

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93121947

※申請日期：93 年 07 月 22 日

※IPC 分類：B41J2/35, 2/16

一、發明名稱：

(中) 噴墨頭及其製造方法

(英) Ink jet head and its manufacture method

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 佳能股份有限公司

(英) CANON KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 御手洗富士夫

(英)

地 址：(中) 日本國東京都大田區下丸子三丁目三〇番二號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 9 人)

1. 姓 名：(中) 大熊典夫

(英) OHKUMA, NORIO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 下村明彥

(英) SHIMOMURA, AKIHIKO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 檜野悦子

(英) HINO, ETSUKO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 上田光

(英) UEDA, HIKARU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 賀爾慕 舒密特
(英) SCHMIDT, HELMUT
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6. 姓名：(中) 彼得 米勒
(英) MULLER, PETER
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

7. 姓名：(中) 史蒂芬 皮羅塔克
(英) PILOTEK, STEFFEN
國籍：(中) 瑞士
(英) SWITZERLAND

8. 姓名：(中) 卡斯坦 貝克威林格
(英) BECKER-WILLINGER, CARSTEN
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

9. 姓名：(中) 潘蜜拉 卡蜜斯
(英) KALMES, PAMELA
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. P C T ; 2003/07/22 ; PCT/JP03/09245 ☒ 有主張優先權

(英) JAPAN

5. 姓名：(中) 賀爾慕 舒密特
(英) SCHMIDT, HELMUT
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6. 姓名：(中) 彼得 米勒
(英) MULLER, PETER
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

7. 姓名：(中) 史蒂芬 皮羅塔克
(英) PILOTEK, STEFFEN
國籍：(中) 瑞士
(英) SWITZERLAND

8. 姓名：(中) 卡斯坦 貝克威林格
(英) BECKER-WILLINGER, CARSTEN
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

9. 姓名：(中) 潘蜜拉 卡蜜斯
(英) KALMES, PAMELA
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. P C T ; 2003/07/22 ; PCT/JP03/09245 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係為一種在噴墨頭之噴嘴表面上的排液處理。

【先前技術】

近來，改善較小液滴、較高驅動頻率及較多噴嘴數目之技術持續地發展，以使得噴墨記錄系統之記錄特性更為進步。影像記錄係藉著自噴射口噴出小液滴形式之液體，且此小液滴黏附於該記錄介質（一般為紙）而進行。

此情況下，表面處理對於藉著使噴射口表面在所有時間皆保持相同狀況以維持噴射性能而言變得更為重要。

而且，一般係藉例如橡膠葉片定期拭除殘留於該表面上之墨液，以保持噴墨頭中噴射口表面之狀況。為易於擦拭及耐擦拭性，需要排液性材料。

因為用於噴墨頭之墨液在許多情況下並非中性，故該排液性材料應亦需具有耐墨液性，且對於噴嘴具有黏附力。

此外，近年來因為噴嘴需要精密之噴嘴結構以得到高品質影像，故排液性材料亦應需具有對應於藉微影法來圖案化的感光特性。

本發明將具有含氟基團之可水解矽烷化合物應用於噴嘴表面之排液處理。

提出以下官方記錄以作為使用具有含氟基團之可水解矽烷化合物的習用實例。

(2)

日本專利公開申請案編號 H06-171094 及編號 H06-210857 出示在噴嘴表面進行所謂矽烷偶聯處理的方法，其使用具有含氟基團之可水解矽烷化合物預先形成氧化物粒子層。

然而，前述方法未得到充分之耐擦拭性。此外，難以藉由前述系統在排液性材料上產生感光特性。

美國專利第 5,910,372 號、EP B1 778869 及日本專利公告編號 H10-505870 出示由包含具有含氟基團之可水解矽烷化合物及具有與該基材反應之取代基的矽烷化合物之縮合組成物所組成的塗層及噴墨噴嘴的應用可能性。且提及胺基、羧基等為與該基材反應之取代基。

前述組成物中，排液層之交聯表示經由水解及縮合形成矽氧烷網絡。

通常交聯之矽氧烷網絡受噴墨記錄系統所使用之墨液所影響，尤其是該墨液並非中性水溶液時。矽氧烷網絡再次水解，且排液性降低。而且，前述組成物未提及感光特性。

美國專利第 6,283,578 號、EP B1 816094 揭示使用具有感光自由基可聚合基團之矽烷化合物之排液性表面處理。此組成物中，排液層之交聯係表示形成矽氧烷網絡及感光-自由基聚合。而感光-自由基聚合係對應之感光特性。排液性係自矽氧烷網絡本身所衍生。

而且，前文說明係表示當需要較高之排液性時，具有含氟基團之可水解矽烷化合物塗層作為位於前述矽氧烷結

(3)

構上之第二層。

然而，前述雙層組成物中，因為具有含氟基團之可水解矽烷化合物層本身不具有感光特性，故無法賦予感光特性。

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) P. 3896-3901 揭示特定芳基矽烷與具有含氟基團之可水解矽烷化合物的縮合產物以作為排液層，其於鹼性墨液中顯示優越之耐用性。然而，在前述組成物中，難以附加感光特性。

而且，此申請人已提出日本專利公開申請案編號 H04-10940 至編號 H04-10942 所示之方法作為高品質 IJ 記錄方法。

此外，此申請人提出日本專利公開申請案編號 H06-286149 所示方法作為製造用於前述日本專利公開申請案編號 H04-10940 至編號 H04-10942 所示之 IJ 記錄方法之最佳 IJ 頭的方法。

前述方法使用供噴嘴部分使用之感光性材料，且以微影術實現精密之噴嘴結構。

本文前述習用實例所示之排液性材料難以具有感光特性，且難以達到使用微影術形成噴嘴的應用。

另一方面，此申請人提出日本專利公開申請案編號 H11-322896、編號 H11-335440、編號 2000-322896 之公開材料作為排液性材料，其具有可應用於前述日本專利公開申請案編號 H06-286149 之感光特性。

雖然前述排液性材料之感光特性、高排液性、及與噴

(4)

嘴材料之黏著力等性質優越，但仍需要較高之排液性、耐擦拭性（以保持高排液性）及擦拭簡易性，因其需高速輸出較高品質影像。

美國專利第 5,644,014、EP B1 587667 及日本專利公告編號 3306442 出示使用具有含氟基團之可水解矽烷化合物的排液性材料。

雖然前述材料顯示使用感光自由基聚合的感光固化性，但未提及使用微影術之圖案形成或於噴墨頭的應用。

【發明內容】

本發明係針對前述許多重點而完點，用以同時得到高排液性、高耐擦拭性（以保持高排液性）、擦拭簡易性及對噴嘴材料之高黏著力，且提供噴墨頭之排液性材料，其實現高品質影像記錄。

此外，本發明於前述排液性提供感光特性，且提供製造用於高品質影像記錄之噴墨頭的方法。

設計以達到前述目的之本發明係為噴墨負，其中該噴射表面具有排液特性；其中該噴射口表面係由包含具有含氟基團之可水解矽烷化合物及具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物的縮合產物製得。

設計以達到前述目的之另一本發明係為一種製造噴墨頭的方法，其包括：

在感光可聚合樹脂層上形成感光可聚合排液層後，同時藉著圖案曝光及顯影而形成具有排液特性之噴嘴表面，

(5)

其中該感光可聚合之排液層係含有具含氟基團之可水解矽烷化合物及具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物的縮合產物。

此外，較佳係為一種製造噴墨頭之方法，其包括：

使用於噴墨加壓元件上之可溶解之樹脂材料在基材上形成墨液軌跡圖案，

於該可溶解樹脂材料圖案上形成可聚合之樹脂塗層，

於該樹脂塗層上形成排液層，

藉著移除位於噴墨加壓元件上方之樹脂塗層及排液層而形成墨液噴射口，

將可溶解之樹脂材料圖案溶解，

其中該排液層係含有具含氟基團之可水解矽烷化合物與具陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物的縮合產物。

