



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월19일
(11) 등록번호 10-1158467
(24) 등록일자 2012년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B41J 2/16 (2006.01) B41J 2/135 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7001999
(22) 출원일자(국제) 2005년06월27일
심사청구일자 2007년01월26일
(85) 번역문제출일자 2007년01월26일
(65) 공개번호 10-2007-0030298
(43) 공개일자 2007년03월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/012268
(87) 국제공개번호 WO 2006/001532
국제공개일자 2006년01월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00190480 2004년06월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020040005699 A
EP0814380 A2
전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고
(72) 발명자
오카노 아끼히코
일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내
시바 쇼오지
일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내
이시꾸라 히로에
일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
구영창, 성재동, 주성민, 장수길

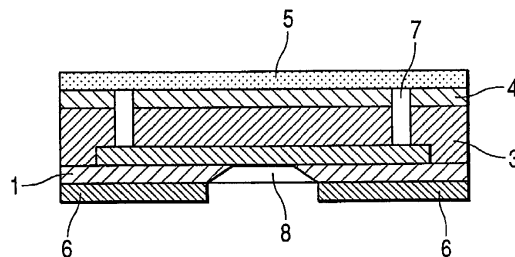
심사관 : 이병결

(54) 발명의 명칭 잉크 제트 헤드 제조 방법 그리고 이 제조 방법에 의해제조된 잉크 제트 헤드

(57) 요약

본 발명에 따른 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법은 에너지 발생 소자를 갖는 기관 상에 광분해성 포지티브형 레지스트 층을 형성하는 공정과, 광분해성 포지티브형 레지스트 층을 노광 및 현상함으로써 잉크 유로가 되는 구조를 형성하는 공정과, 이 구조를 갖는 기관에 네거티브형 레지스트 층을 코팅하는 공정과, 네거티브형 레지스트 층 내에 잉크 토출구를 형성하는 공정과, 이 구조를 제거함으로써 잉크 유로를 형성하는 공정을 포함하며, 광분해성 포지티브형 레지스트 층은 적어도 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르로부터 얻어지는 단위를 함유하고 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 얻어지는 단위를 추가로 함유하는 아크릴 공중합체 조성물을 포함한다. 아크릴 공중합체 조성물은 5 내지 30 중량%의 비율로 아크릴산 또는 메타크릴산을 함유하며, 아크릴 공중합체의 중량 평균 분자량이 50000 내지 300000의 범위 내에 있다.

대표도 - 도6



특허청구의 범위

청구항 1

잉크 액적을 토출하는 토출구, 토출구와 연통하는 잉크 유로 및 토출구로부터 잉크 액적을 토출하기 위한 에너지 발생 소자를 포함하는 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법이며, 상기 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법은,

에너지 발생 소자를 갖는 기관 상에 이원 아크릴 공중합체를 함유하는 이원 아크릴 공중합체 조성물을 포함하는 광분해성 수지층을 제공하는 공정과,

광분해성 수지층을 가열하여 상기 이원 아크릴 공중합체가 서로 교차 결합하는 공정과,

광분해성 수지층을 노광 및 현상함으로써 잉크 유로가 되는 구조를 형성하는 공정과,

잉크 유로가 되는 구조를 갖는 기관에 네거티브형 감광 수지층을 코팅하는 공정과,

네거티브형 감광 수지층 내에 잉크 토출구를 형성하는 공정과,

잉크 유로가 되는 구조를 제거함으로써 토출구와 연통하는 잉크 유로를 형성하는 공정을 포함하며,

상기 이원 아크릴 공중합체는 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르로부터 얻어지는 단위를 95 내지 70 중량%의 비율로 함유하고 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 얻어지는 단위를 5 내지 30 중량%의 비율로 함유하며, 상기 이원 아크릴 공중합체의 중량 평균 분자량이 50000 내지 300000의 범위 내에 있고,

상기 광분해성 수지층의 가열에 의해 상기 이원 아크릴 공중합체 사이에 형성되는 분자간 교차 결합에 사용되는 카르복실기의 수는 상기 이원 아크릴 공중합체 조성물의 상기 이원 아크릴 공중합체의 아크릴산 또는 메타크릴산에 포함된 카르복실기의 수의 20% 이하이고,

상기 잉크 유로가 되는 구조를 형성하는 공정에서,

(1) 6개 이상의 탄소를 갖고, 임의의 비율로 물과 혼합될 수 있는 글리콜 에테르,

(2) 합질소 염기성 유기 용매, 그리고

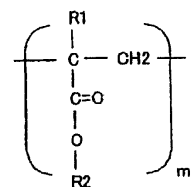
(3) 물

을 함유하는 용액이 현상 용액으로서 사용되는 잉크 제트 헤드의 제조 방법.

