / 100	
実施例2	$Ta_{86}Cr_{14}$	200	8 / 100	
実施例3	$Ta_{82}Cr_{18}$	200	0 / 100	
実施例4	$Ta_{80}Cr_{20}$	200	0 / 100	
実施例5	$Ta_{70}Cr_{30}$	200	0 / 100	
実施例6	$Ta_{45}Cr_{55}$	200	0 / 100	
実施例7	$Ta_{27}Cr_{73}$	200	0 / 100	
比較例1	Ta	200	100 / 100	
比較例2	$Ta_{20}Fe_{61}Cr_{14}Ni_5$	200	66 / 100	
比較例3	$Ta_{87}Fe_{10}Cr_2Ni_1$	200	100 / 100	

10

20

30

40

【0059】

以上のように、PCT試験を行った後の上部保護層107と有機密着向上膜307との密着性は、 $Ta_{100-x}Cr_x$ 膜においては、Cr組成が少ない膜で低下する傾向があり、Xが12at.%以上では良好な結果であった。

【0060】

以上は、密着向上層がある場合の結果を示したが、密着向上層がない場合も同様の傾向を示し、密着向上層の有無にかかわらず $Ta_{100-x}Cr_x$ 膜(X 12at.%)は密着性に対して効果のあることがわかった。

【0061】

[インクジェット用特性評価]

(実施例8)

本実施例によるインクジェット特性としての評価を行う試料の基板は、Si基板あるいはすでに駆動用のICを作り込んだSi基板を用いる。Si基板の場合は、熱酸化法、スパッタ法、CVD法などによって膜厚1.8μmの SiO_2 の蓄熱層102(図1)を形成し、ICを作り込んだSi基板も同様にその製造プロセス中で、 SiO_2 の蓄熱層を形成しておく。

【0062】

次に、スパッタ法、CVD法などによって SiO_2 からなる膜厚1.2μmの層間絶縁膜103を形成した。次いで、Ta-Siターゲットを用いた反応性スパッタリング法により、50nmの $Ta_{40}Si_{21}N_9$ 発熱抵抗体層104を形成した。この時の基板温度は200℃で行った。金属配線105としてAl膜を200nmの膜厚にスパッタリング法により形成した。

【0063】

次に、フォトリソグラフィ法を用いてパターン形成し、Al膜を取り除いた26μm×26μmの熱作用部108を形成した。次に、保護膜106としてプラズマCVD法によ

50

つて SiN からなる膜厚 300 nm の絶縁体を形成した。

【0064】

次に、上部保護層 107 として、Ta ターゲットと Cr ターゲットに印加するパワーを変えながら、スパッタリング法により、 $Ta_{8.8}Cr_{1.2}$ 膜を 200 nm 形成した。

【0065】

次に、上部保護層 107 をドライエッティングにより、パターニングを行った。

【0066】

続いて、上部保護層と流路形成部材との密着性を向上させるために、有機密着向上膜（ポリエーテルアミド樹脂）307 を膜厚 2 μm に形成し、インクジェットヘッド用基体を作製した。

10

【0067】

これらのインクジェット用基体を用いて図 3 で示した製造方法によりインクジェットヘッドを作製し、更にインクジェット記録装置を用いて、吐出耐久試験を行った。この試験は、駆動周波数 15 KHz、パルス幅は $1.0 \mu\text{sec}$ とし、 2.0×10^8 パルス時点での上部保護層 107 のケズレの様子を、FIB を用いた断面観察により評価した。この時の駆動電圧は、 $1.3 \times V_{th}$ とした。尚、 V_{th} はインクを吐出する発泡閾値電圧を示す。また、インクは、硝酸基の入った二価金属塩 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 4% 程度含有するインクを用いた。

【0068】

表 3 のように、 2.0×10^8 パルス数まで連続吐出を行っても僅かなケズレが発生しているが、吐出特性は安定しており上部保護層として安定であることがわかった。

