

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4280574号
(P4280574)

(45) 発行日 平成21年6月17日 (2009. 6. 17)

(24) 登録日 平成21年3月19日 (2009. 3. 19)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/26 (2006. 01)

B 4 1 J 2/05 (2006. 01)

B 4 1 J 2/16 (2006. 01)

G O 3 F 7/039 (2006. 01)

G O 3 F 7/32 (2006. 01)

G O 3 F 7/26 5 1 1

B 4 1 J 3/04 1 O 3 B

B 4 1 J 3/04 1 O 3 H

G O 3 F 7/039 5 O 1

G O 3 F 7/32

請求項の数 12 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2003-271623 (P2003-271623)
 (22) 出願日 平成15年7月7日 (2003. 7. 7)
 (65) 公開番号 特開2004-46217 (P2004-46217A)
 (43) 公開日 平成16年2月12日 (2004. 2. 12)
 審査請求日 平成18年7月3日 (2006. 7. 3)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-201971 (P2002-201971)
 (32) 優先日 平成14年7月10日 (2002. 7. 10)
 (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 100123788
 弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100088328
 弁理士 金田 暢之
 (74) 代理人 100106297
 弁理士 伊藤 克博
 (74) 代理人 100106138
 弁理士 石橋 政幸
 (72) 発明者 久保田 雅彦
 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】 液体吐出ヘッドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液体を吐出するために利用されるエネルギーを発生するエネルギー発生素子を有する基板と、液体を吐出する吐出口と連通する液体の流路とを有する液体吐出ヘッドの製造方法において、

前記基板上に、メタクリル酸エステルと、熱架橋因子としてのメタクリル酸と、下記式(2)～(6)のいずれかから選ばれる化合物とを共重合させて得られる3元系共重合体からなる第1のポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該第1のポジ型感光性材料の層を加熱処理して、第1の波長域の光に感光する架橋化された第1のポジ型感光性材料からなる第1の層を形成する工程と、

該第1の層上に、前記第1の波長域とは異なる第2の波長域の光に感光する第2のポジ型感光性材料からなる第2の層を設ける工程と、

該第2の層に部分的に前記第2の波長域の光を照射し、現像処理を施すことで前記第2の層の被照射領域のみを除去して、第2のパターンを形成する工程と、

前記第1の層のうち、該第2のパターンを形成することにより露出された部分に対して、部分的に前記第1の波長域の光を照射し、現像処理を施すことで、第1のパターンを形成する工程と、

ネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記第1のパターンおよび前記第2のパターンを被覆するように前記基板上に形成する工程と、

前記被覆樹脂層に前記吐出口を形成する工程と、

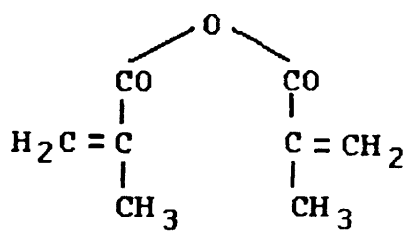
10

20

前記第 1 のパターンおよび前記第 2 のパターンを溶解除去して、前記流路を形成する工程と、

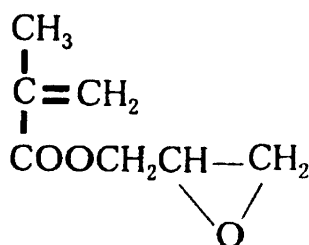
を有することを特徴とする液体吐出ヘッドの製造方法。

【化 1】



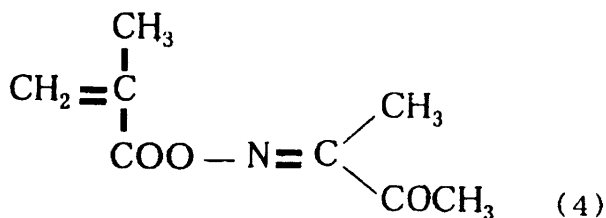
(2)

10

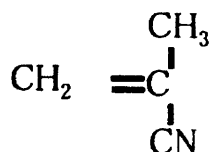


(3)

20

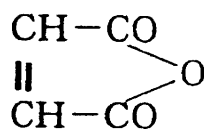


(4)



(5)

30



(6)

40

【請求項 2】

前記第 1 のポジ型感光性材料の層を加熱処理し、脱水縮合反応による架橋化を行い、架橋化された前記第 1 のポジ型感光性材料からなる第 1 の層を形成する請求項 1 に記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項 3】

前記 3 元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸の単位を 2 ~ 30 重量 % の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤とした 100 ~ 120 の温度での環化重合タイプのラジカル重合により調製されたものである請求項 1 または 2 に記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項 4】

50

前記 3 元系共重合体の重量平均分子量が、5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 の範囲にある請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項 5】

液体を吐出するために利用されるエネルギーを発生するエネルギー発生素子を有する基板と、液体を吐出する吐出口と連通する液体の流路とを有する液体吐出ヘッドの製造方法において、

前記基板上に、下記一般式 1 および一般式 2 で示される構造単位を有する光崩壊型のアクリル樹脂からなる第 1 のポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該第 1 のポジ型感光性材料の層を加熱処理して、第 1 の波長域の光に感光する架橋化された第 1 のポジ型感光性材料からなる第 1 の層を形成する工程と、

該第 1 の層上に、前記第 1 の波長域とは異なる第 2 の波長域の光に感光する第 2 のポジ型感光性材料からなる第 2 の層を設ける工程と、

該第 2 の層に部分的に前記第 2 の波長域の光を照射し、現像処理を施すことで前記第 2 の層の被照射領域のみを除去して、第 2 のパターンを形成する工程と、

前記第 1 の層のうち、該第 2 のパターンを形成することにより露出された部分に対して、部分的に前記第 1 の波長域の光を照射し、現像処理を施すことで、第 1 のパターンを形成する工程と、

ネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記第 1 のパターンおよび前記第 2 のパターンを被覆するように前記基板上に形成する工程と、

前記被覆樹脂層に前記吐出口を形成する工程と、

前記第 1 のパターンおよび前記第 2 のパターンを溶解除去して、前記流路を形成する工程と、

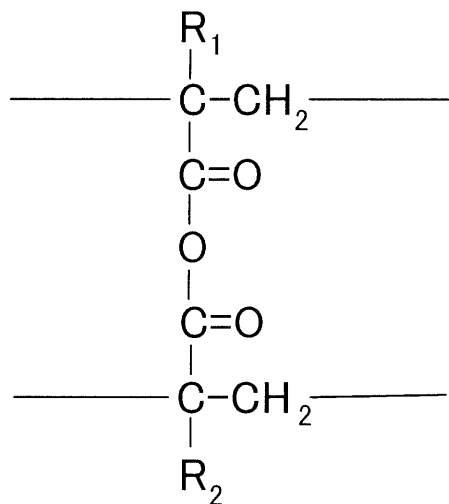
を有することを特徴とする液体吐出ヘッドの製造方法。

10

20

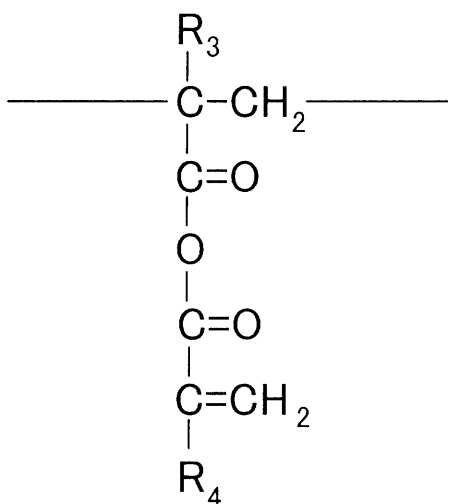
【化 2】

一般式 1



10

一般式 2



20

30

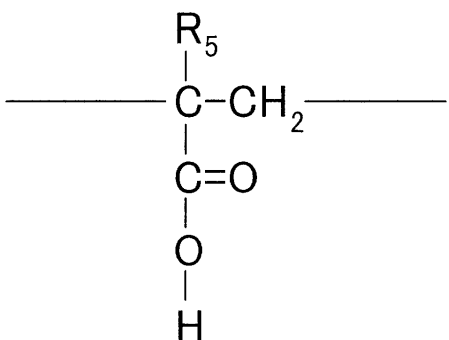
(一般式 1 および一般式 2 中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

【請求項 6】

前記光崩壊型のアクリル樹脂が、下記一般式 3 で示される構造単位を有することを特徴とする請求項 5 に記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【化 3】

一般式 3



40

50

(一般式 3 中、 R_5 は、水素原子、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。)

【請求項 7】

前記第 1 の波長域が、前記第 2 の波長域よりも短波長域であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項 8】

前記第 2 のポジ型感光性材料が、ポリメチルイソプロペニルケトンの主成分とする光分解性のポジ型レジストである請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項 9】

前記第 1 の層に前記現像処理を行うための現像液として、少なくとも

(1) 水と任意の割合で混合可能な炭素数 6 以上のグリコールエーテル

(2) 含窒素塩基性有機溶剤

(3) 水

を含有する現像液を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項 10】

前記グリコールエーテルが、エチレングリコールモノブチルエーテル、および/またはジエチレングリコールモノブチルエーテルであることを特徴とする請求項 9 に記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項 11】

前記含窒素塩基性有機溶剤が、エタノールアミンおよび/またはモルフォリンであることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【請求項 12】

前記被覆樹脂層上に感光性材料からなる撥液剤層を形成し、前記被覆樹脂層と前記撥液剤層とを一括して露光することにより前記吐出口を形成する請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の液体吐出ヘッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録方式に用いる記録液小滴を発生するための液体噴射記録ヘッド(液体吐出ヘッドともいう)の製造に好適な微細構造体の製造方法、該方法を利用した液体噴射記録ヘッドの製造方法及びそれにより得られた液体噴射記録ヘッドに関する。特に本発明は、高画質を可能とする微小な液滴を安定して吐出し、更に高速記録を実現できる液流路形状と該ヘッドを生産する製造方法に有用な技術に関する。

【0002】

更に本発明は、前記インクジェットヘッドの製造方法に基づき、インク吐出特性が改善されたインクジェットヘッドに関する。

【背景技術】

【0003】

インク等の記録液を吐出して記録を行うインクジェット記録方式(液体吐出記録方式)に適用される液体吐出ヘッドは、一般に液流路、該液流路の一部に設けられる液体吐出エネルギー発生部、及び前記液流路の液体を液体吐出エネルギー発生部の熱エネルギーによって吐出するための微細な記録液吐出口(以下、「オリフィス」と呼ばれる場合もある)とを備えている。従来、このような液体吐出記録ヘッドを作製する方法としては、例えば、

(1) 液体吐出用の熱エネルギーを発生するヒーター及びこれらヒーターを駆動するドライバ回路等を形成した素子基板にインク供給の為に貫通孔を形成した後、感光性ネガ型レジストにて液流路の壁となるパターン形成を行い、これに、電鍍法やエキシマレーザー加工によりインク吐出口を形成したプレートを接着して製造する方法、

(2) 上記製法と同様に形成した素子基板を用意し、接着層を塗布した樹脂フィルム(通

10

20

30

40

50

常はポリイミドが好適に使用される)にエキシマレーザーにて液流路及びインク吐出口を加工し、次いで、この加工した液流路構造体プレートと前記素子基板とを熱圧を付与して貼り合わせる方法、等を挙げることができる。