청구항 2

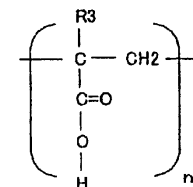
제1항에 있어서, 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르는 일반식 (1)에 의해 표현되며, 아크릴산 또는 메타크릴산은 일반식 (2)에 의해 표현되는 잉크 제트 헤드의 제조 방법.

일반식 (1)



(여기에서 R1은 수소 그리고 탄소가 1개 내지 3개의 범위 내에 있는 알킬기이며, R2는 탄소가 1개 내지 3개의 범위 내에 있는 알킬기이며, m은 양의 정수이다.)

일반식 (2)



(여기에서 R3은 수소 그리고 탄소가 1개 내지 3개의 범위 내에 있는 알킬기이며, n은 양의 정수이다.)

청구항 3

제1항에 있어서, 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르는 메타크릴레이트 에스테르를 포함하는 잉크 제트 헤드의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 아크릴산 또는 메타크릴산은 메타크릴산인 잉크 제트 헤드의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르는 메타크릴레이트 에스테르를 포함하며, 아크릴산 또는 메타크릴산은 메타크릴산인 잉크 제트 헤드의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 글리콜 에테르는 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 중 적어도 1개의 종류인 잉크 제트 헤드의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 함질소 염기성 유기 용매는 에탄올아민 및 모르폴린 중 적어도 1개의 종류인 잉크 제트 헤드의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 네거티브형 레지스트 층을 코팅하는 공정에서 코팅 수지용으로 사용되는 용매가 메틸 이소부틸 케톤, 크실렌 또는 메틸 이소부틸 케톤 및 크실렌을 주로 함유하는 잉크 제트 헤드의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 아크릴 공중합체 조성물은 5 내지 15 중량%의 비율로 아크릴산 또는 메타크릴산 단위를 함유하는 잉크 제트 헤드의 제조 방법.

청구항 12

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법 그리고 잉크 제트 헤드에 관한 것이다.

배경기술

잉크 제트 헤드는 기록이 잉크 등의 기록 용액을 토출함으로써 수행되는 잉크 제트 기록 방법(잉크 토출 기록 방법)에 적용된다. 잉크 제트 헤드는 일반적으로 잉크 유로(ink flow path), 잉크 유로의 일부 내에 제공되는 액체 토출 에너지 발생 부분 그리고 액체 토출 에너지 발생 부분의 에너지에 의해 잉크 유로 내의 잉크를 토출하는 미세한 잉크 토출구["오리피스(orifice)"로서 또한 호칭됨]를 포함한다. 잉크 제트 헤드를 제조하는 종래 기술의 방법을 참조하면, 예컨대, 일본 특허 공개 제H06-045242호는 잉크 유로의 몰드(mold)가 기관상으로 패터닝되며 액체 토출 에너지 발생 소자가 감광 재료에 의해 형성되며 몰드 패턴이 코팅되도록 코팅

수지 층이 기판 상으로 도포되며 잉크 유로의 몰드와 연통되는 잉크 토출구가 코팅된 수지 층 내에 형성되며 그 다음에 몰드를 위해 사용된 감광 재료가 제거되는 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법[주입 성형 방법(cast molding method)으로서 또한 호칭됨]을 개시하고 있다. 용이한 제거의 관점으로부터, 포지티브형 레지스트(positive type resist)가 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법에서 감광 재료로서 사용된다. 나아가, 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법에 따르면, 반도체 사진 공정(semiconductor lithography)의 기술이 적용되기 때문에, 미세한 가공이 잉크 유로, 잉크 토출구 등의 형성에 대해 극히 높은 정확도로써 실현될 수 있다.

[0003] 그러나, 네거티브형 레지스트(negative type resist)가 포지티브형 레지스트에 의해 형성된 잉크 유로 패턴 상으로 도포되므로, 종종 잉크 유로 패턴이 네거티브형 레지스트의 도포 동안에 용해 및 변형되는 문제점이 발생된다.