20

【0069】

（比較例 4）

上部保護層 107 を Ta 膜で形成する以外は実施例 8 と同様にしてインクジェット用ヘッドを作製した。このインクジェット用ヘッドを用いて実施例 1 と同様にして吐出耐久試験を行い、その結果を表 3 に示す。表 3 のように、比較例 1 では 2×10^8 パルス以前に吐出することができなくなった。そこで、インクジェット用ヘッドを分解して解析を行った結果、その腐食が発熱抵抗層まで達し、発熱抵抗層が断線していることが判明した。

【0070】

（実施例 9～16）

30

上部保護層 107 を表 3 に示すような組成、膜厚で形成する以外は実施例 8 と同様にしてインクジェット用ヘッドを作製した。このインクジェット用ヘッドを用いて実施例 8 と同様にして吐出耐久試験を行い、その結果を表 3 に示す。

【0071】

（比較例 5～6）

上部保護層 107 を表 3 に示すような組成、膜厚で形成する以外は実施例 8 と同様にしてインクジェット用ヘッドを作製した。

【0072】

このインクジェット用ヘッドを用いて実施例 8 と同様にして吐出耐久試験を行い、その結果を表 3 に示す。

40

【0073】

表 3 のように、 $Ta_{2.0}Fe_{6.1}Cr_{1.4}Ni_5$ （比較例 5）においては、殆どケズレが発生しておらず、吐出耐久に対して安定であることがわかった。

【0074】

$Ta_{8.7}Fe_{1.0}Cr_2Ni_1$ （比較例 6）においては、膜厚の半分程度までケズレが発生していることがわかった。

【0075】

以上の結果から、次のことが明らかになった。

【0076】

すなわち、表 3 の結果から明らかなように、吐出耐久における上部保護層 107 のケズ

50

レに対する安定性は、 $Ta_{100-x}Cr_x$ 膜の組成に依存し、特にCr組成が多いほど優れていることが解った。つまり、上部保護層107の $Ta_{100-x}Cr_x$ の組成はX 12 at. %であるとケズレに対して極めて安定であることが明らかとなった。

【0077】

また、上部保護層107の膜厚は、100 nm以上500 nm以下であることが好ましい。膜厚が100 nm未満であると、インクに対する保護機能が十分でなく、500 nmより厚いと発熱抵抗体層からのエネルギーがインクに有効に伝達されず、エネルギー損失が大きくなる場合がある。

【0078】

上記各実施例では、膜厚が100 nm程度でも優れた耐久性を得ることが可能であった。また、膜応力としては、少なくとも圧縮応力を有し、 1.0×10^{10} dyn/cm²以下にすることにより強い膜付着力を得ることができ、同様に優れた耐久性を得ることが可能であった。

【0079】

以上、説明したような各実施例によれば、上部保護層107が、TaとCrの合金からなり、上部保護層107の上部に樹脂（流路形成部材109）が形成されているとともに、該樹脂が上部保護層107に固定されることにより、高密度化を可能とインクジェットヘッド用基体、該基体を備えたインクジェットヘッド、及び該インクジェットヘッドを備えたインクジェット装置を提供することが可能となった。

【0080】

【表3】

表3			
実施例	膜組成 [at. %]	膜厚 [nm]	吐出耐久試験による削れ具合 (2.0×10 ⁸ パルス時点)
実施例8	Ta ₈₈ Cr ₁₂	200	△
実施例9	Ta ₈₆ Cr ₁₄	200	○
実施例10	Ta ₈₂ Cr ₁₈	200	○
実施例11	Ta ₈₀ Cr ₂₀	200	○
実施例12	Ta ₈₀ Cr ₂₀	100	○
実施例13	Ta ₈₀ Cr ₂₀	400	○
実施例14	Ta ₇₀ Cr ₃₀	200	○
実施例15	Ta ₄₅ Cr ₅₅	200	○
実施例16	Ta ₂₇ Cr ₇₃	200	○
比較例4	Ta	200	×
比較例5	Ta ₂₀ Fe ₆₁ Cr ₁₄ Ni ₅	200	○
比較例6	Ta ₈₇ Fe ₁₀ Cr ₂ Ni ₁	200	△