【0004】

上記の製法によるインクジェットヘッドでは、高画質記録のために微小液滴の吐出を可能にするため、吐出量に影響を及ぼすヒーターと吐出口間の距離を出来るだけ短くしなければならない。そのために、液流路高さを低くしたり、液流路の一部であって液体吐出エネルギー発生部と接する気泡発生室としての吐出チャンバーや、吐出口のサイズを小さくしたりする必要もある。すなわち、上記製法のヘッドで微小液滴を吐出可能にするには、基板上に積層する液流路構造体の薄膜化が必要とされる。しかし、薄膜の液流路構造体プレートを高精度で加工して基板に貼り合わせることは極めて困難である。

10

【0005】

これら製法の問題を解決する為、特公平6-45242号公報(特許文献1)では、液体吐出エネルギー発生素子を形成した基板上に感光性材料にて液流路の型をパターンニングし、次いで型パターンを被覆するように前記基板上に被覆樹脂層を塗布形成し、該被覆樹脂層に前記液流路の型に連通するインク吐出口を形成した後、型に使用した感光性材料を除去してなるインクジェットヘッドの製法(以下、「注型法」とも略して記する。)を開示している。該ヘッドの製造方法では感光性材料としては、除去の容易性の観点からポジ型レジストが用いられている。また、この製法によると、半導体のフォトリソグラフィの手法を適用しているため、液流路、吐出口等の形成に関して極めて高精度で微細な加工が可能である。しかし、該半導体の製造方法を適用した製法においては基本的には、液流路及び吐出口近傍の形状変更は素子基板と平行な2次元方向での変更に限定されてしまう。すなわち、液流路及び吐出口の型に感光性材料を用いていることにより、感光材層を部分的に多層化することができないので、液流路等の型において高さ方向に変化をつけた所望のパターンが得られない(素子基板からの高さ方向の形状が一様に限定されてしまう)。その結果、高速で安定した吐出を実現する為の液流路設計の足かせとなってしまう。

20

【0006】

一方、特開平10-291317号公報(特許文献2)では、液流路構造体のエキシマレーザー加工に際して、レーザーマスクの不透明度を部分的に変化せしめて樹脂フィルムの加工深さを制御せしめて3次元方向、すなわち素子基板と平行な面内方向と該素子基板からの高さ方向での液流路の形状変更を実現することを開示している。このようなレーザー加工での深さ方向の制御は原理的には可能であるが、これら加工に用いられるエキシマレーザーは、半導体の露光に使用されるエキシマレーザーと異なり、広帯域にて高い輝度のレーザーが使用され、レーザー照射面内での照度のバラツキを抑えてレーザー照度の安定化を実現することは非常に難しい。特に高画質のインクジェットヘッドにおいては、各吐出ノズル相互での加工形状のバラツキによる吐出特性の不均一は画像のムラとなって認識され、加工精度の向上を実現することが大きな課題となる。

30

【0007】

さらに、レーザー加工面に付くテーパーにより微細なパターン形成ができない場合が多い。

40

【特許文献1】特公平6-45242号公報

【特許文献2】特開平10-291317号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、特開平4-216952号公報では、基板上にネガ型レジストの第一層を形成した後所望のパターンを潜像し、さらに第一層上にネガ型レジストの第二層を被覆した後該第二層のみに所望のパターンを潜像し、最後に上下各層のパターン潜像を現像する方法において、使用する上下2層のネガ型レジストはそれぞれ感応波長域を変えたもので

50

、上下の両方のレジストが紫外線（ＵＶ）に感応するもの、あるいは、ネガ型上層レジストは紫外線（ＵＶ）に感応するもので、ネガ型下層レジストはｄｅｅｐ－ＵＶ、電子線、またはＸ線等の電離放射線に感応するものを用いる方法が開示されている。この製法によると、感応波長領域の異なる上下２層のネガ型レジストを用いることで、基板と平行な方向に関してのみならず基板からの高さ方向に関して形状を変えたパターン潜像を形成することができる。

【０００９】

そこで、本発明者らは、特開平４－２１６９５２号公報に開示の技術を、上記の注型法に適用することについて鋭意検討した。つまり、注型法における液流路の型の形成に特開平４－２１６９５２号公報の技術を適用すれば、液流路等の型であるポジ型レジストの高さを局所的に変えることができるであろうと考えた。

10

【００１０】

実際に、特開平４－２１６９５２号公報に記載されているような溶解除去可能で紫外線（ＵＶ）に感応するものとして、アルカリ可溶性樹脂（ノボラック樹脂やポリビニールフェノール）とナフトキノンジアジド誘導体との混合系からなるアルカリ現像ポジ型フォトレジストを用い、電離放射線に感応するものとしてはポリメチルイソプロピルケトン（ＰＭＩＰＫ）を用い、基板に対して上と下のパターンが異なる型を形成しようと試みた。ところが、該アルカリ現像ポジ型フォトレジストは、ＰＭＩＰＫの現像液に瞬時に溶解してしまい２層のパターン形成には適用できなかった。

20

【００１１】

そのため、注型法において基板に対して高さ方向の形状を変えた型パターンを形成できる上層と下層のポジ型感光材料の組み合わせを見い出すことを主眼においた。

【００１２】

本発明は上記の諸点に鑑み成されたものであって、安価、精密であり、また信頼性も高い液体吐出ヘッドを製造するために有用な液体吐出ヘッドの製造方法を提供することにある。

【００１３】

また、液流路が精度良く正確に、且つ歩留り良く微細加工された構成を有する液体吐出ヘッドを製造することが可能な新規な液体吐出ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。また、記録液との相互影響が少なく、機械的強度や耐薬品性に優れた液体吐出ヘッドを製造し得る新規な液体吐出ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。

30

【００１４】

特に本発明は、液流路の３次元的な形状を最適化し、高速にてメニスカスの振動を抑えてインクを再充填可能な液流路形状とそのヘッドを製造する製造方法に関する。

【００１５】

また、液流路が精度良く正確に、且つ歩留り良く微細加工された構成を有する液体吐出ヘッドを製造することが可能な新規な液体吐出ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。

【００１６】

また、記録液との相互影響が少なく、機械的強度や耐薬品性に優れた液体吐出ヘッドを製造し得る新規な液体吐出ヘッドの製造方法を提供することも目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【００１７】

上記目的を達成する本発明は、先ず、高精度にて３次元形状の液流路（インクを用いる場合はインク流路ともいう）を形成する製造を実現し、次いで該製法により実現できる良好な液流路形状を見出したことを特徴としている。

【００１８】

すなわち、本発明には各発明が含まれる。

【００１９】

本発明の液体吐出ヘッドの製造方法は、以下のとおりである。

50

液体を吐出するために利用されるエネルギーを発生するエネルギー発生素子を有する基板と、液体を吐出する吐出口と連通する液体の流路とを有する液体吐出ヘッドの製造方法において、

前記基板上に、メタクリル酸エステルと、熱架橋因子としてのメタクリル酸と、下記式(2)乃至(6)のいずれかから選ばれる化合物とを共重合させて得られる3元系共重合体からなる第1のポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該第1のポジ型感光性材料の層を加熱処理して、第1の波長域の光に感光する架橋化された第1のポジ型感光性材料からなる第1の層を形成する工程と、

該第1の層上に、前記第1の波長域とは異なる第2の波長域の光に感光する第2のポジ型感光性材料からなる第2の層を設ける工程と、

該第2の層に部分的に前記第2の波長域の光を照射し、現像処理を施すことで前記第2の層の被照射領域のみを除去して、第2のパターンを形成する工程と、

前記第1の層のうち、該第2のパターンを形成することにより露出された部分に対して、部分的に前記第1の波長域の光を照射し、現像処理を施すことで、第1のパターンを形成する工程と、

ネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記第1のパターンおよび前記第2のパターンを被覆するように前記基板上に形成する工程と、

前記被覆樹脂層に前記吐出口を形成する工程と、

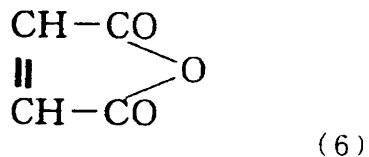
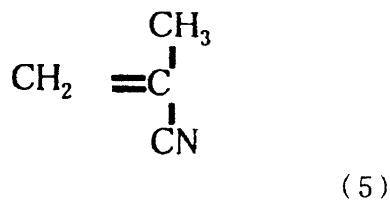
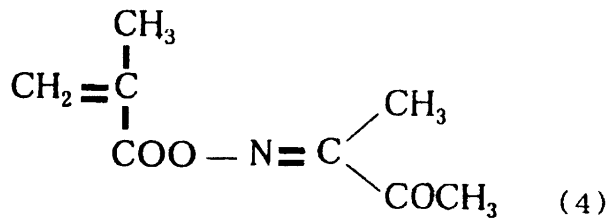
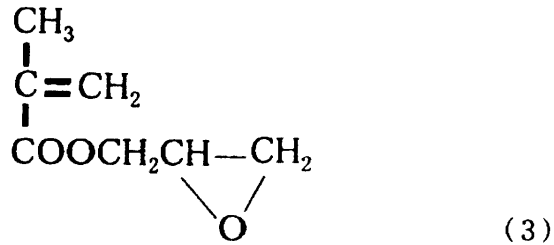
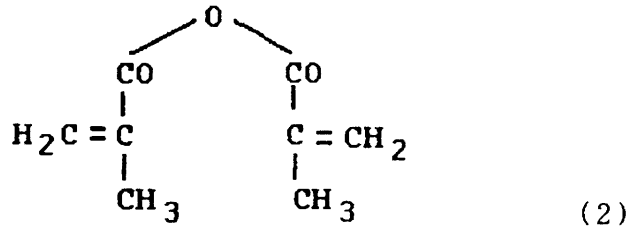
前記第1のパターンおよび前記第2のパターンを溶解除去して、前記流路を形成する工程と、

を有することを特徴とする液体吐出ヘッドの製造方法。

10

20

【化 6】



あるいは、

液体を吐出するために利用されるエネルギーを発生するエネルギー発生素子を有する基板と、液体を吐出する吐出口と連通する液体の流路とを有する液体吐出ヘッドの製造方法において、