[0004] 종래 기술의 잉크 유로 패턴에서의 문제점을 피하기 위해, 예컨대, 일본 특허 출원 공개 제H08-323985호는 분자들 사이의 교차 결합이 가능한 구조 단위(intermolecular crosslinkable structural unit)를 포함하는 이온화 방사선 분해형 감광 수지 조성물(ionizing radiation decomposition type photosensitive resin composition)으로써 분자들 사이의 교차 결합을 수행함으로써 용매-저항성(solvent-resistance property)이 개선된 후 네거티브형 레지스트가 도포되는 방법을 개시하고 있다. 이것은 1시간 동안 180℃에서 메틸 메타크릴레이트/메타크릴산의 8/2 공중합체(중량 분자량은 180000임)를 함유하는 감광 수지를 베이킹(baking)함으로써 분자들 사이의 교차 결합을 수행하는 방법이다.

[0005] 나아가, 일본 특허 출원 공개 제2004-042396호에서, 발명자들은 더욱 바람직한 아크릴 수지로서의 주요 성분으로서 메타크릴레이트 에스테르를 함유하고 2 내지 30 중량%의 비율로 열적 교차 결합 인자(thermal crosslinking factor)로서 메타크릴산을 함유하며 그 분자량이 5000 내지 50000의 범위 내에 있는 아크릴 공중합체가 잉크 유로를 형성하는 포지티브형 레지스트에 대해 아크릴 공중합체의 열적 교차 결합을 수행함으로써 사용될 것을 제안한다.

[0006] 이들 방법에 따르면, 잉크 유로 패턴의 변형은 방지될 수 있지만, 다음의 문제점이 여전히 존재한다:

[0007] (1) 분자들 사이의 교차 결합으로 인해, 대량의 에너지가 포지티브형 레지스트의 광분해 반응(photodegradation reaction)을 위해 요구되며, 감도(sensitivity)가 감소하는 경향이 있다. 추가로, 광분해 반응의 진행이 불충분하기 때문에, 특히 포지티브형 레지스트가 후막에서 사용될 때, 종종 분리도(resolution)의 감소가 발생된다.

[0008] (2) 포지티브형 레지스트가 후막에서 사용될 때, 종종 크랙이 분자들 사이의 교차 결합과 관련되는 경화 수축 응력(curing shrinkage stress)에 의해 발생된다. 나아가, 종종 크랙은 네거티브형 레지스트의 현상 또는 도포에서 발생된다.

[0009] (3) 충분한 용매-저항성을 부여하기 위해, 열 처리가 장시간 동안 고온에서 요구된다.

[0010] 그러므로, 잉크 유로의 폭 또는 높이가 제한되며, 이것은 잉크 유로 설계의 장애 그리고 또한 생산 주기(production tact)의 감소를 초래한다.

발명의 상세한 설명

[0011] 전술된 것에 비추어, 본 발명은 고밀도 잉크 제트 헤드가 높은 처리량으로 제조될 때 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법으로서 특히 효과적인 신규 수단을 제공한다. 특히 아크릴 수지가 유로를 형성하는 포지티브형 레지스트로서 사용될 때, 본 발명은 크랙의 발생이 특정한 현상 용액을 사용함으로써 방지되며 분자들 사이의 교차 결합의 진행이 가능하면 크게 억제되며 아크릴 수지 또는 메타크릴 수지의 극성이 수지 내에서의 아크릴 산 또는 메타크릴산 성분의 비율을 변화시킴으로써 제어되며 그에 의해 현상 용액에 대한 감도를 개선시킨다는 관점에 초점을 맞춘다. 본 발명은 또한 포지티브형 레지스트에 의해 형성된 잉크 유로 패턴의 용해 및 변형이 네거티브형 레지스트의 도포 용매로서 특정한 유기 용매를 사용함으로써 방지되며 크랙의 발생이 잉크 유로에 네거티브형 레지스트를 코팅하기 위해 억제될 수 있다는 관점에 초점을 맞춘다.