【0081】

（実施例17）

ここで説明する実施例は、上部保護層107が2層構成となっており、熱作用部ではTaよりなる上層111、TaCrよりなる下層112の2層構成、流路形成部材109の

10

20

30

40

50

下部では下層 112 のみの 1 層構成となっている。

【0082】

具体的には、上部保護層 107 の下層膜 112 として $Ta_{80}Cr_{20}$ 膜、上層膜 111 として Ta 膜を用いた場合を示す。

【0083】

下層 112 は、Ta ターゲットと Cr ターゲットを用いた 2 元スパッタリング法により成膜し、 $Ta_{80}Cr_{20}$ 組成で 130 nm 絶縁層上に形成した。尚、2 元スパッタリングの条件は Ta スパッタリングパワーと Cr スパッタリングパワーを各々可変させて、予め組成分析を行うことにより条件設定を行った。また、2 元スパッタリング法でなくとも、予め組成比のわかっている $TaCr$ 合金ターゲットを用いたスパッタリングで行っても良い。
10

【0084】

その後、Ta ターゲットを用いて、スパッタリング法により上層 111 を 100 nm 形成した。この際、同一スパッタリングチャンバーで、連続的に膜形成を行った。

【0085】

その後、まず上層 111 の Ta 膜のパターン形成を、一般的なフォトリソグラフィプロセスを用い、レジストパターニング（レジスト塗布、露光、現像）、Ta エッチング、レジスト剥離の順に行った。

【0086】

この際、Ta 膜のパターン形状は、露光時のフォトマスクパターンにより所望のパターンを選択することができる。そこで、図 6 と図 7 に示すように発熱部（熱作用部 108）上に Ta 膜のパターンを形成し、流路形成部材 109 が形成される箇所には上層 111 である Ta 膜を形成しないようにした。次に、 $TaCr$ 膜のパターン形成を、フォトリソグラフィプロセスを用い、レジストパターニング（レジスト塗布、露光、現像）、 $TaCr$ 膜のエッチング、レジスト剥離の順に行った。
20

【0087】

ここで、図 6 において、1090 は一部領域に有機密着向上層 307 の上に 流路形成部材 109 を積層した構成を含む流路部材形成部、1110 は上部保護層上層部パターン、1120 は上部保護層下層部パターン、1080 は発熱抵抗体、1050 は電極配線部である。
30

【0088】

なお、 $TaCr$ 膜のエッチングはドライエッチング装置を用い、下地の絶縁保護層とのエッチング選択比がとれるエッティングガス種、ガス圧力、パワーを選択した。 $TaCr$ 膜のパターン形状を形成する際には、図 6 に示すように、流路部材形成部 1090 の下部に、 $TaCr$ 膜のパターンが形成されるようにした。

【0089】

また、図 7 にその断面構成を示すように、上部保護層 107 の下層膜 112 としての膜厚 230 nm の $Ta_{80}Cr_{20}$ 膜の上には、下部流路形成部材となる有機密着向上膜 307 と流路形成部材 109とをこの順に積層したものを用い、 $Ta_{80}Cr_{20}$ 膜と、その上の下部流路形成部材の有機密着向上膜 307 及び流路形成部材 109と、の密着性を簡易的に評価した。試験は、テープ引き剥がし試験を、初期状態と PCT (Pressure Cooker Test) 後に行った。この下部流路形成部材としての有機密着向上膜 307 は、流路形成部材 109と $TaCr$ 膜との密着性を更に強固にすることを目的とするため、今回用いたものである。
40

【0090】

PCT は、密着向上層 307 上に流路形成部材を形成したものを、121、2.02 65×10^5 Pa (2 atm)、10 hr の条件でアルカリインク中に浸漬する条件で行った。この結果を表 4 に示す。この結果より、 $Ta_{80}Cr_{20}$ 膜の密着性は問題ないことがわかった。