【實施方式】

詳細描述本發明。如前文所述，已知使用具含氟基團之可水解矽烷化合物作為噴墨頭之排液層。

然而，當具有含氟基團之可水解矽烷化合物經由水解反應與噴嘴表面反應且排液層係接近單分子層時，該排液層在清潔該噴嘴表面之擦拭操作中剝離，無法保持噴嘴表面之排液性能。通常，因為排液層始終與非中性之記錄液體接觸，故排液性因水解反應而受損。此外，難以產生用以形成高精密噴嘴結構的感光特性。此等發明者加以研究檢測結果發現，前述問題可藉著使用具有含氟基團之水解

(6)

矽烷化合物及具有陽離子可聚合基團之水解化合物的縮合產物形成排液層而得到解決。

根據本發明排液層之組成，固化材料具有自可水解矽烷形成之矽氧烷框架（無機框架）及藉著固化該陽離子可聚合基團所形成之框架（有機框架：使用環氧樹脂時為醚鍵）。固化之材料因而變成所謂之有機及無機混雜固化材料，大幅改善耐擦拭及耐其記錄液體之性質。即，推論在與僅由矽氧烷框架形成之排液層比較下，因為本發明排液層具有有機框架，故其薄膜強度改善且其耐擦拭性改善。

而且，因為有機框架係藉陽離子聚合（一般為醚鍵形成）形成，故該排液層之框架難以水解，即使記錄液體非中性時亦然。得到優越之耐記錄液體性質。此情況下當有機框架係藉自由聚合形成時，以甲基丙烯氧基為代表之許多自由可聚合基團包括相當無法對抗水解之酯鍵，此非耐記錄液體性所期望。本發明中，形成排液層係具藉陽離子聚合製得之有機框架及矽氧烷框架，亦降低矽氧烷框架之再水解，且使其耐記錄液體性質令人意外地改善。

而且，根據本發明，在排液層固化時形成之矽氧烷框架及藉陽離子聚合形成之有機框架亦與噴嘴表面形成化學鍵結，改善對噴嘴表面之黏著性。尤其，就黏著性之觀點而言，特別期望於陽離子可聚合噴嘴層上形成排液層，之後同時使排液層及噴嘴層固化。而且，在本發明排液層中，排液層內包括陽離子感光聚合起始劑使其可藉著照光生成酸，並藉著陽離子可聚合層之聚合將排液層固化。雖

(7)

然可水解矽烷化合物之固化（水解及縮合反應）通常藉熱進行，但水解反應係藉著酸之存在而促進，故可形成堅固之框架。此外，可於前述實施例之排液層提供感光性，其可形成精密之噴嘴結構。而且，在陽離子可聚合噴嘴層上形成排液層，之後同時固化該排液層及該噴嘴層之實施例中，在排液層及噴嘴層兩者皆包括陽離子感光聚合起始劑之情況下，當然可固化兩層。此等發明者發現排液層可藉陽離子聚合來固化，在排液層不包括該陽離子感光聚合起始劑（僅有噴嘴層包括）之令人意外實施例中亦然。推論此種現象係該噴嘴層中藉照光自陽離子感光聚合起始劑生成之酸可擴散至該排液層內，故該排液層亦可固化。而前述實施例之優點為因為排液層之固化僅發生於該噴嘴層固化之部分，故噴嘴圖案化之條件與排液層無關。即，不需考慮排液層與噴嘴層之間的感光性差異。通常，難以使得兩層或多層感光性樹脂層之感光性質完全相同。

其次，詳細描述本發明所使用之排液層的組成材料。

就具有含氟基團之可水解矽烷化合物而言，適當地使用通式（1）之具有氟化烷基的烷氧基矽烷。

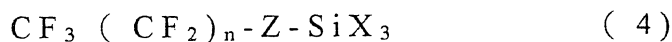


其中 R_f 係為具有 1 至 30 個鍵結於碳原子之氟原子的不可水解取代基， R 係為不可水解取代基， X 係為可水解取代基，且 b 係為由 0 至 2 之整數，以 0 或 1 為佳，尤其

(8)

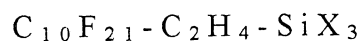
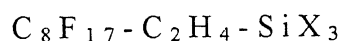
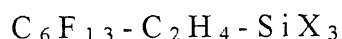
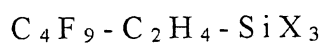
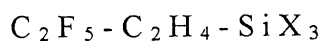
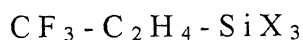
是 0。

特佳取代基 R_f 係為 $CF_3 (CF_2)_n-Z-$ ，其中 n 及 Z 係如以下通式 (4) 所定義。



其中 X 係如通式 (1) 所定義，以甲氧基或乙氧基為佳， Z 係為二價有機基團，且 n 係為由 0 至 20 之整數，以 3 至 15 為佳，5 至 10 更佳。較佳 Z 含有不多於 10 個碳原子，且 Z 更佳係為具有不多於 6 個碳原子之二價伸烷基或伸烷基氧基，諸如亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、亞甲基氧基、伸乙基氧基、伸丙基氧基及伸丁基氧基。最佳為伸乙基。

至於化合物 4 之實例，包括下列化合物，但本發明不限於此等化合物。



X 係為甲氧基或乙氧基。當前述縮合產物使用至少兩

(9)

種具有含氟基團之可水解矽烷製備時，該矽烷中含有不同數目之氟原子。

例如，同時使用 $C_6F_{13}-C_2H_4-SiX_3$ 、 $C_8F_{17}-C_2H_4-SiX_3$ 及 $C_{10}F_{21}-C_2H_4-SiX_3$ 之情況。前述含氟基團具有在排液層表面排列之傾向。此情況下，因為表面上之氟化物濃度在具有不同長度之氟-烷基存在下變得較所有氟-烷基具有相同長度之情況高，故此等發明者發現排液性、耐擦拭性及耐記錄液體性質有所改善。雖然此種現象之因素不明，但推測具有不同長度之氟-烷基本身可存在較高疾病，因為氟-烷基具有直線形狀，且在表面中採取對於氟原子高電子密度之排斥力最有利之構形。

其次，具有陽離子可聚合基團之矽烷化合物的實例係出示於以下通式 (2)。



其中 R_c 係為具有陽離子可聚合基團之不可水解取代基， R 係為不可水解之取代基， X 係為可水解之取代基，且 b 係為 0 至 2 之整數。

至於陽離子可聚合有機基團，可使用環氧基及環氧丙烷基所代表之環醚基、乙烯醚基等。就可利用性及反應控制而言，以環氧基為佳。

詳言之，以下列化合物為例。

縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷，

(10)

縮水甘油氧丙基三乙氧基矽烷，
環氧基環己基乙基三甲氧基矽烷，
環氧基環己基乙基三乙氧基矽烷等。
本發明不限於前述化合物。

本發明中，排液層係由包含具有含氟基團之可水解矽烷化合物及具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物的固化縮合產物。更佳係除了具有含氟基團之可水解矽烷化合物及具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物之外，該固化縮合產物另外包含經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物。該經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物可用於控制該排液層之特性。

該經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物的實例係出示於以下通式(3)。



R_a 係為選自經取代或未經取代之烷基及經取代或未經取代之芳基的不可水解取代基， X 係為可水解取代基，且 a 係為 0 至 3 之整數。特別可提及四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三丙氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、丙基三丙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽

(11)

烷、苯基三乙氧基矽烷、苯基三丙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷等。本發明不限於前述化合物。