[0012] 전술된 목적을 달성하는 세부 수단이 후술될 것이다. 잉크 액적을 토출하는 토출구, 토출구와 연통되는 잉크 유로 그리고 토출구로부터 잉크 액적을 토출하는 에너지 발생 소자를 포함하는 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법은, 에너지 발생 소자를 갖는 기판 상에 광분해성 포지티브형 레지스트 층을 형성하는 공정과; 광분해성 포지티브형 레지스트 층을 노광 및 현상함으로써 잉크 유로가 되는 구조를 형성하는 공정과; 잉크 유로가 되는 구조를 갖는 기판에 네거티브형 레지스트 층을 코팅하는 공정과; 네거티브형 레지스트 층 내에 잉크 토출구를

형성하는 공정과; 잉크 유로가 되는 구조를 제거함으로써 토출구와 연통되는 잉크 유로를 형성하는 공정을 포함하며, 광분해성 포지티브형 레지스트 층은 주요 함량물로서 적어도 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르로부터 얻어지는 단위를 함유하고 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 얻어지는 단위를 추가로 함유하는 아크릴 공중합체 조성물을 포함하며, 아크릴 공중합체 조성물은 5 내지 30 중량%의 비율로 그리고 더 바람직하게는 5 내지 15 중량%의 비율로 아크릴산 또는 메타크릴산을 함유하며, 아크릴 공중합체의 중량 평균 분자량이 50000 내지 300000의 범위 내에 있는 것을 특징으로 한다.

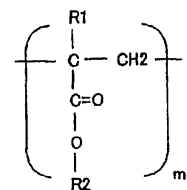
[0013] 본 발명에 따른 잉크 제트 헤드는 잉크 제트 헤드에 이 제조 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0014] 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법에 따르면, 감도의 증가, 잉크 유로의 저온 형성에 의한 높은 처리량 등에 의한 수율 개선 및 크랙 억제가 실현되는 고밀도-잉크 제트-헤드를 제조하는 방법이 제공될 수 있다.

실시예

[0022] 본 발명에서 사용되는 광분해성 포지티브형 레지스트는 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르로서 얻어지는 단위가 주요 성분으로서 적어도 함유되며 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 얻어지는 단위가 추가로 함유되는 아크릴 공중합체 조성물이다. 일반식 (1)에 의해 표현된 단위가 바람직한 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르 단위로서 예시될 수 있으며, 일반식 (2)에 의해 표현된 단위가 아크릴산 또는 메타크릴산으로서 예시될 수 있다.

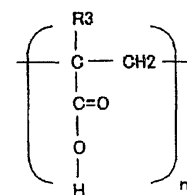
[0023] 일반식 (1)



[0024]

(여기에서 R1은 수소 그리고 탄소가 1개 내지 3개의 범위 내에 있는 알킬기이며, R2는 탄소가 1개 내지 3개의 범위 내에 있는 알킬기이며, m은 양의 정수이다.)

[0026] 일반식 (2)



[0027]

(여기에서 R3은 수소 그리고 탄소가 1개 내지 3개의 범위 내에 있는 알킬기이며, n은 양의 정수이다.)

[0028]

적어도, 일반식 (1)의 단위가 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르로부터 얻어진 단위로서 예시될 수 있으며, 일반식 (2)의 단위가 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 얻어진 단위로서 예시될 수 있다.

[0029]

이제 도면을 참조하여, 본 발명이 각각의 공정에서 상세하게 기술될 것이다. 도1 내지 도7은 본 발명의 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법을 개략적으로 도시하고 있다.

[0030]

공정 1: 포지티브형 레지스트 층 형성

[0031]

본 발명에서, 우선, 광분해성 포지티브형 레지스트 층(2)이 에너지 발생 소자를 갖는 기판 상에 형성된다(도 1). 기판(1)은 잉크를 토출하는 에너지 발생 소자(도시되지 않음)를 포함한다. 유리, 세라믹, 금속 등의 재료로 제조된 기판이 본 발명에서 사용되는 기판(1)으로서 사용된다. 전열 발생 소자(electrothermal generating element) 또는 압전 소자(piezoelectric element)가 에너지 발생 소자로서 사용된다. 그러나, 에너지 발생 소자는 이러한 소자들에 제한되지 않는다. 전열 발생 소자가 에너지 발생 소자로서 사용될 때, 보호 피막(도시되지 않음)이 버블링(bubbling) 동안의 충격 완화 또는 잉크로부터 손상 감소 등의 목적을 위해 형성되는 것이 가능하다.