【0091】

10

20

30

40

50

【表4】

上部保護層 [nm]	膜厚 [nm]	上部形成膜	密着性 (初期)	密着性 (P C T後)	テープ引き剥がし試験
T a C r	230	有機密着向上層／ 流路形成部材	○	○	○
T a	230	有機密着向上層／ 流路形成部材	○	×	△

【0092】

上部保護層107の下層112であるT_a₈₀C_r₂₀膜及び上層111であるT_a膜のパターン形成後、該基板上に溶解可能な固体層301をスピンドルコート法により塗布し、露光することにより、インク流路となるべき形状を作成した。インク流路の形状は、通常のマスクとDeep-UV光を用いて得ることができた。その後、被覆樹脂層303を積層し、露光装置を用いて露光後、現像することで吐出口110を形成した。続いて、TM AHにて、化学的シリコン異方性エッチャング法により、インク供給口306を形成した後、Deep-UV光を全面照射し、現像、乾燥することにより、被覆樹脂層303の溶解すべき部位を除去した。以上の工程により、ノズル部が形成された基板をダイシングソーなどにより分離切断、チップ化し、発熱抵抗体を駆動するための電気的接合とインク供給部材の接合を行い、インクジェットヘッドを完成させた。

【0093】

ここで作製したインクジェットヘッドを用いてpH10のアルカリインクを吐出評価したところ、良好な記録品のものを得ることができた。また、このインク中にインクジェットヘッドを、60、3ヶ月浸漬させた後、吐出記録評価を行ったところ、良好な記録品位のものを得ることができたとともに、被覆樹脂層303の剥離は確認されなかった。

【0094】

(比較例7)

上部保護層としてT_aのみの単層膜を用いた場合を示す。

【0095】

本比較例では、T_aターゲットを用いて、スパッタリング法により膜厚230nmのT_a膜を形成した。

【0096】

その後、T_a膜のパターン形成を、一般的なフォトリソプロセスを用い、レジストパターニング(レジスト塗布、露光、現像)、T_aエッチャング、レジスト剥離の順に行った。

【0097】

この際、T_a膜のパターン形状は露光時のフォトマスクパターンにより所望のパターンを選択することができる。

【0098】

また、膜厚230nmのT_a膜と、流路形成部材109及び下部流路形成部材となる有機密着向上膜307と、の密着性を簡易的に評価するため、テープ引き剥がし試験を行った。試験は、テープ引き剥がし試験を、初期状態とPCT後に行った。

【0099】

PCTは、密着向上層307上に流路形成部材109を形成したものを、121、2.0265×10⁵Pa(2atm)、10hrの条件でアルカリインク中に浸漬する条件で行った。この結果を表4に示す。

【0100】

この結果より、T_a膜はPCT後に剥れが見られたことから、密着性に関しては、上記実施例17で挙げた、上部保護層107の下層膜112としてのT_a₈₀C_r₂₀を、上層膜111としてのT_a膜を用いたもののほうが優れていることが確認された。

【0101】

その後、上部保護層107を形成した基板上に溶解可能な固体層301をスピンドルコート

10

20

30

40

50

法により塗布し、露光することにより、インク流路となるべき形状を作成した。インク流路の形状は、通常のマスクとDeep-UV光を用いて得ることができた。その後、被覆樹脂層303を積層し、露光装置を用いて露光後、現像することで吐出口110を形成した。続いて、TMAHにて、化学的シリコン異方性エッチング法により、インク供給口306を形成した後、Deep-UV光を全面照射し、現像、乾燥することにより、被覆樹脂層303の溶解すべき部位を除去した。以上の工程により、ノズル部が形成された基板をダイシングソーなどにより分離切断、チップ化し、発熱抵抗体を駆動するための電気的接合とインク供給部材の接合を行い、インクジェットヘッドを完成させた。