縮合產物之組成物，即前述本發明組份具有含氟基團之可水解矽烷化合物、具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物及經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物之結合比例係根據用途適當地決定。至於具有含氟基團之可水解矽烷化合物的添加量，期望其為 0.5 至 20 莫耳%，以 1 至 10 莫耳%更佳。當添加量較低時，無法得到充分之排液性，當添加量較高時，無法得到均勻之排液層。當排液層表面之均勻性不足時，光於排液層表面散射。當排液層具有感光性時，尤其不期望此種狀況。

而且，具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物與經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物之結合比例係具有 10:1 至 1:10 之期望範圍。

通常，噴墨頭之排液層中，期望具有幾乎沒有不均勻之平坦表面。具有不均勻之排液層顯示對抗記錄液滴之高排液性（高前進接觸角或高靜態接觸角）。然而當記錄液體於擦拭操作中摩擦該排液層時，記錄液體保持於凹陷部分中，結果可能破壞該排液層之排液性。此種現象在記錄液體含有顏料（即有色物質粒子）之實施例中較為明顯，因為該有色物質粒子進入且黏附於該凹陷部分。因此，至於顯示排液層不均勻之表面糙度 Ra，期望低於 5.0 奈米，尤其更期望 Ra 低於 1.0 奈米。本發明中，為形成具

(12)

有平坦表面之排液層，藉著控制具有含氟基團之可水解矽烷化合物的量、適當地控制經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物的量而達成。

本發明排液層係藉著使具有含氟基團之可水解矽烷化合物、具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物及（若需要）經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物之縮合產物進行固化而形成於噴嘴上。

該可水解縮合產物係藉著於水存在下進行具有含氟基團之可水解矽烷化合物、具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物及（若需要）經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物之水解反應而製備。

產物之縮合程度可適當地藉縮合反應之溫度、pH 等來加以控制。而且，亦可使用金屬醇鹽作為水解反應之觸媒，控制水解反應之縮合程度。金屬醇鹽可提及烷醇鋁、烷醇鈦、烷醇鋯及其複合物（乙醯基丙酮複合物等）。

而且，提及鎢鹽、硼酸鹽、具有醯亞胺結構之化合物、具有三吡結構之化合物、偶氮基化合物或過氧化物作為陽離子感光-聚合起始劑。就靈敏度及安定性而言，期望芳族銻鹽或芳族鎂鹽。

隨之說明具有本發明排液層之噴墨頭的實例。

圖 1A、1B、1C 及 1D 係為出示本發明噴墨頭之製造方法的概念圖。

首先，圖 1A 出示排液層 11 係形成於樹脂噴嘴板 12 或 SUS 板上。

(13)

排液層 11 係使用含有縮合產物之液體藉著噴霧、浸塗或旋塗而施加，該縮合產物係藉著使具有含氟基團之可水解矽烷化合物、具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物及（若需要）經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物進行水解反應，之後以熱處理或照光加以固化而製備。排液層 11 之厚度係藉由使用形式而適當地決定，期望約 0.1 至 2 微米之範圍。之後，藉著在上層形成有排液層之噴嘴板進行機械加工技術，諸如激勵雷射處理、脈衝雷射處理及放電處理，以形成噴墨出口（圖 1B）。

排液層之固化當然可在形成噴墨出口 13 之後進行。此外，在噴墨出口處理時，可將保護膜等適當地配置於排液層上。

前述技術係為所期望之實施例，因為噴嘴板及排液層可藉封裝處理，故排液材料不會進入該噴墨出口內。

之後，製備包含噴墨壓力生成元件 15 及通道元件 16 之基材 14（圖 1C）。噴墨頭係藉著黏著基材 14 及包含噴墨出口之噴嘴板而完成，若需要則經由黏著層。

而且，若於前述方法中使用感光可固化材料作為噴嘴板，則亦可如下產生噴嘴板。

噴嘴材料 21 係形成於基礎元件 22 上，如圖 2A 所示。排液層 23 係藉著施加含有可水解縮合產物之液體而形成於噴嘴材料 23 上，該縮合產物係藉著使具有含氟基團之可水解矽烷化合物、具有陽離子可聚合基團之可水解

(14)

矽烷化合物及（若需要）經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物進行水解反應而製備（圖 2B）。噴嘴材料 23 及排液層 27 係使用圖案曝光加以固化，如圖 2C 所示，而未固化部分係藉顯影處理移除（圖 2D）。形成具有排液層之噴嘴之後，適當地自基礎元件剝除。之後，製備包含噴墨壓力生成元件及通道元件之基材。而噴墨頭係藉著黏著基材及包含噴墨出口之噴嘴板而完成，若需要則經由黏著層。

其次，說明本發明實施例，其係應用於日本專利公開申請案編號 H06-286149 所述之前述製造噴墨頭的方法。

該製造噴墨頭的方法係包括：

使用可溶性樹脂材料於基材上形成墨液通道圖案，該基材中形成噴墨壓力生成元件，

藉著施加可聚合之塗覆樹脂於可溶性樹脂材料層上以作為墨液通道牆，而形成塗覆樹脂層，

於塗覆樹脂層中形成噴墨出口且於噴墨壓力生成元件上方形成排液層。

溶解該可溶性樹脂材料層，其中該排液層含有具有含氟基團之可水解矽烷化合物與具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物的固化縮合產物。

以下以典型概念圖說明。

圖 3A 係為形成噴墨壓力生成元件 32 之基材 31 的透視圖。圖 3B 係為圖 3A 之 3B-3B 剖面圖。圖 3C 係為以可溶解樹脂材料形成墨液通道圖案 33 的基材之圖。適當地

(15)

使用正片型光阻，尤其是具有相對高之分子量的感光可分解正片型光阻，以避免墨液通道圖案崩場，即使在後續過程中形成噴嘴材料層時亦然。

其次，圖 3D 出示塗覆樹脂層 34 係形成於墨液通道圖案上。

塗覆樹脂層係為可藉照光或熱處理而聚合之材料，尤其是陽離子感光可聚合樹脂適於作為塗覆樹脂層。圖 3E 出示排液層 35 係進一步形成於該塗覆樹脂層上。

該塗覆樹脂層及排液層可藉旋塗法、直接塗覆法等適當地形成。直接塗覆法特別適用於形成排液層。雖然塗覆樹脂層包括陽離子起始劑必要成份，但該排液層並非必要包括前述陽離子起始劑。該排液層可藉著在塗覆樹脂層固化時生成之酸來加以固化。之後，噴射出口 36 係藉著經由圖 3F 所示之罩幕進行圖案曝光且如圖 3G 所示般顯影而形成。而且藉著適當地設定罩幕圖案及曝光條件，可僅部分移除該排液層（噴射出口形成部分除外）。即，當罩幕圖案低於容限時，僅部分移除排液層。該容限解析度係表示塗覆樹脂層未顯影至基材之圖案尺寸。（圖 3H 及 3I）。

如前文所述，本發明排液層具有高度排液性及耐擦拭性。因此，當進行擦拭操作時，應移除之記錄液滴可能滾動，而被拉至噴射出口。結果，可能發生不噴射記錄液滴之情況。

為防止此種現象，日本專利公開申請案編號 H06-

(16)

210859 已提出在噴嘴表面中建立排液區及非排液區。如前文所述，本發明可輕易形成圖案，其不會部分存在於排液層中，而防止不噴射墨液。

其次，墨液供應開口 37 係適當地形成於基材（圖 3J），且使墨液通道 33 圖案溶解（圖 3K）。最後，若需要，則藉熱處理使噴嘴材料及感光性排液性材料完全固化，完成噴墨頭。說明用圖式係描述使用陽離子感光可聚合材料作為塗覆樹脂層之情況。