[0032]

광분해성 포지티브형 레지스트는 포지티브형 레지스트 층(2)을 형성하기 위해 기판(1)의 표면 상으로 도포된

[0033]

다. 도포 방법의 예는 스핀 코팅 방법(spin coating method), 직접 코팅 방법(direct coating method) 및 적층물 전사 방법(laminate transferring method)을 포함한다. 그러나, 도포 방법은 전술된 예에 제한되지 않는다. 290 nm의 근처에서 감광 파장 범위를 갖는 폴리메틸 이소프로페닐 케톤(PMIPK) 또는 폴리비닐 케톤 등의 레지스트 그리고 250 nm의 근처에서 감광 파장 범위를 갖는 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA) 등의 메타크릴레이트 에스테르 단위를 함유하는 고분자 화합물로 제조되는 레지스트가 일반적으로 광분해성 포지티브형 레지스트로서 사용된다. 이들 레지스트에서, 광조사(photoirradiation)에 의한 분자량의 감소가 이용되며, 분자량이 감소되는 일부분만을 현상 용액 내로 용해시키기 위해 기본 수지가 용해되지 않는 현상 용액이 사용되며, 그에 의해 포지티브형 화상이 형성된다. 본 발명에서 사용되는 아크릴 공중합체는 또한 광조사에 의한 분자량의 감소의 진행을 이용함으로써 포지티브형 화상을 형성하며, 종래 기술의 문제점은 아크릴 공중합체의 수지 극성에 관심을 집중함으로써 해결된다.

[0034] 현상 동안에 크랙의 발생을 방지하기 위해, 본 발명은 상세하게 후술될 기본 성분을 함유하는 현상 용액을 사용하는 것을 특징으로 한다. 그러나, 후술될 기본 성분을 함유하는 현상 용액이 사용될 때, 전술된 바와 같이 바람직하지 않은데, 이것은 감도 및 분리도의 감소가 분자 사이에서-교차 결합된 아크릴 공중합체 내에서 일어나기 때문이다. 그러므로, 본 발명에서 사용되는 아크릴 공중합체는 분자들 사이의 교차 결합이 분자량 및 조성을 최적화하기 위해 가능하면 크게 억제되도록 크랙이 현상 동안에 거의 발생되지 않는 고감도 레지스트가 형성되는 것을 특징으로 한다.

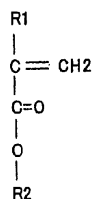
[0035] 나아가, 본 발명에서 사용되는 아크릴 공중합체에서, 극성은 구조 내에 포함된 아크릴산 또는 메타크릴산 성분의 함량에 의해 크게 변화된다. 즉, 아크릴 공중합체의 극성은 "공중합체 내에 포함된 아크릴산 또는 메타크릴산 성분의 비율" 그리고 "열 처리[프리-베이킹(pre-baking)]에 의한 분자들 사이의 교차 결합의 정도"에 크게 의존한다. 구조 내에 아크릴산 또는 메타크릴산을 함유하는 아크릴 공중합체에서, 카르복실산의 탈수 및 응결(dehydration and condensation)이 고온에서의 처리에 의해 분자들 사이의 교차 결합을 발생시키기 위해 진행되며, 그 결과 아크릴산 또는 메타크릴산을 함유하는 아크릴 공중합체는 용매-저항성을 개선시키는 데 있어서 효과적이다. 그러나, 극성은 또한 후술될 포지티브형 레지스트에 코팅되는 네거티브형 레지스트에 대한 용해도(solubility)에 크게 영향을 주기 때문에, 극성은 분자들 사이의 교차 결합에 의해 감소된다. 결과적으로, 종종 용매-저항성은 감소된다.

[0036] 이들 관점에 비추어, 본 발명에서, 아크릴 공중합체는 극성[아크릴산 또는 메타크릴산 성분의 양]을 조정하기 위해 "아크릴산 또는 메타크릴산의 비율" 그리고 "열 처리에 의한 분자들 사이의 교차 결합의 정도"를 제어함으로써 최적의 상태에서 포지티브형 레지스트로서 사용된다.

[0037] 진지한 연구의 결과로서, 본 발명자들은 일반식 (1)에 의해 표현된 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르가 주요 성분으로 함유되며 일반식 (2)에 의해 표현된 5 내지 30 중량%의 아크릴산 또는 메타크릴산이 함유되며 중량 평균 분자량(폴리스티렌의 변환체)이 50000 내지 300000의 범위 내에 있는 아크릴 공중합체가 특히 바람직하게 사용된다는 것을 밝혀냈다.