【0102】

そして、このインクジェットヘッドを用いてpH10のアルカリインクを吐出評価したところ、良好な記録品位のものを得ることができた。しかしながら、このインクにインクジェットヘッドを、60、3ヶ月浸漬させた後、吐出記録評価を行ったところ、不吐出の部分が観察され、良好な記録品位のものを得ることはできなかった。インクジェットヘッドを観察したところ、被覆樹脂層303の剥離が観察され各々インク流路の連結が確認された。

10

【0103】

この実施例によれば、ヒーター基板上の上部保護膜の液流路部材と接する下層にTaCr膜を、発熱部上でインクと接する上層にTa膜を形成することにより、記録画像の高精細化に対応した小ドット化や高速記録に対応した長尺化、あるいは多様なインクを用いた場合にも上部保護層と液流路を形成する樹脂層との密着性が改善され、高密度化を可能とするインクジェットヘッド用基体、インクジェットヘッド及び該インクジェットヘッドを備えたインクジェットヘッド装置を提供することが可能となった。

20

【0104】

さらに、上部保護層を2層化することにより、コゲーションによる吐出不安定性の高いインク、腐食性の高いインク等の多様なインクに対しても、耐久性、高信頼性が得られ、高寿命のインクジェットヘッド用基体、インクジェットヘッド及び該インクジェットヘッドを備えたインクジェット装置の提供が可能となった。

【0105】

尚、上述の各実施例は、フォトリソグラフィ技術を用いて吐出口、インク流路等の吐出エレメント部を形成したインクジェット記録ヘッドについて説明してきたが、吐出口となるオリフィスプレートやインク流路を形成する天板を別体で接着剤等により上部保護層の上に形成したものも包含するものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図1】本発明のインクジェットヘッド用基体の部分断面図である。

【図2】本発明のインクジェットヘッド用基体に吐出エレメントを形成する方法を示す。

【図3】本発明のインクジェットヘッド用基体に吐出エレメントを形成する別態様の方法を示す。

【図4】本発明のインクジェットヘッド用基体の各層を成膜する成膜装置である。

【図5】本発明のインクジェットヘッドが適用されたインクジェット記録装置の一構成例を示す模式図である。

40

【図6】本発明のインクジェットヘッド用基体に吐出エレメントを形成する更に別態様の部分平面図の一例である。

【図7】図6の模式的部分断面図である。

【図8】電圧を印加してからの上部保護層の温度変化と発泡状態とを説明する図である。

【符号の説明】

【0107】

100 インクジェットヘッド用基体

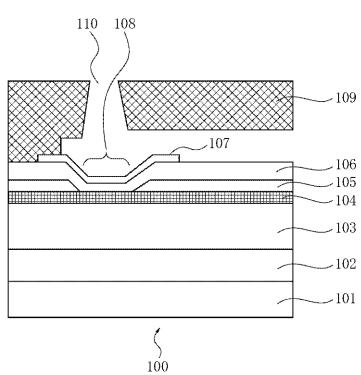
101 シリコン基板

102 蓄熱層

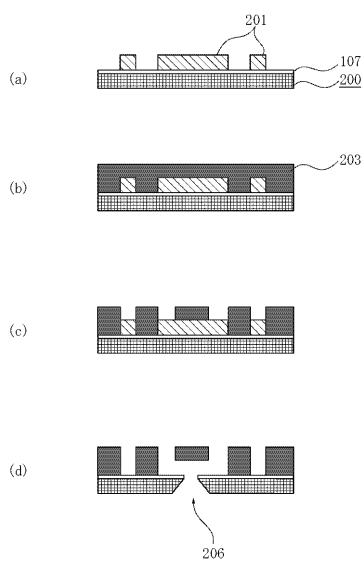
50

- 1 0 3 層間膜
 1 0 4 発熱抵抗層
 1 0 5 金属配線
 1 0 6 保護層
 1 0 7 上部保護層
 1 0 8 热作用部
 1 0 9 流路形成部材
 1 1 0 吐出口