可藉著使用熱固性陽離子聚合材料作為塗覆樹脂層，且在形成排液層之後使用激勵雷射取代圖案曝光以藉消融移除塗覆樹脂層及排液層而形成噴射出口。

實施例

（合成例 1）

可水解縮合產物係根據以下方法製備。縮水甘油基丙基三乙氧基矽烷 28 克（0.1 莫耳）、甲基三乙氧基矽烷 18 克（0.1 莫耳）、十三氟-1,1,2,2-四氫辛基三乙氧基矽烷 6.6 克（0.013 莫耳，等於在可水解矽烷化合物總量中 6 莫耳%）、水 17.3 克及乙醇 37 克於室溫下攪拌，之後回流 24 小時，因而得到可水解縮合產物。

此外，縮合產物以 2-丁醇及乙醇稀釋至非揮發物含量為 7 重量%，得到形成排液層之組成物 1。

此外，組成物 1 100 克添加六氟銻酸芳族鎢鹽 0.04 克（商標 SP170，Asahi Denka K.K.製造）作為陽離子感光

(17)

聚合起始劑，得到形成排液層之組成物 2。

(合成例 2)

可水解縮合產物係使用十三氟-1,1,2,2-四氫辛基三乙氧基矽烷與十七氟-1,1,1,2-四氫癸基三乙氧基矽烷之 4.4 克混合物取代合成例 1 中之十三氟-1,1,2,2-四氫辛基三乙氧基矽烷 6.6 克而製得。其他條件皆相同。

此外，縮合產物以 2-丁醇及乙醇稀釋至非揮發物含量 7 重量%，得到形成排液層之組成物 3。此外，組成物 3 100 克添加六氟銻酸芳族銻鹽 0.04 克（商標 SP170，Asahi Denka K.K.製造）作為陽離子感光聚合起始劑，得到形成排液層之組成物 4。

(實施例 1)

前述組成物 2 及 4 係藉滾塗法施加於聚醯胺薄膜上，施加溶劑係於 90℃ 下乾燥並加熱 1 分鐘，因而形成施加薄膜。

之後，組成物 2 及 4 藉著使用紫外線輻射設備曝光並於 90℃ 加熱 4 分鐘而固化。此外，藉著於加熱爐中在 200℃ 下加熱 1 小時，終止固化反應並形成排液層。之後，使用自動接觸角測量儀（Kyowa Interface Science, CA-W）測量對於墨液噴射墨液之接觸角，以評估排液性。下文中， θ_a 表示後退接觸角，且 θ_r 表示前進接觸角。根據本發明檢測，期望對於墨液之接觸角（尤其是後退接觸角，其

(18)

對自噴嘴表面擦除墨液具有極大影響)較高。結果出示於表 1。

表 1

記錄液體	墨液 BCI-3Bk		墨液 BIC-8Bk	
	θ_a	θ_r	θ_a	θ_r
排液層 2	85°	75°	90°	78°
排液層 4	89°	80°	95°	83°

此情況下，購自 CANON 之 BCI-3Bk 係為表面張力約 40 mN/m 之中性顏料墨液。亦購自 CANON 之 BCI-8Bk 係為表面張力約 42 mN/m 之鹼性染料墨液。

之後，藉著將表面形成有排液層之聚醯胺薄膜浸入溫度為 60°C 之 BCI-3Bk 及 8Bk 中歷經四週，以檢測排液層之耐墨液性。結果出示於表 2 或 3 中。

表 2 (墨液 BCI-3Bk 之結果)

記錄液體墨 液 BCI-3Bk	第一階段		浸漬四週後	
	θ_a	θ_r	θ_a	θ_r
排液層 2	85°	75°	71°	61°
排液層 4	89°	80°	83°	69°

(19)

表 3 (墨液 BCI-8Bk 之結果)

記錄液體墨 液 BCI-8Bk	第一階段		浸漬四週後	
	θ_a	θ_r	θ_a	θ_r
排液層 2	90°	78°	72°	56°
排液層 4	95°	83°	84°	67°

由前述結果所示，本發明排液層對墨液顯示極高之接觸角，即高排液性。

-另外在浸漬試驗後亦保持充分之排液性，表示有長期保存性。

-進一步改善之排液性，尤其是耐鹼性墨液性質，即使在可水解縮合產物係由二或多種具有不同長度之氟化烷基的可水解矽烷化合物所構成時亦然。

該噴墨出口係藉著根據前述方法使表面上具有排液層之聚醯胺薄膜照射激勵雷射而形成。之後，如圖 1A、1B、1C 及 1D 所示，該薄膜係整合於具有噴墨壓力生成元件及墨液通道牆之基材上，以得到噴墨頭。前述噴墨頭之列印品質極為清晰。

(實施例 2)

此實施例中，噴墨頭係根據前述圖 3A、3B、3C、3D、3E 及 3G 所示之方法製得。

首先，製備具有電熱轉化元件以作為噴墨壓力生成元件之矽基材，施加薄膜聚甲基異丙烯基酮 (ODUR-1010，

(20)

Tokyo Oka Kogyo Kabushiki Kaisha)藉旋轉塗覆施加於此矽基材上，以作為可溶性樹脂材料層。之後，於 120℃ 下預先烘烤 6 分鐘後，墨液通道之圖案曝光係藉罩幕校準器 UX3000 (USHIO Electrical machinery)進行。

曝光時間 3 分鐘，顯影係以甲基異丁基酮/二甲苯=2/1 進行，以二甲苯淋洗。

該聚甲基異丙烯基酮係為所謂正片型光阻，其藉紫外線輻射而分解且變成可溶。可溶樹脂材料之圖案係於未在圖案曝光情況下曝光之部分中形成，得到墨液供應通道圖案 (圖 3C)。可溶樹脂材料層於顯影後之厚度係為 20 微米。之後，由表 4 所示之陽離子感光聚合所構成之塗覆樹脂係溶解於甲基異丁基酮/二甲苯混合物溶劑中，濃度 55 重量%，藉旋塗法施加於由該可溶樹脂材料層所形成之墨液通道圖案上，於 90℃ 下烘烤 4 分鐘。藉重複此施加及烘烤 3 次，該墨液通道圖案上之塗覆樹脂層厚度係為 55 微米 (圖 3D)。

表 4

環氧樹脂	EHPE-3150, Daicel Chemical	100 份
添加劑	1,4-HFAB, 中心玻璃	20 份
陽離子感光聚合 起始劑	SP172, Asahi Denka Kogyo	5 份
矽烷偶聯劑	A187, Nippon Unicer	5 份

1,4-HFAB: (1,4-雙(2-羥基六氟異丙基)苯)

(21)

之後，由該含氟矽烷化合物之可水解縮合產物所組成之組成物 1 係藉直接塗覆法施加於該塗覆樹脂層上。之後，預先烘烤係於 90℃ 下進行 1 分鐘，該層厚度係為 0.5 微米。此情況下，陽離子感光聚合起始劑未包括於組成物 1 中。其次，噴墨出口之圖案曝光係使用罩幕校準器 MPA600 super (CANON) 進行。(圖 3F)。

噴射出口圖案係藉著在 90℃ 加熱 4 分鐘，之後以甲基異丁基酮 (MIBK)/二甲苯 = 2/3 顯影且以異丙醇淋洗而形成。此情況下，組成物 1 層藉塗覆樹脂層中之陽離子感光聚合起始劑固化(噴射出口除外)，而噴射出口圖案係藉著固化該塗覆樹脂層而得。該圖案之圖案邊緣清晰(圖 3G)。之後，適當地配置用以於基材背面形成墨液供應開口之罩幕，該墨液供應開口係藉著聚矽氧基材之各向異性蝕刻而形成。形成噴嘴之基材表面在聚矽氧之各向異性蝕刻期間藉橡膠膜保護。該橡膠膜係於完成各向異性蝕刻後移除，形成墨液通道圖案之可溶性樹脂材料層係藉著再次使用該 UX3000 照射紫外光於整體表面而分解。之後，該墨液通道圖案係藉著浸入乳酸甲酯中 1 小時而使用超音波溶解。之後，為了完全固化該塗覆樹脂層及排液層，在 200℃ 下進行加熱過程 1 小時(圖 3K)。最後，藉著將墨液供應元件黏著於該墨液供應開口而完成噴墨頭。藉前述方法製得之噴墨頭填以 CANON 所製之墨液 BCI-3Bk，印出影像，得到高品質影像。而且，噴墨頭對墨液 BCI-3Bk