[0038] 예컨대, 본 발명에서 사용되는 아크릴 에스테르 또는 메타크릴 에스테르는 다음의 식 (3) 및 식 (4)에 기재된 단량체를 사용하여 라디칼 공중합으로부터 형성될 수 있다.

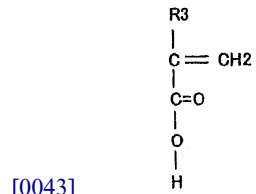
[0039] 식 (3)



[0040]

[0041] (여기에서 R1은 수소 그리고 탄소가 1개 내지 3개의 범위 내에 있는 알킬기이며, R2는 탄소가 1개 내지 3개의 범위 내에 있는 알킬기이다.)

[0042] 식 (4)



[0043]

[0044] (여기에서 R3은 수소 그리고 탄소가 1개 내지 3개의 범위 내에 있는 알킬기이다.)

[0045] "크랙-저항성(crack-resistance property)", "현상 용액 내로의 용해도(감도)" 그리고 "코팅 레지스트-저항성(분리도)"이 잉크 제트 헤드로서 사용되는 잉크 유로를 형성하는 포지티브형 레지스트의 중요한 인자로서 예시될 수 있으며, 각각의 특성에서 효과적인 조건이 바람직해진다. 후술될 현상 용액의 종류, 분자들 사이의 교차 결합의 정도 그리고 후술될 네거티브형 레지스트의 도포 용매는 본 발명에 따른 아크릴 공중합체의 "크랙-저항성"에 크게 영향을 준다. 구체적으로, 후술될 염기성 극성 현상 용액의 사용은 크랙을 감소시키는 데 있어서 큰 효과를 갖는다. 그러므로, 크랙은 메틸 이소부틸 케톤 및 크실렌 등의 비극성 현상 용액에 비해 본 발명의 포지티브형 레지스트를 현상하는 동안에 거의 발생되지 않는다. 분자들 사이의 교차 결합이 진행됨에 따라, 응력이 경화 수축에 의해 공중합체 내에서 발생된다. 그러므로, 교차 결합이 어떤 정도까지 진행되는 공중합체에서, 종종 크랙은 사후-프리베이킹 냉각(post-prebaking cooling)과 관련된 수축에 의해 또는 현상 동안의 급속한 팽창에 의해 발생된다. 마찬가지로, 이러한 현상은 후술될 포지티브형 레지스트에 코팅되는 네거티브형 레지스트의 도포 용매에 의해 일어나기 쉬우며, 크랙이 발생되지 않는 용매가 네거티브형 레지스트의 도포 용매로서 선택될 것이 필요하다.

[0046] 본 발명에 따른 아크릴 공중합체에서, 포지티브형 레지스트 및 현상 용액의 극성들 사이의 관계가 "현상 용액 내로의 용해도(감도)"에 크게 영향을 준다. 구체적으로, 극성 현상 용액이 높은 극성을 갖는 포지티브형 레지스트에 대해 사용될 때, 용해도는 개선된다. 그러나, 아크릴산 또는 메타크릴산 성분의 비율이 과도하게 높을 때, 극성은 수지로서 과도하게 증가되기 때문에, 피막의 감소가 현상 동안에 비노광 부분에서 현저해지며, 점도가 중합 동안에 증가되며, 이것은 합성이 거의 수행되지 않게 한다. 그러므로, 과도하게 높은 비율의 아크릴산 또는 메타크릴산 성분을 갖는 극성 현상 용액은 포지티브형 레지스트에 적절하지 않다. 후술될 염기성 극성 현상 용액이 본 발명에서 사용될 때, 아크릴산 또는 메타크릴산 성분의 비율은 5% 내지 30%의 범위 내에 있으며, 염기성 극성 현상 용액은 바람직하게는 분자들 사이의 교차 결합의 진행이 가능하면 크게 억제되는 조건에서 사용된다. 용해도는 분자량이 작을 때 비노광 부분에서 증가되며, 감도는 분자량이 클 때 저해된다. 그러므로, 포지티브형 레지스트는 분자량이 50000 내지 300000의 범위 내에 있을 때 사용되는 것이 바람직하다. 나아가, 분자들 사이의 교차 결합이 억제될 때, 열 처리가 장시간 동안 고온에서 요구되지 않으며, 그 결과 주기가 바람직하게 개선된다.