前記基板上に、下記一般式 1 および一般式 2 で示される構造単位を有する光崩壊型のアクリル樹脂からなる第 1 のポジ型感光性材料の層を設ける工程と、

該第 1 のポジ型感光性材料の層を加熱処理して、第 1 の波長域の光に感光する架橋化された第 1 のポジ型感光性材料からなる第 1 の層を形成する工程と、

該第 1 の層上に、前記第 1 の波長域とは異なる第 2 の波長域の光に感光する第 2 のポジ型感光性材料からなる第 2 の層を設ける工程と、

該第 2 の層に部分的に前記第 2 の波長域の光を照射し、現像処理を施すことで前記第 2 の層の被照射領域のみを除去して、第 2 のパターンを形成する工程と、

前記第 1 の層のうち、該第 2 のパターンを形成することにより露出された部分に対して、

10

20

30

40

50

部分的に前記第 1 の波長域の光を照射し、現像処理を施すことで、第 1 のパターンを形成する工程と、

ネガ型の感光性材料からなる被覆樹脂層を、前記第 1 のパターンおよび前記第 2 のパターンを被覆するように前記基板上に形成する工程と、

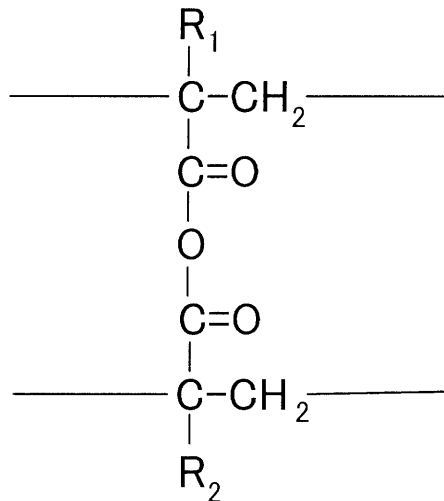
前記被覆樹脂層に前記吐出口を形成する工程と、

前記第 1 のパターンおよび前記第 2 のパターンを溶解除去して、前記流路を形成する工程と、

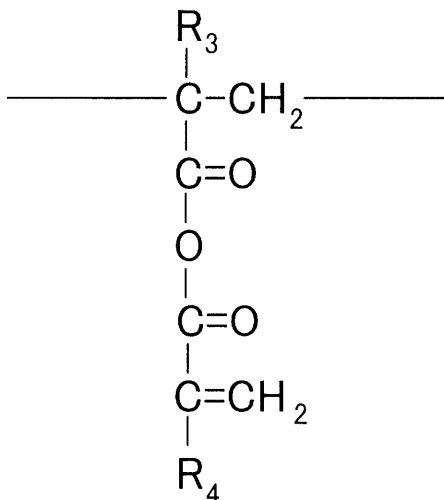
を有することを特徴とする液体吐出ヘッドの製造方法。

【化 7】

一般式 1



一般式 2



(一般式 1 および一般式 2 中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

【0026】

また、上記の各態様の製法による液体吐出ヘッドは、前記液流路に、ごみ捕捉用の柱状部材が前記液流路を構成する材料より形成されていて、該柱状部材が前記基板と離れた状態で設置されたものが好ましい。

【0027】

また、上記の各態様の製法による液体吐出ヘッドは、前記基板に、前記液流路の各々に共通に繋がる液体供給口が形成され、該液体供給口の前記液流路側の開口部の縁部における前記液流路高さに対して、前記液体供給口の前記液流路側の開口部の中心部における前

10

20

30

40

50

記液流路高さが低いものが好ましい。

【0028】

また、上記の各態様の製法による液体吐出ヘッドは、前記液体吐出エネルギー発生素子上の気泡発生室の断面形状が凸形状を有するものが好ましい。

【0029】

本発明にかかる熱架橋性ポジ型感光性材料を用いて型パターンの下層を形成することで、現像時の現像液に対するパターン膜厚の膜減りを低減または解消でき、ネガ型感光性材料からなる被覆層を塗布した時の溶剤による界面に起きる相溶層の形成を防止し、更に、ポジ型感光性材料からなる上層を現像した際の現像液による膜減り量の低減または膜減りの防止が可能となるという効果を得ることもできる。

10

【発明の効果】

【0030】

本発明によれば、下記に列挙する項目の効果を奏する。

1) 液体吐出ヘッド製作の為の主要工程が、フォトリソグロフィー技術による為、液体吐出ヘッドの液流路構造体の細密部を、所望のパターンで、しかも極めて容易に形成することができるばかりか、同構成の多数の液体吐出ヘッドを同時に加工することも容易にできる。

2) 液流路の高さを部分的に変えることが可能であり、記録液の再充填速度が速く高速で記録できる液体吐出ヘッドを提供できる。

3) 液流路構造体材料層の厚さを部分的に変えることが可能であり、機械的強度の高い液体吐出ヘッドを提供できる。

20

4) 吐出速度が速く、極めて着弾精度の高い液体吐出ヘッドが製造できる為、高画質の記録を行うことができる。

5) 高密度マルチアレイノズルの液体吐出ヘッドが簡単な手段で得られる。

6) 液流路の高さ、およびオリフィス部(吐出口部)の長さの制御は、レジスト膜の塗布膜厚によって簡単且つ精度良く変えられる為、設計の変更と制御が容易に実施できる。

7) 熱架橋性ポジ型レジストを適用することにより、極めてプロセスマージンの高い工程条件を設定でき、歩留まり良く液体吐出ヘッドを製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

30

次に、本発明について、液体吐出ヘッドの製造を一例として詳しく説明する。

【0032】

本発明による液体吐出ヘッドの製造においては、液体吐出ヘッドの特性に影響を及ぼす最も重要な因子の一つである、吐出エネルギー発生素子(例えばヒーター)とオリフィス(吐出口)間の距離および該素子とオリフィス中心との位置精度の設定が極めて容易に実現できる等の利点を有する。即ち、本発明によれば2回にわたる感光性材料層の塗布膜厚を制御することにより吐出エネルギー発生素子とオリフィス間に距離を設定することが可能であり、該感光性材料層の塗布膜厚は従来使用される薄膜コーティング技術により再現性良く厳密に制御できる。また、吐出エネルギー発生素子とオリフィスの位置合せはフォトリソグロフィー技術による光学的な位置合せが可能であり、従来液体吐出ヘッドの製造に使用されていた液流路構造体プレートを基板に接着する方法に比べて飛躍的に高い精度の位置合せができる。

40

【0033】

また、溶解可能なレジスト層としてポリメチルイソプロペニルケトン(PMI PK)やポリビニルケトン等が知られている。これらポジ型レジストは波長290nm附近に吸収のピークを有するレジストであり、該レジストとは異なる感光波長域のレジストと組合せることにより、2層構成の液流路型を形成できる。

【0034】

ところで、本発明の製造方法においては、溶解可能な樹脂にて液流路の型を形成し、流路部材となる樹脂で被覆した後、最後にその型材を溶解除去することを特徴としている。

50

従って、この製法に適用できる型材料は最後に溶解、除去できなければならない。パターン形成後に該パターンを溶解できるレジストは、半導体フォトリソグラフィプロセスで汎用的に適用される、アルカリ可溶性樹脂（ノボラック樹脂やポリビニールフェノール）とナフトキノンジアジド誘導体との混合系からなるアルカリ現像ポジ型フォトレジスト、あるいは電離放射線分解型レジストの２種がある。アルカリ現像ポジ型フォトレジストの一般的な感光波長域は４００ｎｍ～４５０ｎｍにあり、上記ポリメチルイソプロペニルケトン（PMIPK）とは感光波長域が異なるが、該アルカリ現像ポジ型フォトレジストは実際、PMIPKの現像液に瞬時に溶解してしまい２層のパターン形成には適用できない。

【００３５】

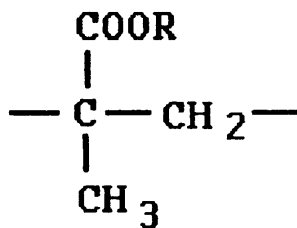
一方、電離放射線分解型レジストの一つであるポリメチルメタクリレート（PMMA）等のメタクリル酸エステルから構成される高分子化合物は、感応波長２２０ｎｍ以下の領域にピークを有するポジ型レジストであり、且つ、熱架橋因子として、メタクリル酸を含み、感度領域を広げる因子として、無水メタクリル酸を含む３元系共重合体組成にすることで、熱架橋された膜自体の未露光部分はPMIPKの現像液では、殆ど溶解されることがなく、２層のパターン構成に適用できる。従って、該レジスト上に前記したポリメチルイソプロペニルケトンから構成されるレジスト層（PMIPK）を形成し、先ず、第２の波長帯である、２９０ｎｍ付近の波長帯（２６０～３３０ｎｍ）にて上層のPMIPKを露光、現像し、次いで第１の波長帯である波長帯（２１０～３３０ｎｍ）の電離放射線で下層のPMMAを露光、現像することにより、２層の液流路型を形成できる。

【００３６】

本発明に最も好適な第１のポジ型感光性材料は、熱架橋因子としてメタクリル酸と、感度領域を広げる因子とを含む、３元系で共重合したメタクリル酸エステルを挙げることができる。メタクリル酸エステルからなる単位としては、以下の式（１）：

【００３７】

【化１】



(1)

【００３８】

（上記式中、Rは炭素数１～４のアルキル基またはフェニル基を表す。）
で表されるモノマー単位を用いることができる。このモノマー単位導入用のモノマーとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸フェニル等を挙げることができる。加熱処理による架橋化は脱水縮合反応によって行われる。

【００３９】

また、本発明者等は、鋭意検討の結果、第１のポジ型感光性材料として、特にカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂を含有するものが好適に用いられることを見いだした。本発明に用いられるカルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂としては、例えば、無水メタクリル酸をラジカル重合することにより、また無水メタクリル酸とメタクリル酸メチル等の他のモノマーを共重合することで得ることができる。特に、無水メタクリル酸をモノマー成分として用いた、カルボン酸の無水物構造を有する光崩壊型の樹脂は、加熱処理を行うことによって、光崩壊を生じるための感度を損なうことなく、優れた耐

溶剤性を付与することができる。このため、後述する第2のポジ型感光性レジスト層および流路形成材料の塗布時に、溶解、変形等の障害を生じることがなく、本発明において特に好適に用いられる。特に、光崩壊型の樹脂として、カルボン酸の無水物構造を介して分子間架橋したアクリル樹脂が好ましく、さらに側鎖に不飽和結合を有するアクリル樹脂であることが好ましい。

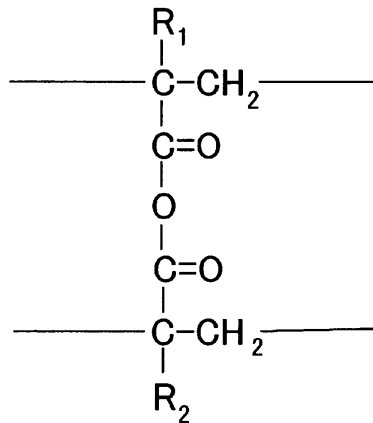
【0040】

具体的には、光崩壊型の樹脂が、下記一般式1および一般式2で示される構造単位を有するものを挙げるることができる。

一般式1

【0041】

【化2】



10

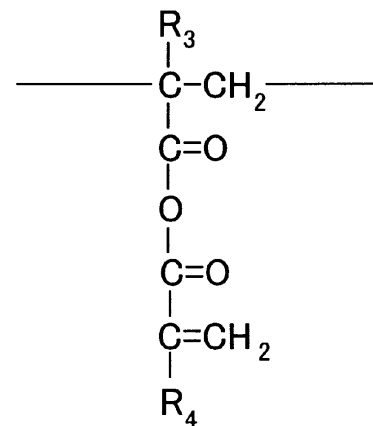
20

【0042】

一般式2

【0043】

【化3】



30

【0044】

(一般式1および一般式2中、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子、または炭素数1～3のアルキル基を示し、互いに同一でも異なっても良い。)

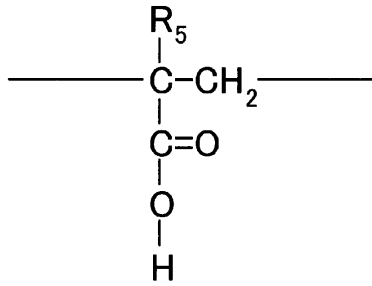
さらに光崩壊型の樹脂が、下記一般式3で示される構造単位を有していても良い。

一般式3

【0045】

40

【化 4】



10

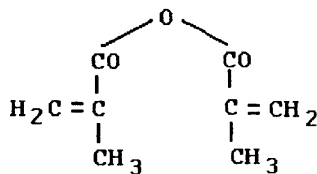
【 0 0 4 6 】

(一般式 3 中、 R_5 は、水素原子、または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。)