(22)

之前進接觸角為 86 度，後退接觸角為 65 度，且證明該排液層具有高排液性。之後，藉掃描探針式顯微鏡 JSPM-4210 於接觸模式下測量該噴墨頭之排液層的表面糙度。結果，表面糙度指數 Ra 為 0.2 至 0.3 奈米（掃描面積為 10 微米見方），而排液層證明形成極平坦且光滑之表面。之後，使用 HNBR 橡膠刮刀進行擦拭操作 30000 次，同時將墨液噴灑於此噴墨頭之噴嘴表面上。在擦拭操作之後，得到如同擦拭前之高品質影像，因此確定有優越之耐擦拭性。此外，前述組成物 3 取代前述組成物 1 作為排液層，同法完成噴墨頭。即使在施加前述擦拭操作之後，列印之影像品質仍如前述般不變，確定有優越之耐擦拭性。

根據前述結果，本發明排液層可藉著施加於陽離子感光可聚合噴嘴材料上，之後同時使噴嘴材料及排液層同時圖案曝光而形成精細之噴射出口結構，且顯示高排液性。因為該優越之耐擦拭性，即使在擦拭後仍可得到高品質影像。

【圖式簡單說明】

圖 1A、1B、1C 及 1D 係為出示製造本發明噴墨頭之方法的實例之圖；

圖 2A、2B、2C 及 2D 係為出示製造本發明噴墨頭之方法的另一實例之圖；

圖 3A、3B、3C、3D、3E、3F、3G、3H、3I、3J 及 3K 係為出示製造本發明噴墨頭之方法的又另一實例之

(23)

圖。

【主要元件符號說明】

- 11 排液層
- 12 噴嘴板
- 13 噴墨出口
- 14 基材
- 15 噴墨壓力生成元件
- 16 通道元件
- 21 噴嘴材料
- 22 基礎元件
- 23 噴嘴材料
- 27 排液層
- 31 基材
- 32 噴墨壓力生成元件
- 33 墨液通道圖案
- 34 塗覆樹脂層
- 35 排液層
- 36 噴射出口
- 37 墨液供應開口

五、中文發明摘要

發明之名稱：噴墨頭及其製造方法

本發明形成一種具有排液特性之噴嘴表面的噴墨頭。該噴嘴表面係包含自具有含氟基團之可水解矽烷化合物及具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物製得之縮合產物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：INK JET HEAD AND ITS MANUFACTURE METHOD

An ink jet head is formed with a nozzle surface having a liquid repellent characteristic. The nozzle surface comprises a condensation product made from a hydrolyzable silane compound having a fluorine containing group and a hydrolyzable silane compound having a cationic polymerizable group.

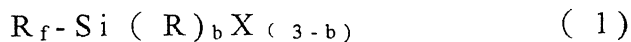
(1)

十、申請專利範圍

1.一種噴嘴表面具有排液特性之噴墨頭，其中該噴嘴表面包含自具有含氟基團之可水解矽烷化合物及具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物所製得之縮合產物。

2.如申請專利範圍第 1 項之噴墨頭，其中該縮合產物係進一步自具有至少一烷基取代基之可水解矽烷化合物、具有至少一芳基取代基之可水解矽烷化合物或不具有不可水解之取代基的可水解矽烷化合物製得。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之噴墨頭，其中該具有含氟基團之可水解矽烷化合物係以通式 (1) 表示：



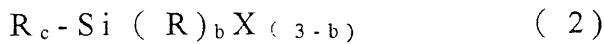
R_f 係為具有 1 至 30 個鍵結於碳原子之氟原子的不可水解取代基， R 係為不可水解之取代基， X 係為可水解取代基，且 b 係為 0 至 2 之整數。

4.如申請專利範圍第 3 項之噴墨頭，其中該不可水解取代基 R_f 係具有至少 5 個鍵結於碳原子之氟原子。

5.如申請專利範圍第 3 項之噴墨頭，其中該縮合產物係自至少兩種具有含氟基團之可水解矽烷製得，該含氟基團係含有不同數目之氟原子。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之噴墨頭，其中該具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物係以通式 (2) 表示：

(2)



R_c 係為具有陽離子可聚合基團之不可水解取代基， R 係為不可水解取代基， X 係為可水解取代基，且 b 係為 0 至 2 之整數。

7. 如申請專利範圍第 2 項之噴墨頭，其中該具有烷基取代基、芳基取代基或不具有不可水解取代基之可水解矽烷化合物係由通式 (3) 表示：



R_a 係為選自經取代或未經取代之烷基及經取代或未經取代之芳基的不可水解取代基， X 係為可水解取代基，且 a 係為 0 至 3 之整數。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之噴墨頭，其中該縮合產物進一步含有陽離子起始劑。

9. 如申請專利範圍第 8 項之噴墨頭，其中該陽離子起始劑係藉照光導致聚合。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之噴墨頭，其中該固化之排液材料係構成噴嘴表面。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之噴墨頭，其中該噴嘴表面係顯示 5.0 奈米之表面糙度。

12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之噴墨頭，其中該有

(3)

含氟基團之可水解矽烷化合物以所使用之可水解化合物總量計係於 0.5 至 20 莫耳 % 之莫耳比下使用。

13. 一種製造噴墨頭之方法，其包含：

藉著施加感光可聚合排液層於感光可聚合樹脂層上，同時進行圖案曝光及顯影，而形成具有排液特性之噴嘴表面，其中該感光可聚合排液層係包含自具有含氟基團之可水解矽烷化合物及具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物製得之縮合產物。

14. 如申請專利範圍第 13 項之製造噴墨頭的方法，其中該縮合產物進一步自經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物製得。

15. 如申請專利範圍第 13 或 14 項之製造噴墨頭的方法，其中該感光可聚合樹脂層係自陽離子可聚合樹脂形成。

16. 如申請專利範圍第 15 項之製造噴墨頭的方法，其中該感光可聚合樹脂層係含有陽離子起始劑，且該感光可聚合排液層不含陽離子起始劑。

17. 如申請專利範圍第 13、14 或 16 項之製造噴墨頭的方法，其中製造步驟係包括形成藉封裝自該感光可聚合樹脂層及感光可聚合排液層移除之部分及僅藉圖案曝光自感光可聚合排液層移除之部分，並同時使該感光可聚合樹脂層及該感光可聚合排液層兩者顯影。

18. 如申請專利範圍第 17 項之製造噴墨頭的方法，其中該僅自感光可聚合排液層移除之部分係藉低於該感光可

(4)

聚合樹脂層之容限解析度的圖案曝光來形成。

19.一種製造噴墨頭之方法，其包含：

以可溶性樹脂材料於基材上之噴墨壓力生成元件上形成墨液通道圖案，

於該可溶性樹脂材料圖案上形成可聚合塗覆樹脂層，

於該塗覆樹脂層上形成排液層，

藉移除位於該噴墨壓力生成元件上方之塗覆樹脂層及排液層而形成噴墨開口，

溶解該可溶性樹脂材料圖案，

其中該排液層係含有縮合產物，該縮合產物係自具有含氟基團之可水解矽烷化合物及具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物製得。