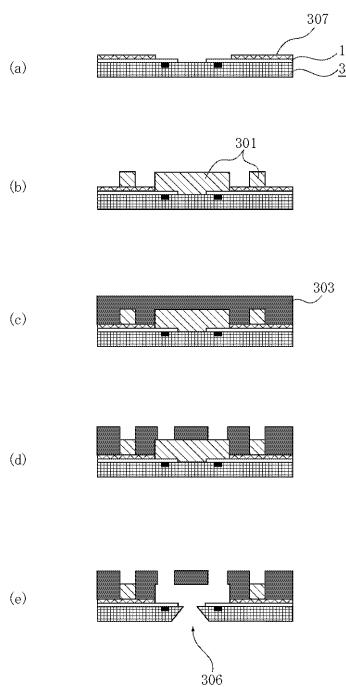
【図1】



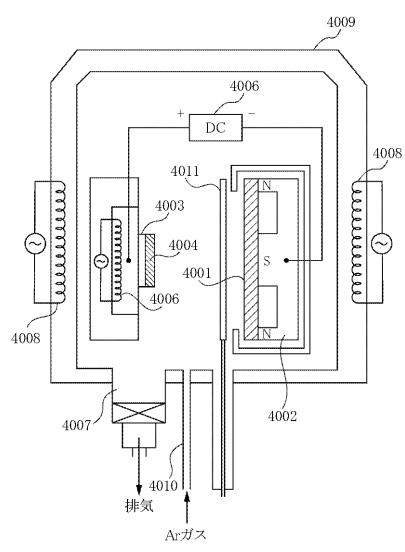
【図2】



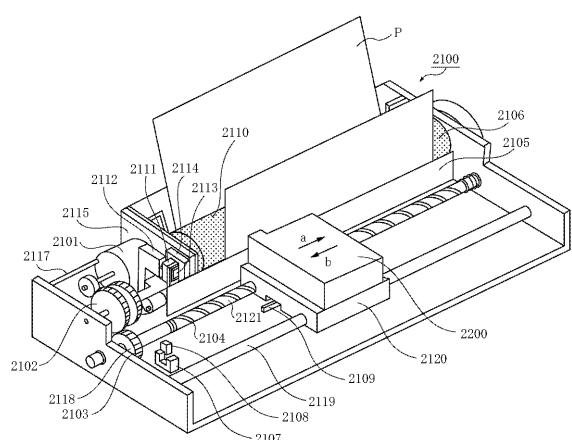
【図3】



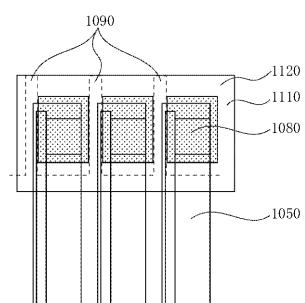
【図4】



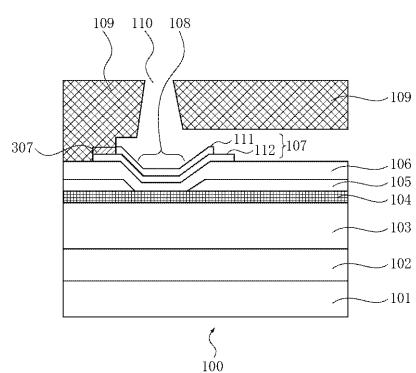
【図5】



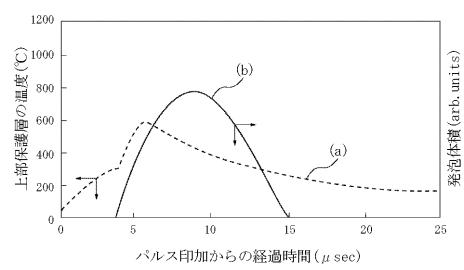
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 坂井 稔康
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(72)発明者 尾崎 照夫
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 門 良成

(56)参考文献 特開2002-113870(JP,A)
特開2001-171126(JP,A)
特開2001-130003(JP,A)
特開2001-105596(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 41 J 2 / 05
B 41 J 2 / 16