感度領域を広げる因子としては、感光性を示す波長域を広げる機能を有するものを選択して用いることができ、以下の式 (2) ~ (6) で表される長波長側へ感度領域を広げることができるモノマーを、共重合させて得られるモノマー単位が好適に利用できる。

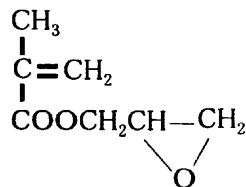
【 0 0 4 7 】

【化 5】



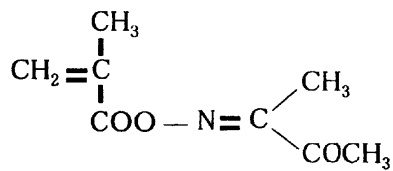
20

(2)

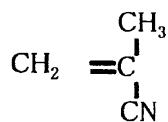


30

(3)

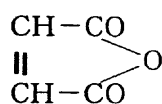


(4)



(5)

40



(6)

【 0 0 4 8 】

感度領域を広げる因子としてのこれらのモノマー単位の共重合体中への配合量は、共重

50

合全体に対して5～30重量%が望ましい。

【0049】

感度領域を広げる因子が、上記式(2)で表される無水メタクリル酸である場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤とした100～120の温度での環化重合タイプのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

【0050】

また、感度領域を広げる因子が上記式(3)で表されるメタクリル酸グリシジルである場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60～80の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

10

【0051】

また、感度領域を広げる因子が上記式(4)で表される3-オキシイミノ-2-ブタノンメタクリル酸メチルである場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60～80の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

【0052】

感度領域を広げる因子が上記式(5)で表されるメタクリロニトリルである場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60～80の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

20

【0053】

更に、感度領域を広げる因子が、上記式(6)で表される無水マレイン酸である場合は、3元系共重合体が、該共重合体に対してメタクリル酸を2～30重量%の割合で含み、アゾ化合物または過酸化物を重合開始剤として、60～80の温度でのラジカル重合により調製されたものであることが好ましい。

【0054】

架橋成分の共重合比は下層レジストの膜厚により最適化することが好ましいが、熱架橋因子であるメタクリル酸の共重合量としては、共重合体全体にたいして2～30重量%が望ましい。更に、好ましくは、2～20重量%が望ましい。

30

【0055】

本発明で用いる第1のポジ型感光性材料に含まれる3元系共重合体の重量平均分子量としては、5000～50000が望ましい。この範囲の分子量を有することで、ソルベントコート用途での溶剤へのより良好な溶解度を確保することができ、且つ、溶液自体の粘度を好適な範囲としてスピンコート法による塗布工程において膜厚の均一性を効果的に確保することが可能となる。更に、分子量をこの範囲とすることで、拡大された感光波長域、例えば210～330nmの領域にわたる波長を含む電離放射線に対する感度を向上させることができ、所望の膜厚で所望のパターンを形成するための露光量を効率良く低減させて、照射領域における分解効率を更に向上させることが可能となり、また、現像液に対する対現像性の更なる向上を図り、形成するパターン精度をより良好なものとするができる。

40

【0056】

第1のポジ型感光性レジストをパターンニングする際の現像液としては少なくとも、露光部を溶解可能であり、かつ未露光部を溶解しずらく、さらに第2のポジ型感光性レジストを用いて形成された流路パターンを溶解しない溶剤であれば使用可能であり、このような現像液としては、メチルイソブチルケトンなども用いることができるが、本発明者等は、鋭意検討の結果、上記の特性を満足する現像液として、水と任意の割合で混合可能な炭素数6以上のグリコールエーテル、含窒素塩基性有機溶剤、水を含有する現像液が特に好適に用いられることを見いだした。グリコールエーテルとしては、エチレングリコールモノブチルエーテルおよび/またはジエチレングリコールモノブチルエーテル、含窒素塩基性

50

有機溶剤としては、エタノールアミンおよび／またはモルフォリンが特に好適に用いられ、例えば、X線リソグラフィーにおいてレジストとして用いられるP M M A（ポリメチルメタクリレート）用の現像液として、特公平3 - 1 0 0 8 9号公報に開示されている組成の現像液を、本発明においても好適に用いることができる。上述した成分のそれぞれの組成比としては、例えば

ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6 0 v o l %
エタノールアミン	5 v o l %
モルフォリン	2 0 v o l %
イオン交換水	1 5 v o l %

から成る現像液を用いることが可能である。

10

【0057】

以下、本発明の製造方法による液流路形成のプロセスフローを説明する。

【0058】

図1及び図2に、下層レジストとして熱架橋ポジ型レジストを適用した最も好適なプロセスフローを示す。図2は図1の工程の続きを示す。

【0059】

図1(a)にて基板31上に熱架橋性ポジ型レジスト材料を塗布し、バークすることで架橋化されたポジ型レジスト層32とする。塗布はスピンコートやバーコート等の汎用的な溶剤コート法を適用できる。またバーク温度は熱架橋反応が行われる160～220で、30分から2時間が好ましい。

20

【0060】

次いで、図1(b)に示すように、架橋化されたポジ型レジスト層32の上にP M I P Kを主成分とするポジ型レジストを塗布し、プリバークすることでポジ型レジスト層33とする。一般的には、上層のP M I P K塗布時の塗布溶剤により、下層も若干溶解し相溶層が形成されるが、本構成では熱架橋性としている為、全く相溶層は形成されない。

【0061】

次いで、図1(c)に示すようにポジ型レジスト層33であるP M I P Kからなる層を露光し、290nm付近の波長を良好に反射するコールドミラーを用いることが好ましい。例えばウシオ電機(株)製のマスクアライナーUX-3000SC(商品名)を適用して、図3に示すように、蠅の目レンズを含むインテグレータの先に、260nm以下の光を遮断するカットフィルタを用いることで、図4に示すように、第2の波長帯である260～330nmの光のみを基板上に透過することが可能である。

30

【0062】

本発明における感光性材料(電離放射線レジスト)の感光波長域とはその上限から下限の波長の電離放射線を照射することで、該主鎖切断型のポリマーが光を吸収して励起状態に遷移し、主鎖切断が起きる波長領域をいう。その結果、高分子ポリマーが低分子化し後述する現像工程において現像液に対する溶解性が大きくなる。

【0063】

次いで、図1(d)に示すように上層のポジ型レジスト層33の現像を行う。現像はP M I P Kの現像液であるメチルイソブチルケトンを用いることが好ましいが、P M I P Kの露光部を溶解し、未露光部を溶解しない溶剤であれば何れも適用可能である。

40

【0064】

次に、P M I P Kのパターン層を含めて基板を100～120で1～5分ポストバークを行う。温度、時間、パターンサイズによりパターンの側面に傾斜を付けることができ、その角度もこれらのパラメータにより制御できる。

【0065】

さらに、図1(e)に示すように下層の架橋化されたポジ型レジスト層32を露光する。この露光は、前記カットフィルタを使用せずに、図5に示すような第1の波長帯である210～330nmの光を用いて、行う。この時に上層のP M I P Kはフォトマスク37により光照射されない為、感光しない。

50

【 0 0 6 6 】

次いで、図 1 (f) で示すように架橋化されたポジ型レジスト層 3 2 を現像する。現像はメチルイソブチルケトンで行うことが好ましい。上層の P M I P K の現像液と同一であり、上層パターンへの現像液の影響を無くすることが可能となる。

【 0 0 6 7 】

次いで、図 1 (g) に示すように、下層の架橋化されたポジ型レジスト層 3 2 及び上層のポジ型レジスト層 3 3 を覆うように液流路構造体材料 3 4 を塗布する。塗布は汎用的なスピンコート等のソルベントコート法を適用できる。

【 0 0 6 8 】

液流路構造体材料 3 4 は、特許第 3 1 4 3 3 0 7 号に記載されるように、常温にて固体状のエポキシ樹脂と光照射によりカチオンを発生するオニウム塩を主成分とする材料であり、ネガ型の特性を有している。図 2 (a) では液流路構造体材料 3 4 に光照射を行う工程を示すが、インク吐出口となる箇所に光を照射させないフォトマスク 3 8 を適用している。

【 0 0 6 9 】

次に、図 2 (b) に示すように、感光性の液流路構造体材料 3 4 に対してインク吐出口 3 5 のパターン現像を行う。このパターン露光は汎用的な露光装置の何れの物を適用しても構わない。この感光性の液流路構造体材料 3 4 の現像は P M I P K を溶解しない、キシレン等の芳香族溶剤にて行うことが好ましい。また、液流路構造体材料層上に撥水性被膜を形成したい場合は、特開 2 0 0 0 - 3 2 6 5 1 5 号公報に記載されるように、感光性撥水材層を形成し、一括にて露光、現像することにより実施することが可能である。この時、感光性撥水層の形成はラミネートにより実施することが可能である。

【 0 0 7 0 】

次いで、図 2 (c) に示すように、液流路構造体材料層越しに 3 0 0 n m 以下の電離放射線を一括で照射する。これは、P M I P K や架橋性レジストを分解して低分子化し、除去を容易に行えることを目的としている。

【 0 0 7 1 】

最後に、型に用いた架橋化されたポジ型レジスト層 3 2 、ポジ型レジスト層 3 3 を溶剤にて除去する。これにより、図 2 (d) に示すように吐出チャンバーを含む液流路 3 9 が形成される。

【 0 0 7 2 】

以上記載した工程を適用することにより、インク供給口からヒーターまでの液流路の高さを変化せしめることが可能である。

【 0 0 7 3 】

このような製法により、インク供給口からヒーターまでの液流路の高さを変化させることが可能となる。インク供給口から吐出チャンバーまでの液流路形状を最適化することは、吐出チャンバーにインクを再充填する速度と大きな関係を有するばかりでなく、吐出チャンバー間のクロストークを低減させることが可能である。T r u e b a らの米国特許 4 8 8 2 5 9 5 号明細書では、基板上に感光性レジストより形成される液流路の 2 次元、すなわち該基板と平行な方向の形状と上記特性との関係を開示している。一方、マーシーらの特開平 1 0 - 2 9 1 3 1 7 号公報では樹脂性の液流路構造体プレートをエキシマレーザーにて基板に対する面内方向と高さ方向の 3 次元方向に加工し、液流路の高さを変化させることを開示している。

【 0 0 7 4 】

しかしながら、エキシマレーザーによる加工は、加工時の熱によるフィルムの膨張等により十分な精度を実現できない場合が多い。特に、エキシマレーザーによる樹脂フィルムの深さ方向の加工精度はレーザーの照度分布やレーザー光の安定性に影響を受け、液流路形状と吐出特性の相関を明確にできる精度を確保できない。従って、特開平 1 0 - 2 9 1 3 1 7 号公報では、液流路の高さ形状と吐出特性との明確な相関は記載されていない。

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

50

本発明に関わる製法は、半導体製造技術で用いられるスピンコート等のソルベントコート法により実施される為、液流路はその高さが極めて高精度で安定的に形成できる。また、基板に対して平行な方向の２次元的な形状も半導体のフォトリソグラフィ技術を用いる為、サブミクロンの精度を実現することが可能である。

【００７６】

これら製法を適用して本件発明者らが液流路高さと吐出特性の相関を検討し、以下の発明に至った。図６から図９を用いて本発明の製法を適用した液体吐出ヘッドの好ましい態様を説明する。