20.如申請專利範圍第 19 項之製造噴墨頭的方法，其中該縮合產物係進一步自經烷基取代、經芳基取代或未經取代之可水解矽烷化合物製得。

21.如申請專利範圍第 19 或 20 項之製造噴墨頭的方法，其中該可聚合塗覆樹脂層係為感光可聚合塗覆樹脂層。

22.如申請專利範圍第 19 或 20 項之製造噴墨頭的方法，其中該可聚合塗覆樹脂層係自陽離子可聚合塗覆樹脂層。

23.如申請專利範圍第 19 或 20 項之製造噴墨頭的方法，其中該可聚合塗覆樹脂係含有環氧化合物，其於室溫下係為固態。

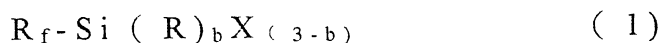
(5)

24.如申請專利範圍第 19 或 20 項之製造噴墨頭的方法，其中該感光可聚合樹脂層係含有陽離子起始劑，且該感光可聚合排液層不含有陽離子起始劑。

25.如申請專利範圍第 19 或 20 項之製造噴墨頭的方法，其中製造步驟係包括形成藉封裝自該感光可聚合樹脂層及感光可聚合排液層移除之部分及僅藉圖案曝光自感光可聚合排液層移除之部分，並同時使該感光可聚合樹脂層及該感光可聚合排液層兩者顯影。

26.如申請專利範圍第 25 項之製造噴墨頭的方法，其中該僅自感光可聚合排液層移除之部分係藉低於該感光可聚合樹脂層之容限解析度的圖案曝光來形成。

27.如申請專利範圍第 13、14、19 或 20 項之製造噴墨頭的方法，其中該具有含氟基團之可水解矽烷化合物係以通式 (1) 表示：



R_f 係為具有 1 至 30 個鍵結於碳原子之氟原子的不可水解取代基， R 係為不可水解之取代基， X 係為可水解之取代基，且 b 係為 0 至 2 之整數。

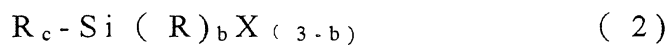
28.如申請專利範圍第 27 項之製造噴墨頭的方法，其中該不可水解取代基 R_f 係具有至少 5 個鍵結於碳原子之氟原子。

29.如申請專利範圍第 27 項之製造噴墨頭的方法，其

(6)

中該縮合產物係自至少兩種具有含氟基團之可水解矽烷製得，該含氟基團中含有不同數量之氟原子。

30.如申請專利範圍第 13、14、19 或 20 項之製造噴墨頭的方法，其中該具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物係以通式 (2) 表示：



R_c 係為具有陽離子可聚合基團的不可水解取代基， R 係為不可水解之取代基， X 係為可水解之取代基，且 b 係為 0 至 2 之整數。

31.如申請專利範圍第 14 項之製造噴墨頭的方法，其中該具有烷基取代基、芳基取代基或不具不可水解取代基之可水解矽烷化合物係以通式 (3) 表示：



R_a 係為選自經取代或未經取代之烷基及經取代或未經取代之芳基的不可水解取代基， X 係為可水解之取代基，且 b 係為 0 至 3 之整數。

32.如申請專利範圍第 13、14、19、20 或 31 項之製造噴墨頭的方法，其中該排液層係在藉圖案-曝光及顯影形成噴射開口之後藉照光或熱處理而加以固化。

33.一種用於噴墨頭之排液材料，其包含自具有含氟

(7)