【００７７】

本発明の第１の態様の液体吐出ヘッドは、図６（ａ）に示すように、インク供給口４２の開口部４２ａから吐出チャンバー４７に至るまでの液流路の高さを、吐出チャンバー４７に隣接する箇所にて低くすることを特徴としている。図６（ｂ）は上記第１の態様と比較する液流路形状を示す。吐出チャンバー４７にインクを再充填する速度は、インク供給口４２から吐出チャンバー４７までの液流路の高さが高い程、インクの流抵抗を低くすることができるので高速になる。しかし、該液流路の高さを高くした場合、吐出圧力がインク供給口４２側にも放出され、エネルギー効率が低下したり、また吐出チャンバー４７間のクロストークも甚だしくなる。

【００７８】

従って、液流路の高さは上記２種の特徴を鑑みながら設計される。そこで本製法を適用することにより、液流路高さを変化させることが可能となり、図６（ａ）の液流路形状を実現できる。該ヘッドはインク供給口４２から吐出チャンバー４７近傍まで液流路の高さを高くすることにより、インクの流抵抗を低下させて高速での再充填を可能とする。さらに、吐出チャンバー４７近傍では液流路の高さを低くすることにより、吐出チャンバー４７で発生するエネルギーのインク供給口４２側への放出を抑え、クロストークを防止する構成となっている。

【００７９】

次に、本発明の第２の態様の液体吐出ヘッドは、図７に示すように、液流路中に柱状のゴミ捕捉部材（以下、「ノズルフィルター」と記す。）を形成したことを特徴とする。特に図７（ａ）ではノズルフィルター５８が基板５１と離れた状態で設置されている。また図７（ｂ）は前記第２の態様と比較するノズルフィルター５９の構成を示す。このようなノズルフィルター５８、５９はインクの流抵抗を高め、インクの吐出チャンバー５７への再充填速度を遅くする原因となる。しかし、高画質記録を実現するインクジェットヘッドのインク吐出口は極めて小さく、前記ノズルフィルターを設けない場合、ゴミ等が液流路や吐出口に詰り、インクジェットヘッドの信頼性を大幅に低下させてしまう。本発明では、隣り合うノズルフィルター間の間隔を従来と同一にしたまま、液流路面積を最大にできる為、インクの流抵抗の増大を抑えてゴミを捕捉できる。つまり、柱状のノズルフィルターを液流路に設けても、インクの流抵抗が高まることが無いように液流路高さを変えることができる。

【００８０】

例えば、直径１０μmを越えるゴミを捕捉する場合、隣り合うノズルフィルター間の距離は１０μm以下にすれば良いが、この時のノズルフィルターを構成する柱を、より好ましくは図７（ａ）に示すように基板５１と離れた構成にすることにより、流路断面積を大きくすることができる。

【００８１】

次に、本発明の第３の態様の液体吐出ヘッドは、図８（ａ）に示すように、インク供給口６２の開口部の中心部における液流路構造体材料６５の液流路高さを、インク供給口６２の開口部の縁部６２ｂにおける液流路構造体材料６５の液流路高さより低くしている。図８（ｂ）は前記第３の態様と比較する液流路形状を示す。図６（ａ）を参照して前述したヘッド構成において、インク供給口６２の開口部６２ａから吐出チャンバー６７までの液流路の高さを高くした場合、図８（ｂ）に示すようにインク供給口６２の開口部にお

る液流路構造体材料 65 の膜厚も薄くなり、インクジェットヘッドの信頼性が極めて低下する可能性がある。例えば記録中に紙ジャムが起こった場合など、液流路構造体材料 65 を形成する膜が破れてインク漏れに至る場合が想定される。

【0082】

しかし、本製法では図 8 (a) に示すように、インク供給口 62 のほぼ開口部全体に対応する液流路構造体材料 65 を厚くし、インクの供給に必要なインク供給口 62 の開口部の縁部 62b 付近に対応する部分のみの流路高さを高くすることにより、前述した弊害を回避できる。液流路構造体材料 65 にて流路高さを高く構成する箇所の、インク供給口の開口部の縁部 62b からの距離は、設計するインクジェットヘッドの吐出量やインク粘度により決定されるが、一般的には 10 ~ 100 μm 程度が好適である。

10

【0083】

次に、本発明の第 4 の態様の液体吐出ヘッドは、図 9 (a) に示すように、吐出チャンバー 77 の吐出口形状が凸の断面形状であることを特徴としている。図 9 (b) は前記第 4 の態様と比較する吐出チャンバーの吐出口形状を示す。インクの吐出エネルギーはヒーター上部の吐出口形状に規定されるインクの流抵抗により大きく変化するが、従来製法では、吐出口形状は液流路構造体材料のパターニングにより形成する為、マスクに形成された吐出口パターンが投影された形状となる。従って原理的には液流路構造体材料表面の吐出口開口面積と同一の面積で吐出口が液流路構造体材料の層を貫通して形成される。しかしながら、本発明の製法では、下層材料と上層材料のパターン形状を変えることにより、吐出チャンバー 77 の吐出口形状を凸形状に形成することができる。このことは、インク吐出速度を速めたり、またインクの直進性を増す効果があり、より高画質の記録を行える記録ヘッドを提供できる。

20

【実施例】

【0084】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

【0085】

(実施例 1)

図 10 から図 19 の夫々には、本発明の方法に係わる液体噴射記録ヘッドの構成とその製作手順の一例が示されている。尚、本例では、2 つのオリフィス (吐出口) を有する液体噴射記録ヘッドが示されるが、もちろんこれ以上のオリフィスを有する高密度マルチアレイ液体噴射記録ヘッドの場合でも同様であることは、言うまでもない。また、図 10 ~ 図 19 は第 1 のポジ型感光性材料層と第 2 のポジ型感光性材料層の上下関係についてこれらの要部を用いて模式的に示すもので、その他の具体的構造については適宜省略してある。

30

【0086】

まず、本実施形態においては、例えば図 10 に示されるような、ガラス、セラミックス、プラスチックあるいは金属等からなる基板 201 が用いられる。尚、図 10 は感光性材料層形成前の基板の模式的斜視図である。

【0087】

このような基板 201 は、液流路の壁部材の一部として機能し、また後述の感光性材料層からなる液流路構造体の支持体として機能し得るものであれば、その形状、材質等、特に限定されることなく使用できる。上記の基板 201 上には、電気熱変換素子あるいは圧電素子等の液体吐出エネルギー発生素子 202 が所望の個数配置される (図 10 では 2 個にて例示)。このような、液体吐出エネルギー発生素子 202 によって記録液小滴を吐出させるための吐出エネルギーがインク液に与えられ、記録が行なわれる。因みに、例えば、液体吐出エネルギー発生素子 202 として電気熱変換素子が用いられるときには、この素子が近傍の記録液を加熱することにより、吐出エネルギーを発生する。また、例えば、圧電素子が用いられるときは、この素子の機械的振動によって、吐出エネルギーが発生される。

40

【0088】

50

尚、これらの液体吐出エネルギー発生素子202には、これら素子を動作させるための制御信号入力用電極（図示せず）が接続されている。また、一般にはこれら液体吐出エネルギー発生素子202の耐用性の向上を目的として、保護層等の各種機能層が設けられるが、もちろん本発明においてもこの様な機能層を設けることは一向に差しつかえない。

【0089】

最も汎用的には、基板201としてはシリコンが適用される。即ち、吐出エネルギー発生素子を制御するドライバーやロジック回路等は、汎用的な半導体製法にて生産される為、該基板にシリコンを適用することが好適である。また、該シリコン基板にインク供給の為の貫通孔を形成する方法としては、YAGレーザーやサンドブラスト等の技術を適用することも可能ではある。しかし、下層材料として熱架橋性レジストを適用する場合は、該レジストのプリベーク温度は前述したように極めて高温であり、樹脂のガラス転移温度を大幅に越え、プリベーク中に樹脂被膜が貫通孔に垂れ下がる。従って、レジスト塗布時には基板に貫通孔が形成されていないことが好ましい。このような方法は、アルカリ溶液によるシリコンの異方性エッチ技術を適用できる。この場合、基板裏面に耐アルカリ性の窒化シリコン等にてマスクパターンを形成し、基板表面には同様の材質でエッチングストッパーとなるメンブレン膜を形成しておけば良い。

【0090】

次いで図11に示すように、液体吐出エネルギー発生素子202を含む基板201上に、架橋化されたポジ型レジスト層203を形成する。この材料は、メタクリル酸メチルとメタクリル酸と無水メタクリル酸の70:15:15比の共重合体である、3元系共重合体を有するポジ型レジストを架橋したものである。ここで、下層を形成する熱架橋性ポジ型レジストであるP(MMA-MAA-MAN)は、210~260nm付近に吸収感度を持ち、後述する上層を形成するポジ型レジストであるPMIPKは、260~330nm付近に吸収感度を持つ。このように、上下層を形成する材料の吸収スペクトルの違いにより、露光時の波長帯を選択的に変化させることで、凸型形状の型レジストパターンを形成することができる。この樹脂粒子をシクロヘキサノンに30重量%の濃度にて溶解し、レジスト液として使用した。該レジスト液はスピンコート法にて上述した基板201に塗布し、オープンにて200、60分間のプリベークを行い、熱架橋せしめた。形成した被膜の膜厚は10μmであった。

【0091】

なお、3元系共重合体の他の好ましい具体例としては、以下のようなものが挙げられる。

(1)メタクリル酸メチルとメタクリル酸とメタクリル酸グリシジルの80:5:15比の共重合体で、重量平均分子量(Mw)は、34000であり、平均分子量(Mn)は、11000で、分散度(Mw/Mn)は、3.09であるもの(その吸収スペクトルを図22に示す)。

(2)メタクリル酸メチルとメタクリル酸と3-オキシイミノ-2-ブタノンメタクリル酸メチルの85:5:10比の共重合体で、重量平均分子量(Mw)は、35000であり、平均分子量(Mn)は、13000で、分散度(Mw/Mn)は、2.69であるもの(その吸収スペクトルを図23に示す)。

(3)メタクリル酸メチルとメタクリル酸とメタクリロニトリルの75:5:20比の共重合体で、重量平均分子量(Mw)は、30000であり、平均分子量(Mn)は、16000で、分散度(Mw/Mn)は、1.88であるもの(その吸収スペクトルを図24に示す)。

(4)メタクリル酸メチルとメタクリル酸と無水マレイン酸の80:5:15比の共重合体で、重量平均分子量(Mw)は、30000であり、平均分子量(Mn)は、14000で、分散度(Mw/Mn)は、2.14であるもの(その吸収スペクトルを図25に示す)。

【0092】

次いで図12に示すように、架橋化されたポジ型レジスト層203上にポジ型レジスト

層 204 となる PMIPK を塗布した。PMIPK は、東京応化工業株式会社より上市される ODUR - 1010 (商品名) を樹脂濃度が 20 重量% となるように調整して使用した。プリベークはホットプレートにて 120 、6 分間行った。該被膜の膜厚は 10 μm であった。

【0093】

次いで図 13 に示すように、PMIPK のポジ型レジスト層 204 の露光を行った。露光装置はウシオ電機製 Deep UV 露光装置: UX - 3000SC (商品名) を使用して、図 3 に示したような 260 nm 以下の光を遮蔽するカットフィルタを装着して、図 4 に示すような第 2 の波長帯である 260 ~ 330 nm 帯領域で行った。露光量は 10 J / cm^2 である。電離放射線 205 を PMIPK に、残したいパターンを描いたフォトマスク 206 を介して露光した。

10

【0094】

次いで図 14 に示すように、PMIPK のポジ型レジスト層 204 の現像を行ってパターン形成した。現像はメチルイソブチルケトンに 1 分間浸漬して行った。

【0095】

次いで、図 15 に示すように、下層の架橋化されたポジ型レジスト層 203 のパターンニング (露光、現像) を行った。露光装置は同一の装置を用い、図 5 に示すような第 1 の波長帯である 210 ~ 330 nm 帯領域で行った。この時の露光量は 35 J / cm^2 であり、現像はメチルイソブチルケトンにて行った。露光は、電離放射線を架橋化されたポジ型レジスト層に、残したいパターンを描いたフォトマスク (不図示) を介して露光した。この時、マスクからの回折光により上層の PMIPK パターンが細る為、PMIPK 残存部はそのような細りを加味して設計してある。勿論、回折光の影響のない投影光学系を有する露光装置を用いた場合は、細りを加味したマスク設計を行う必要はない。

20

【0096】

次いで、図 16 に示すようにパターンニングされた、下層の架橋化されたポジ型レジスト層 203 と上層のポジ型レジスト層 204 を覆うように液流路構造体材料 207 の層を形成した。この層の材料は、ダイセル化学工業株式会社より上市される EHP E - 3150 (商品名) を 50 部、旭電化工業株式会社より上市される光カチオン重合開始材 SP - 172 (商品名) を 1 部、日本ユニカ社より上市されるシランカップリング材 A - 187 (商品名) を 2.5 部、を塗布溶剤として用いたキシレン 50 部に溶解して作製した。

30

【0097】

塗布はスピンコートにて行い、プリベークはホットプレートにて 90 、3 分間行った。次いで、液流路構造体材料 207 に対してインク吐出口 209 のパターン露光および現像を行う。このパターン露光は汎用的な露光装置の何れのものでも適用しても構わない。図示しないが、露光時にはインク吐出口となる箇所を光を照射させないマスクを使用した。露光はキヤノン製マスクアライナー MPA - 600 Super (商品名) を使用し、露光は 500 mJ / cm^2 で行った。現像はキシレンに 60 秒間浸漬して行った。その後、100 にて 1 時間のベークを行い、液流路構造体材料の密着性を高めた。

【0098】

その後、図示しないが、液流路構造体材料層上に、該液流路構造体材料層をアルカリ溶液から保護する為に環化イソブレンを塗布した。この材料は東京応化工業社より OBC (商品名) の名称で上市される材料を用いた。その後、シリコン基板をテトラメチルアンモニウムハイドライド (TMAH) 22 重量% 溶液, 83 に 14.5 時間浸漬し、インク供給の為にインク供給口 210 を形成した。また、インク供給口 210 形成のためにマスク及びメンブレンとして使用した窒化シリコンはシリコン基板に予めパターンニングしてある。このような異方性エッチング後にシリコン基板を裏面が上になるようにドライエッチング装置に装着し、 CF_4 に 5 % の酸素を混合したエッチャントにてメンブレン膜を除去した。次いで、前記シリコン基板をキシレンに浸漬して OBC (商品名) を除去した。

40

【0099】

次いで図 17 に示すように、低圧水銀灯を用いて 210 ~ 330 nm 領域帯の電離放射

50

線 2 0 8 を液流路構造体材料 2 0 7 に向けて全面照射し、P M I P K の上層であるポジ型レジスト層と、下層の架橋化されたポジ型レジスト層を分解した。照射量は $81 \text{ J} / \text{cm}^2$ である。

【 0 1 0 0 】

その後、基板 2 0 1 を乳酸メチルに浸漬して、図 1 8 の縦断面図に示すように型レジストを一括除去した。この時、2 0 0 M H z のメガソニック槽に入れ溶出時間の短縮を図った。これにより、吐出チャンバーを含む液流路 2 1 1 が形成され、インク供給口 2 1 0 から各液流路 2 1 1 を介して各吐出チャンバーにインクを導いて、ヒーターによって吐出口 2 0 9 より吐出させる構造のインク吐出エレメントが作製される。

【 0 1 0 1 】

このように作製した吐出エレメントは図 1 9 に示す形態のインクジェットヘッドユニットに実装され、吐出、記録評価を行ったところ良好な画像記録が可能であった。前記インクジェットヘッドユニットの形態としては図 1 9 に示すように、例えばインクタンク 2 1 3 を着脱可能に保持した保持部材の外面に、記録装置本体と記録信号の授受を行うための T A B フィルム 2 1 4 が設けられ、T A B フィルム 2 1 4 上にインク吐出エレメント 2 1 2 が電気接続用リード 2 1 5 により電気配線と接続されている。

【 0 1 0 2 】

(実施例 2)

実施例 1 の実施の形態の製法により、図 6 (a) に示した構造のインクジェットヘッドを作製した。本実施形態では図 2 0 に示すとおり、インクジェットヘッドはインク供給口 4 2 の開口部 4 2 a から吐出チャンバー 4 7 のインク供給口側の端部 4 7 a までの水平距離が $100 \mu\text{m}$ である。液流路壁 4 6 は、吐出チャンバー 4 7 のインク供給口側の端部 4 7 a からインク供給口 4 2 側へ $60 \mu\text{m}$ の箇所まで形成され、夫々の吐出エレメントを分割している。また、液流路高さは吐出チャンバー 4 7 のインク供給口側の端部 4 7 a からインク供給口 4 2 側へ $10 \mu\text{m}$ に亘って $10 \mu\text{m}$ 、それ以外の箇所は $20 \mu\text{m}$ で形成されている。基板 4 1 の表面から液流路構造体材料 4 5 の表面までの距離は $26 \mu\text{m}$ である。

【 0 1 0 3 】

図 2 0 (b) には従来製法によるインクジェットヘッドの流路断面を示すが、該ヘッドは液流路高さが全域に渡って $15 \mu\text{m}$ で構成した。

【 0 1 0 4 】

図 2 0 の (a)、(b) の夫々のインクジェットヘッドのインク吐出後の再充填速度を計測したところ、図 2 0 (a) の流路構造では $45 \mu\text{s} / \text{sec}$ 、図 2 0 (b) の流路構造では $25 \mu\text{s} / \text{sec}$ であり、本実施形態の製法によるインクジェットヘッドによると、極めて高速にインクの再充填が行われることが判明した。

【 0 1 0 5 】

(実施例 3)

実施例 1 の実施の形態の製法により、図 7 (a) に示したノズルフィルターを有するインクジェットヘッドを試作した。

【 0 1 0 6 】

図 7 (a) を参照すると、ノズルフィルター 5 8 はインク供給口 5 2 の開口部の縁部から吐出チャンバー 5 7 側へ、基板 5 1 から $20 \mu\text{m}$ 離れた位置に直径 $3 \mu\text{m}$ の柱を形成することで構成されている。ノズルフィルターを構成する、隣り合う柱と柱の間隔は $10 \mu\text{m}$ である。図 7 (b) に示す、従来製法によるノズルフィルター 5 9 は本実施形態のノズルフィルターと位置および形状は同じであるが、基板 5 1 と接続している点で異なる。

【 0 1 0 7 】

図 7 の (a)、(b) の夫々のインクジェットヘッドを試作し、インク吐出後のインク再充填速度を計測したところ、図 7 (a) のフィルター構造では $58 \mu\text{s} / \text{sec}$ 、図 7 (b) のフィルター構造では $65 \mu\text{s} / \text{sec}$ であり、本実施形態の製法によるインクジェットヘッドによると、インクの再充填時間が短縮できることが判明した。

【 0 1 0 8 】

(実施例4)

実施例1の実施の形態の製法により、図8(a)に示した構造のインクジェットヘッドを試作した。

【0109】

図8(a)を参照すると、インク供給口62に対応する液流路の高さはインク供給口62の開口部の縁部62bからその供給口の中心部方向に30 μ mの箇所まで高く構成され、液流路構造体材料65の層厚が6 μ mである。この箇所以外の、インク供給口62における液流路の高さは、液流路構造体材料65の層厚が16 μ mにて構成されている。尚、インク供給口62は幅200 μ m、長さ14mmである。

【0110】

図8(b)に示すインクジェットヘッドにおいては液流路構造体材料65のインク供給口62における部分の層厚は6 μ mである。

【0111】

図8の(a)、(b)の夫々のインクジェットヘッドを試作し、高さ90cmよりインクジェットヘッドの落下試験を行ったところ、図8(b)のヘッド構造では10個中9個のインクジェットヘッドで液流路構造体材料65にクラックが入ったが、図8(a)のヘッド構造では10個中クラックの入ったインクジェットヘッドは皆無であった。

【0112】

(実施例5)

実施例1の実施の形態により、図9(a)に示した構造のインクジェットヘッドを試作した。本実施形態では図21(a)に示すとおり、吐出チャンバー77は下層レジストより形成される矩形部が25 μ mの正方形にて高さ10 μ m、上層レジストより形成される矩形部が20 μ mの正方形にて高さ10 μ m、吐出口は直径15 μ mの丸穴より構成される。ヒーター73からインク吐出口74の開口面までの距離は26 μ mである。

【0113】

図21(b)は従来製法によるヘッドの吐出口の断面形状を示し、吐出チャンバー77は一辺20 μ mの矩形であり、高さ20 μ mである。インク吐出口74は直径15 μ mの丸穴で形成されている。

【0114】

図21の(a)、(b)の夫々のヘッドの吐出特性を比較したところ、図21(a)に示すインクジェットヘッドは吐出量3ngにて吐出速度15m/sec、インク吐出口74から吐出方向に1mm離れた位置での着弾精度は3 μ mであった。また図21(b)に示すインクジェットヘッドは吐出量3ngにて吐出速度9m/sec、着弾精度は5 μ mであった。

【0115】

(実施例6)

まず、基板201を準備する。最も汎用的には、基板201としてはシリコン基板が適用される。一般に、液体吐出エネルギー発生素子を制御するドライバーやロジック回路等は、汎用的な半導体製法にて生産される為、該基板にシリコンを適用することが好適である。本例においては、液体吐出エネルギー発生素子202としての電気熱変換素子(材質HfB₂からなるヒーター)と、インク流路およびノズル形成部位にSiN+Taの積層膜(不図示)を有するシリコン基板を準備した(図10)。

【0116】

次いで図11に示すように、液体吐出エネルギー発生素子202を含む基板上に、第1のポジ型レジスト層203を形成した。なお、第1のポジ型レジストとしては、以下の光崩壊型のポジ型レジストを用いた。

【0117】

・無水メタクリル酸のラジカル重合物

重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算)=25000

分散度(Mw/Mn)=2.3

10

20

30

40

50

この樹脂粉末をシクロヘキサノンに約 30 重量%の固形分濃度にて溶解し、レジスト液として使用した。その際のレジスト溶液の粘度は、630 cps であった。該レジスト液を、スピンコート法にて塗布し、120 で、3分でプリベークした後、窒素雰囲気中オープンにて250 で、60分間の熱処理を行った。なお、熱処理後の第1のポジ型レジスト層203の膜厚は10 μm であった。

【0118】

次いで、第2のポジ型レジスト層204として、ポリメチルイソプロピルケトン（東京応化製ODUR（商品名））をスピンコートし、120 で3分間のベークを行った。ベーク後の第2のポジ型レジスト層の膜厚は、10 μm であった（図12）。

【0119】

引き続き、第2のポジ型レジスト層のパターニングを行った。露光装置として、ウシオ電機製Deep-UV露光装置UX-3000（商品名）を用い、260nm以下の波長の光を遮断する光学フィルターを装着して、3000 mJ/cm²の露光量にてパターン露光し（図13）、メチルイソブチルケトンにて現像、イソプロピルアルコールにてリンス処理を行って、第2の流路パターンを形成した（図14）。