基團之可水解矽烷化合物與具有陽離子可聚合基團之可水解矽烷化合物製得之縮合產物。

圖 1A

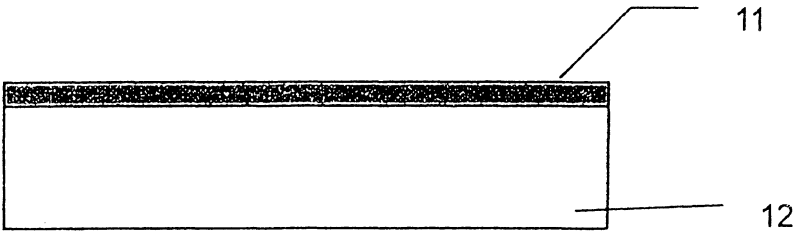


圖 1B

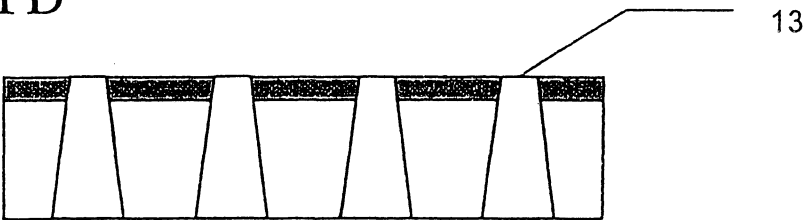


圖 1C

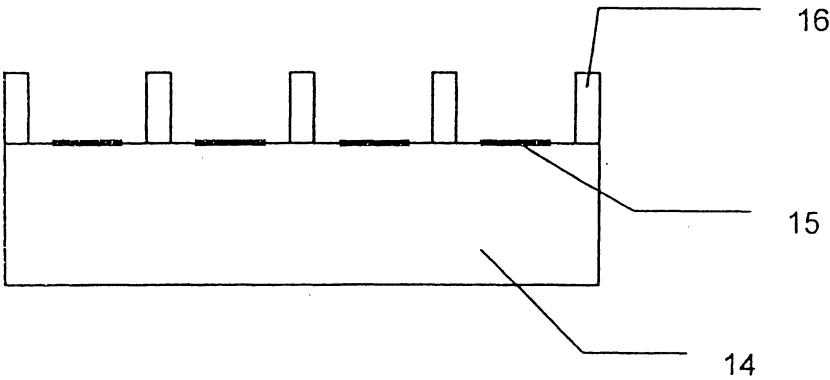


圖 1D

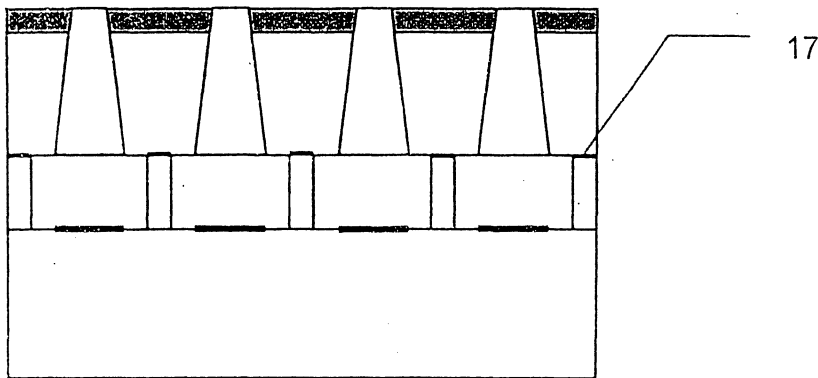


圖 2A

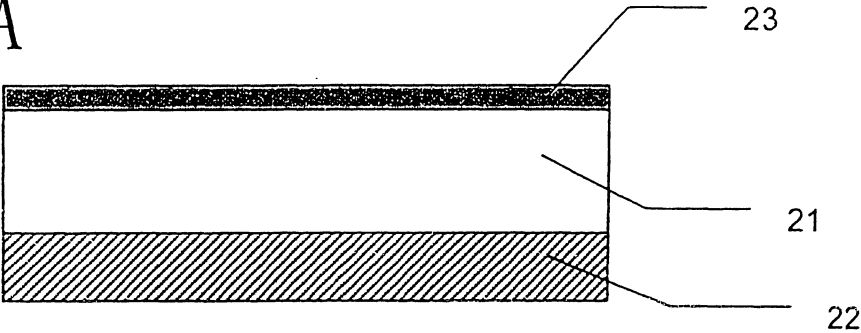


圖 2B

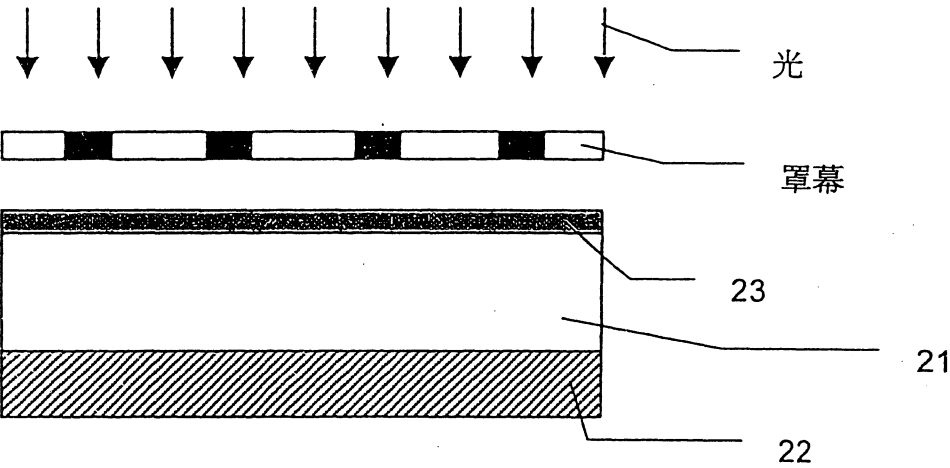


圖 2C

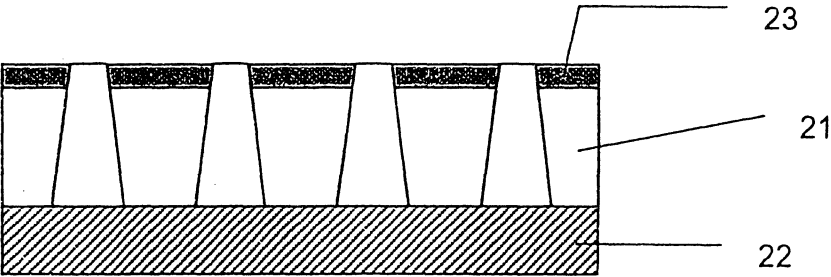


圖 2D

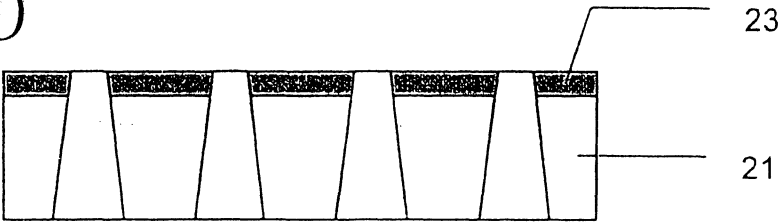


圖 3A

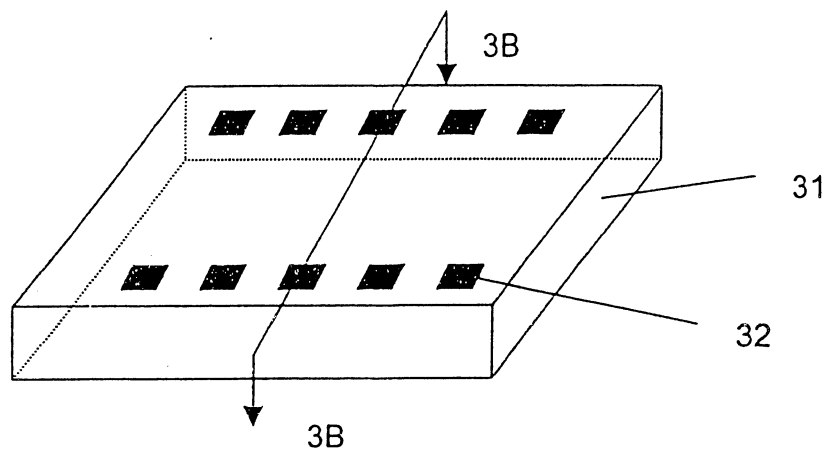


圖 3B

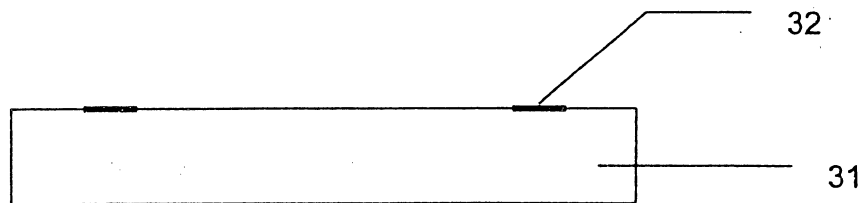


圖 3C

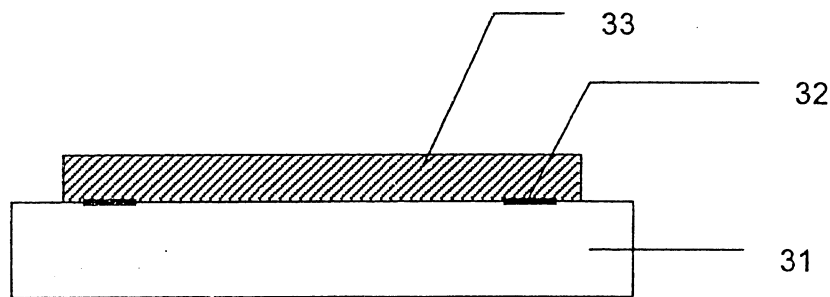


圖 3D

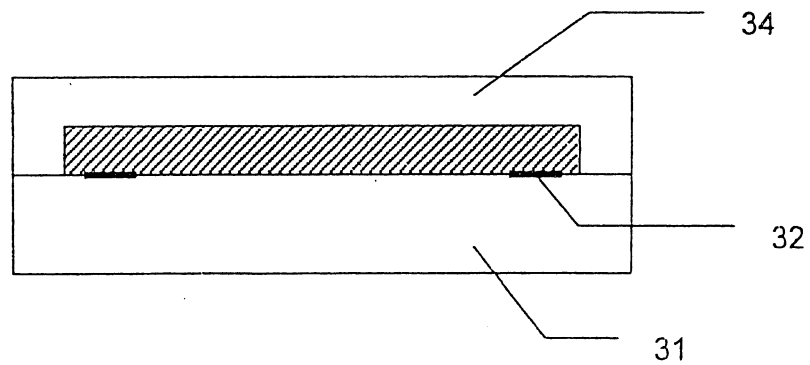