【0120】

次いで、第1のポジ型レジスト層のパターニングを行った。上記と同一の露光装置を用い、270nm以上の波長の光を遮断する光学フィルターを装着して、10000 mJ/cm²の露光量にてパターン露光し、以下の組成の現像液にて現像した後、イソプロピルアルコールにてリンス処理を行って、第1の流路パターンを形成した（図15）。

【0121】

・現像液

ジエチレングリコールモノブチルエーテル	60 vol %
エタノールアミン	5 vol %
モルフォリン	20 vol %
イオン交換水	15 vol %

次いで、被処理基板上に以下の組成からなる感光性樹脂組成物（ネガ型感光性材料）を用いてスピンコートを行い（平板上膜厚20 μm）、100 で2分間（ホットプレート）のベークを行い、液流路構造体材料207を形成した（図16）。

【0122】

EHP E - 3158（ダイセル化学工業製、商品名）	100 重量部
1,4HFAB（セントラル硝子製、商品名）	20 重量部
SP-170（旭電化工業製、商品名）	2 重量部
A-187（日本ユニカー製、商品名）	5 重量部
メチルイソブチルケトン	100 重量部
ジグライム	100 重量部

引き続き、被処理基板上に以下の組成からなる感光性樹脂組成物を用いて、スピンコートにより1 μmの膜厚となるように塗布し、80 で3分間（ホットプレート）のベークを行い、撥インク剤層を形成した。

【0123】

EHP E - 3158（ダイセル化学工業製、商品名）	35 重量部
2,2-ビス（4-グリシジルオキシフェニル）ヘキサフロロプロパン	25 重量部
1,4-ビス（2-ヒドロキシヘキサフロロイソプロピル）ベンゼン	25 重量部
3-（2-パーフルオロヘキシル）エトキシ-1,2-エポキシプロパン	16 重量部
A-187（日本ユニカー製、商品名）	4 重量部
SP-170（旭電化工業製、商品名）	2 重量部
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	100 重量部

10

20

30

40

50

次いで、MPA-600（キヤノン製、商品名）を用い、290～400nmの波長の光を用いて、400mJ/cm²の露光量にてパターン露光した後、ホットプレートにて120℃で120秒のPEB（露光後ベーク）を行い、メチルイソブチルケトンにて現像することにより、液流路構造体材料207および撥インク剤層のパターニングを行い、インク吐出口209を形成した（図17）。なお、本実施例では10μmの吐出口パターンを形成した。

【0124】

次に、被処理基板の裏面にポリエーテルアミド樹脂組成物（日立化成製HIMAL、商品名）を用いて幅1mm、長さ10mmの開口部形状を有するエッチングマスクを作成した。次いで、80℃に保持した22重量%のTMAH水溶液中に被処理基板を浸漬して基板の異方性エッチングを行い、インク供給口210を形成した。なお、この際エッチング液から撥インク剤層を保護する目的で、保護膜（東京応化工業製OBC（商品名）：不図示）を撥インク剤層上に塗布して異方性エッチングを行った。

10

【0125】

次いで、保護膜として用いたOBC（商品名）をキシレンを用いて溶解除去した後、上記と同一の露光装置を用い、光学フィルターを装着せずに、ノズル構成部材および撥インク剤層越しに50000mJ/cm²の露光量で全面露光を行い、流路パターンを可溶化した。引き続き乳酸メチル中に超音波を付与しつつ浸漬し、流路パターンを溶解除去することにより液体吐出インクジェットヘッドを作成した（図18）。なお、エッチングマスクとして用いたポリエーテルアミド樹脂組成物は、酸素プラズマを用いたドライエッチングにより除去した。

20

【0126】

以上のように作製したインクジェットヘッドをプリンターに搭載し、吐出および記録評価を行ったところ、良好な画像記録が可能であった。

【0127】

（実施例7）

ポジ型レジストとして、以下の光崩壊型のポジ型レジストを用いた以外は、実施例6と同様にしてインクジェットヘッドを作製し、吐出および記録評価を行ったところ、良好な画像記録が可能であった。

【0128】

- ・無水メタクリル酸/メタクリル酸メチルのラジカル共重合物

（モノマー組成比10/90 - モル比）

重量平均分子量（Mw：ポリスチレン換算）= 28000

分散度（Mw/Mn）= 3.3

（実施例8）

ポジ型レジストとして、以下の光崩壊型のポジ型レジストを用いた以外は、実施例6と同様にしてインクジェットヘッドを作製し、吐出および記録評価を行ったところ、良好な画像記録が可能であった。

【0129】

- ・無水メタクリル酸/メタクリル酸メチル/メタクリル酸のラジカル共重合物

（モノマー組成比10/85/5 - モル比）

重量平均分子量（Mw：ポリスチレン換算）= 31000

分散度（Mw/Mn）= 3.5

30

40

【図面の簡単な説明】

【0130】

【図1】本発明の液体吐出ヘッドの製法の基本的工程フローを示す図である。

【図2】図1の工程の続きを示す図である。

【図3】汎用的な露光装置の光学系の模式図と2種のコールドミラーの反射スペクトルを示す図である。

【図4】カットフィルタを用いた露光装置の波長と照度との相関を示す図である。

50

【図 5】カットフィルタを用いないときの露光装置の波長と照度との相関を示す図である。

【図 6】(a) は本発明の製法による、記録速度が改善されたインクジェットヘッドのノズル構造を示す縦断面図、(b) は従来製法によるインクジェットヘッドのノズル構造を示す縦断面図である。

【図 7】(a) は本発明の製法による、改善されたノズルフィルター形状を有するインクジェットヘッドを示す縦断面図、(b) は従来形状のノズルフィルターを有するインクジェットヘッドを示す縦断面図である。

【図 8】(a) は本発明の製法による、強度を改善したインクジェットヘッドのノズル構造を示す縦断面図、(b) は(a) に示したインクジェットヘッドと比較するノズル構造を示す縦断面図である。

10

【図 9】(a) は本発明の製法による、吐出チャンバーを改善したインクジェットヘッドのノズル構造を示す縦断面図、(b) は(a) に示したインクジェットヘッドと比較するノズル構造を示す縦断面図である。

【図 10】本発明の一実施形態によるインク吐出エレメントの製法を説明するための模式的斜視図である。

【図 11】図 10 に示す製造状態の次工程を説明するための模式的斜視図である。

【図 12】図 11 に示す製造状態の次工程を説明するための模式的斜視図である。

【図 13】図 12 に示す製造状態の次工程を説明するための模式的斜視図である。

【図 14】図 13 に示す製造状態の次工程を説明するための模式的斜視図である。

20

【図 15】図 14 に示す製造状態の次工程を説明するための模式的斜視図である。

【図 16】図 15 に示す製造状態の次工程を説明するための模式的斜視図である。

【図 17】図 16 に示す製造状態の次工程を説明するための模式的斜視図である。

【図 18】図 17 に示す製造状態の次工程を説明するための模式的縦断面図である。

【図 19】図 10 から図 18 に示した製法で得たインク吐出エレメントが実装されたインクジェットヘッドユニットを示す模式的斜視図である。

【図 20】従来製法と本発明の製法のインク再充填性を比較する為に作製したインクジェットヘッドのノズル構造を示す図である。

【図 21】従来製法と本発明の製法の吐出特性を比較する為に作製したインクジェットヘッドのノズル構造を示す図である。

30

【図 22】メタクリル酸メチル、メタクリル酸及びメタクリル酸グリシジルの共重合体 P (MMA - MAA - GMA) の吸収波長領域を示す図である。

【図 23】メタクリル酸メチル、メタクリル酸及び 3 - オキシイミノ - 2 - ブタノンメタクリル酸メチルの共重合体 P (MMA - MAA - OM) の吸収波長領域を示す図である。

【図 24】メタクリル酸メチル、メタクリル酸及びメタクリロニトリルの共重合体 P (MMA - MAA - メタクリロニトリル) の吸収波長領域を示す図である。

【図 25】メタクリル酸メチル、メタクリル酸及び無水マレイン酸の共重合体 P (MMA - MAA - 無水マレイン酸) の吸収波長領域を示す図である。

【符号の説明】

【0131】

40

31 基板

32 架橋化されたポジ型レジスト層

33 ポジ型レジスト層

34 液流路構造体材料

35 インク吐出口

36 フォトマスク

37 フォトマスク

38 フォトマスク

39 液流路

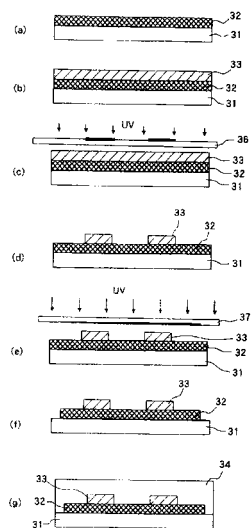
41 基板

50

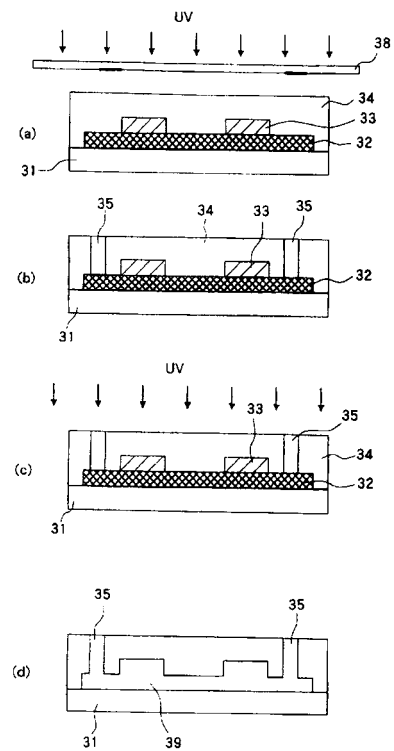
4 2	インク供給口	
4 2 a	開口部	
4 3	ヒーター	
4 4	インク吐出口	
4 4 a	インク吐出口端部	
4 5	液流路構造体材料	
4 6	液流路壁	
4 7	吐出チャンバー	
4 7 a	端部	
5 1	基板	10
5 2	インク供給口	
5 3	ヒーター	
5 4	インク吐出口	
5 5	液流路構造体材料	
5 6	液流路壁	
5 7	吐出チャンバー	
5 8	ノズルフィルター	
5 9	ノズルフィルター	
6 1	基板	
6 2	インク供給口	20
6 2 a	開口部	
6 2 b	縁部	
6 3	ヒーター	
6 4	インク吐出口	
6 5	液流路構造体材料	
6 6	液流路壁	
6 7	吐出チャンバー	
7 1	基板	
7 2	インク供給口	
7 3	ヒーター	30
7 4	インク吐出口	
7 5	液流路構造体材料	
7 6	液流路壁	
7 7	吐出チャンバー	
1 0 0	高圧水銀灯	
1 0 1	コールドミラー	
1 0 2	縄の目レンズ	
1 0 3	反射集光器	
1 0 4	水銀灯スクリーン	
1 0 5	コンデンサーレンズ	40
1 0 6	マスク	
2 0 1	基板	
2 0 2	液体吐出エネルギー発生素子	
2 0 3	架橋化されたポジ型レジスト層	
2 0 4	ポジ型レジスト層	
2 0 5	電離放射線	
2 0 6	フォトマスク	
2 0 7	液流路構造体材料	
2 0 8	電離放射線	
2 0 9	インク吐出口	50