圖 3E

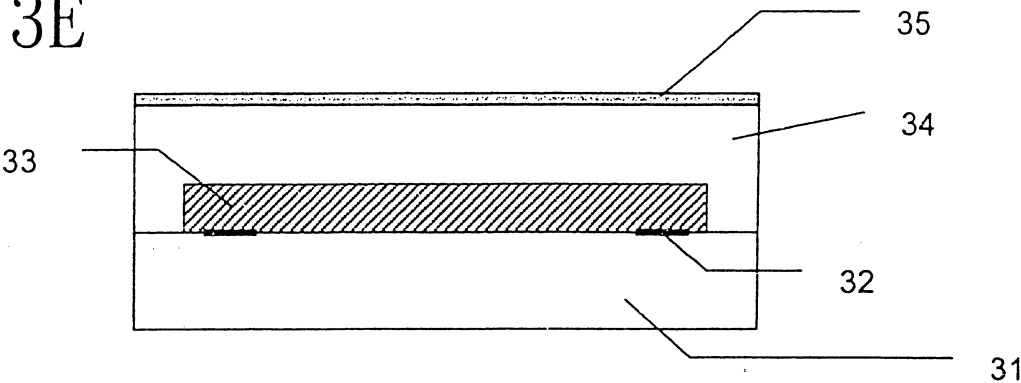


圖 3F

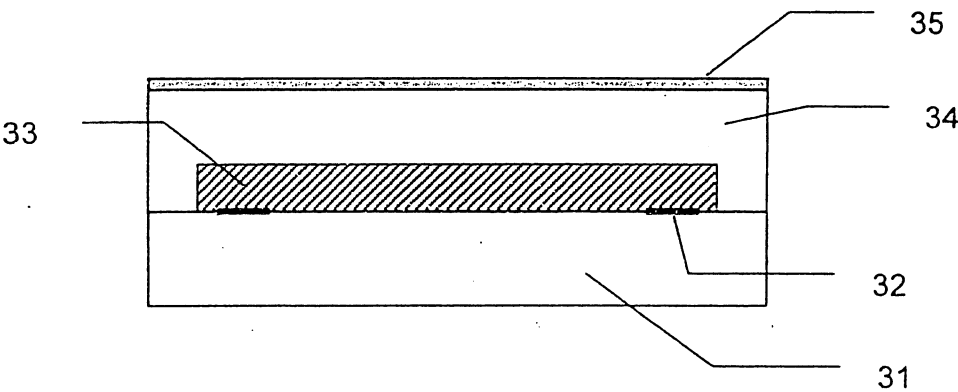
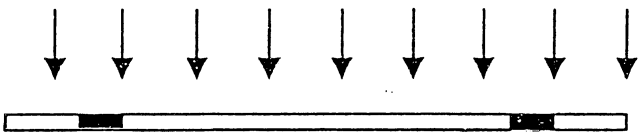


圖 3G

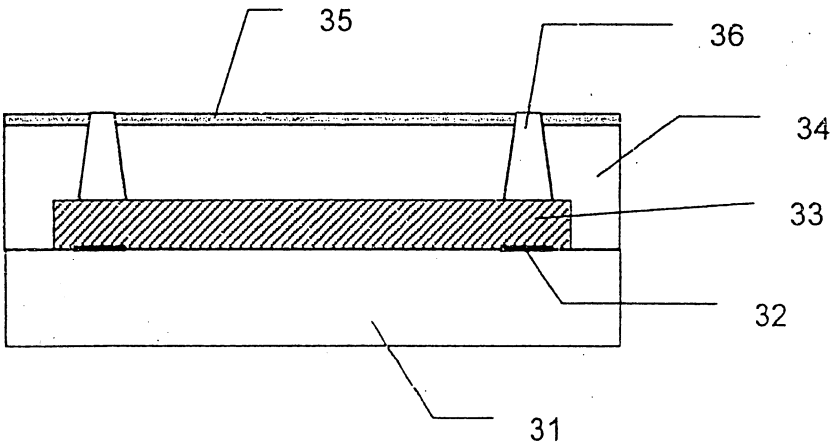


圖 3H

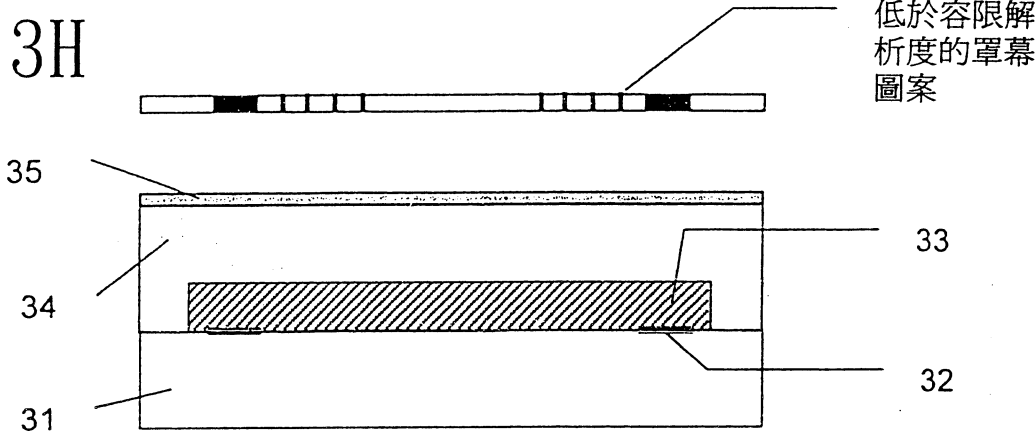


圖 3I

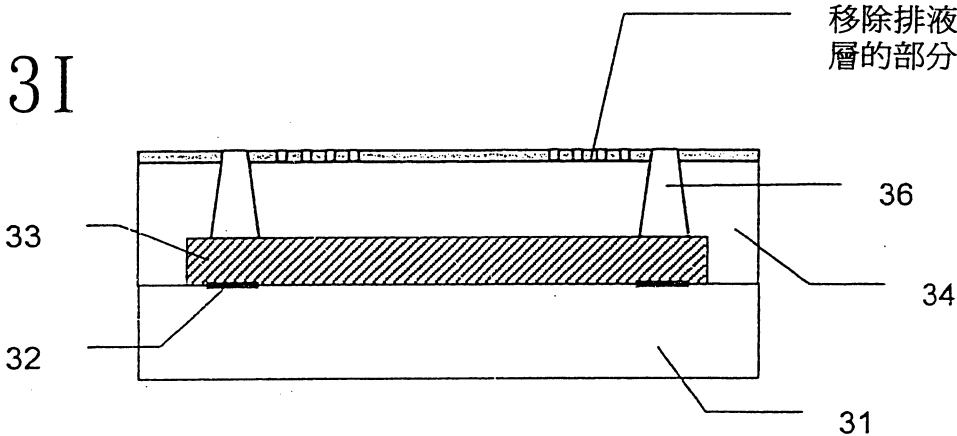


圖 3J

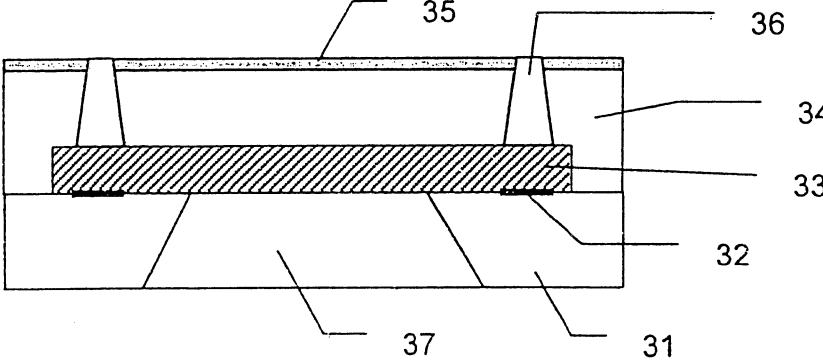
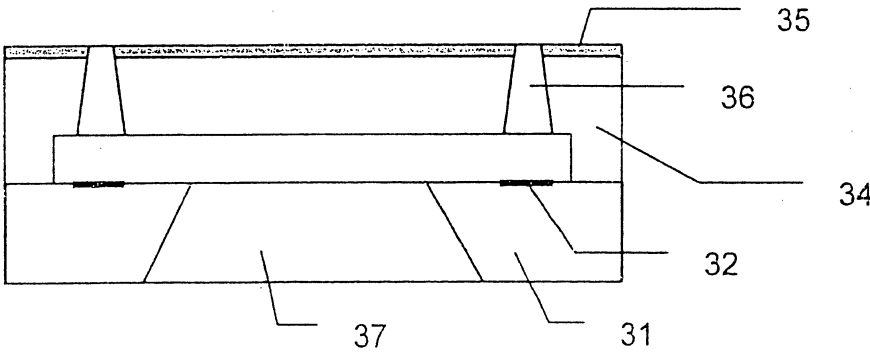


圖 3K



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(3K)圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

31 基 材

32 噴 墨 壓 力 生 成 元 件

34 塗 覆 樹 脂 層

35 排 液 層

36 噴 射 出 口

37 墨 液 供 應 開 口

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：