- 2 1 0 インク供給口
- 2 1 1 液流路
- 2 1 2 インク吐出エレメント
- 2 1 3 インクタンク
- 2 1 4 T A B フィルム
- 2 1 5 電気接続用リード

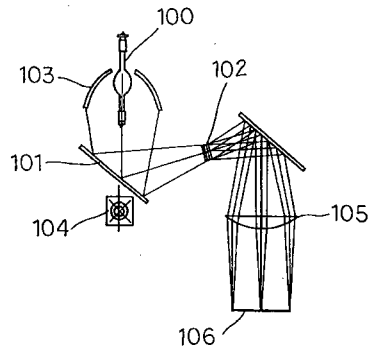
【図 1】



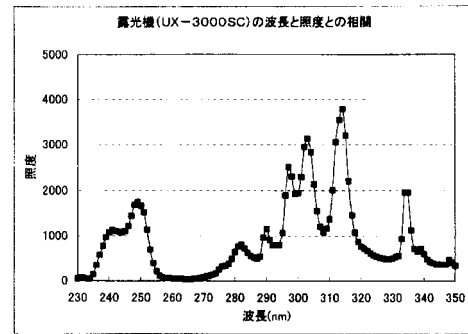
【図 2】



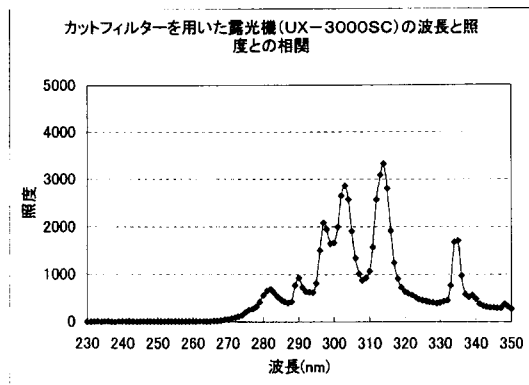
【図 3】



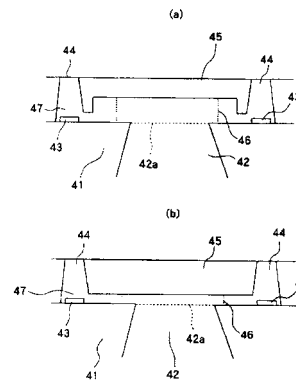
【図 5】



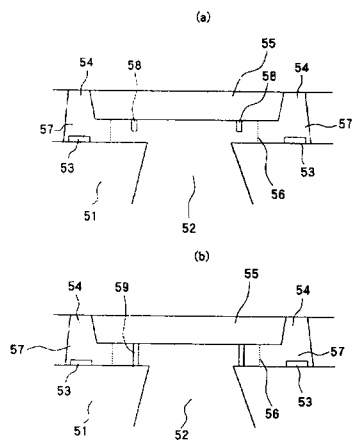
【図 4】



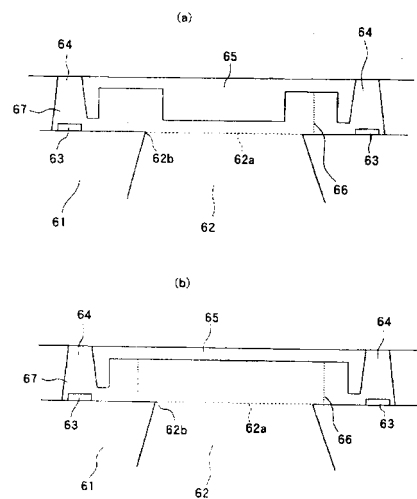
【図 6】



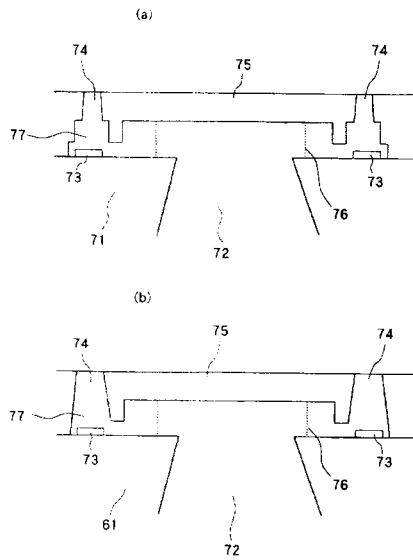
【図 7】



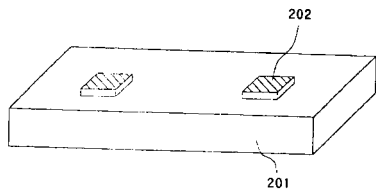
【図 8】



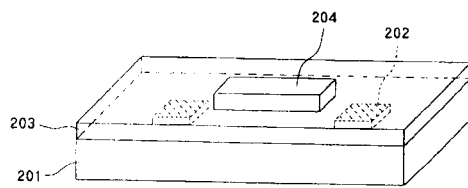
【図 9】



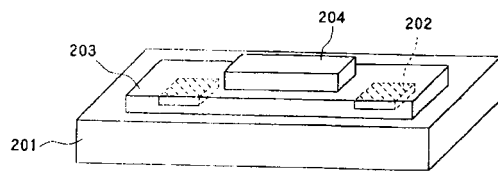
【図 10】



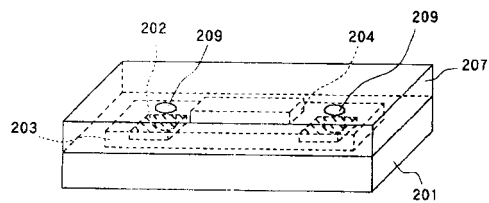
【図 14】



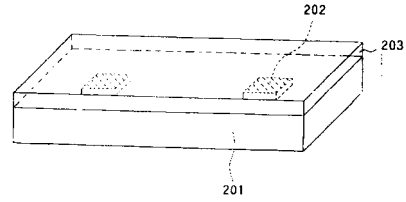
【図 15】



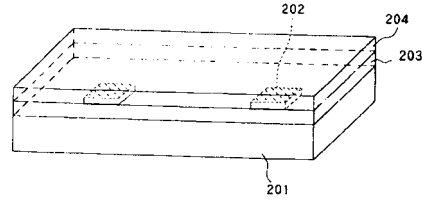
【図 16】



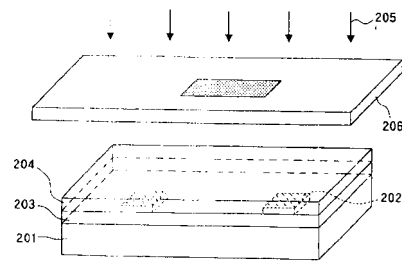
【図 11】



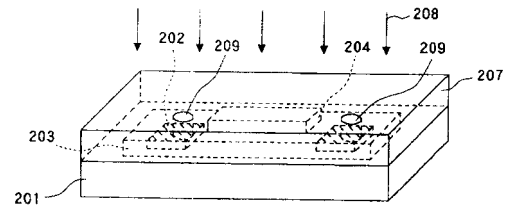
【図 12】



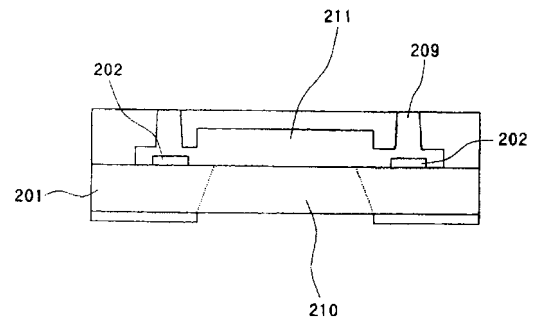
【図 13】



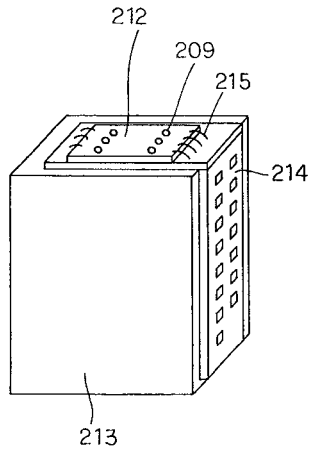
【図 17】



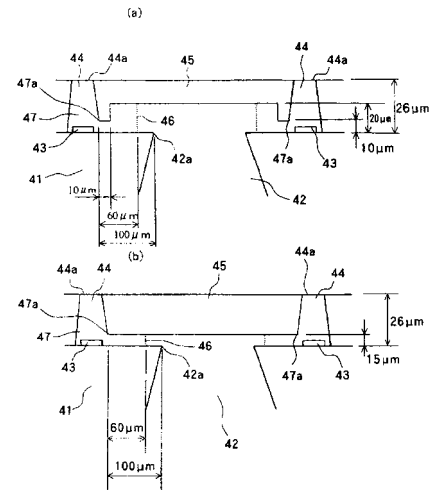
【図 18】



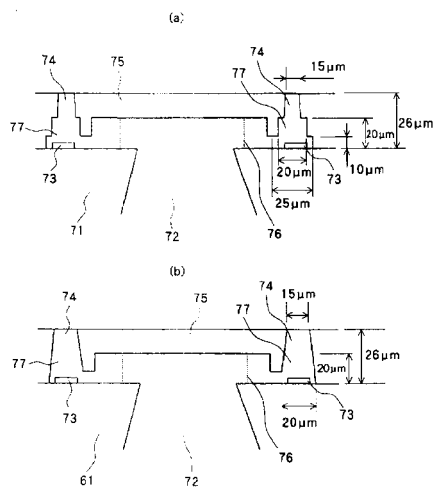
【図 19】



【図 20】

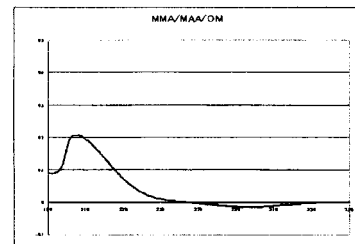


【図 21】



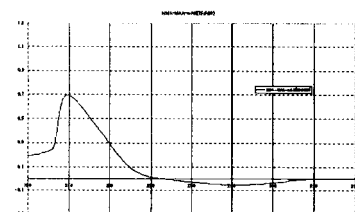
【図 23】

P(MMA-MAA-OM)の吸収スペクトル



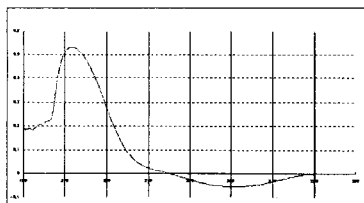
【図 24】

P(MMA-MAA-メタクリロニトリル)の吸収スペクトル



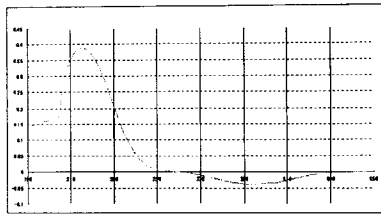
【図 22】

P(MMA-MAA-GMA)の吸収スペクトル



【図 25】

P(MMA-MAA-無水マレイン酸)の吸収スペクトル



フロントページの続き

- (72)発明者 芝 昭二
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 石倉 宏恵
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 岡野 明彦
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 檜山 亘
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 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開平05-124205(JP,A)
特開昭62-258449(JP,A)
特開平08-323985(JP,A)
特開2003-025595(JP,A)
特開平04-216952(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F	7 / 2 6
B 4 1 J	2 / 0 5
B 4 1 J	2 / 1 6
G 0 3 F	7 / 0 3 9
G 0 3 F	7 / 3 2