[0047] 비극성 현상 용액의 사용에 대해, 포지티브형 레지스트의 낮은 극성 또는 분자들 사이의 교차 결합의 진행의 조건인 5% 미만의 비율의 아크릴산 또는 메타크릴산은 용해도를 개선시킨다. 그러나, 후술될 코팅 레지스트-저항성 및 크랙-저항성은 서로 양립할 수 없기 때문에, 잉크 유로에 대한 포지티브형 레지스트에 적절하지 않다.

[0048] 포지티브형 레지스트의 극성과 네거티브형 레지스트의 도포 용매의 극성 사이의 관계는 본 발명에 따른 아크릴 공중합체의 "코팅 레지스트-저항성(분리도)"에 크게 영향을 준다. 구체적으로, 포지티브형 레지스트의 용해 및 변형은 높은 극성을 갖는 포지티브형 레지스트에 낮은 극성을 갖는 네거티브형 레지스트를 코팅함으로써 목표 분리도를 갖는 잉크 유로를 형성하기 위해 억제될 수 있다. 포지티브형 레지스트를 용해 및 변형시키기 위해, 50000 이상의 분자량을 갖는 포지티브형 레지스트를 사용하는 것이 바람직하다. 코팅에 적절한 네거티브형 레지스트가 상세하게 후술될 것이다.

[0049] 공정 2: 잉크 유로 패턴 형성

[0050] 포지티브형 레지스트 층(2)이 형성된 후, 포지티브형 레지스트 층(2)의 소정의 영역이 노광 공정 및 현상 공정을 포함하는 사진 공정을 통해 제거되며, 잉크 유로 패턴이 형성된다(도2). 우선, 포지티브형 레지스트 층(2)에는 잉크 유로 패턴이 그려져 있는 석영 마스크를 통해 이온화 방사선이 조사된다. 이러한 시점에서, 본 발명에서 사용되는 광분해성 포지티브형 레지스트의 감광 파장 범위로 되어 있는 250 nm의 근처에서의 파장 범위를 포함하는 이온화 방사선이 이온화 방사선으로서 사용된다. 그러므로, 포지티브형 레지스트

층(2)에서, 이온화 방사선이 조사되는 영역 내에서 주 사슬 분해 반응(chain degradation reaction)이 발생되며, 현상 용액에 대한 영역의 용해도가 선택적으로 개선된다. 따라서, 잉크 유로가 되는 구조가 포지티브형 레지스트 층(2)을 현상함으로써 형성될 수 있다.

[0051] 현상 용액에 대해, 용해도가 개선되는 노광 부분을 용해시키지 않고 또한 비노광 부분을 용해시키지 않기만 하면 임의의 용매가 적용 가능하다. 그러나, 본 발명에서, 크랙이 현상 동안에 방지된다. 나아가, 전술된 바와 같이, 본 발명은 높은 감도 및 높은 분리도를 성취하기 위해 분자량의 크기 그리고 또한 수지의 극성에 대해 관심을 집중한다. 그러므로, 염기성 현상 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 진지한 연구의 결과로서, 본 발명자들은 (1) 6개 이상의 탄소를 갖고, 임의의 비율로 물과 혼합될 수 있는 글리콜 에테르, (2) 합질소 염기성 유기 용매, 그리고 (3) 물을 함유하는 현상 용액이 바람직하게 사용된다는 것을 밝혀냈다. 예컨대, 일본 특허 공개 제H03-010089호는 X-선 사진 공정에서 레지스트로서 사용되는 PMMA 현상 용액을 개시하고 있으며, 일본 특허 공개 제H03-010089호에 개시된 조성을 갖는 현상 용액이 또한 본 발명에서 바람직하게 사용되는 것이 가능하다. 각각의 조성은 임의적으로 선택될 수 있다. 특히, (1)이 50% 내지 70%의 범위 내에 있으며 (2)가 20% 내지 30%의 범위 내에 있으며 (3)이 잔량인 현상 용액을 사용하는 것이 바람직하다.

[0052] 공정 3: 네거티브형 레지스트 층 형성

[0053] 그 다음에, 잉크 유로 패턴을 형성하는 포지티브형 레지스트에는 잉크 유로 벽을 형성하는 네거티브형 레지스트 층(3)이 코팅된다(도3). 양이온 중합(cationic polymerization) 및 라디칼 중합(radical polymerization) 등의 반응이 이용되는 재료가 네거티브형 레지스트로서 사용될 수 있다. 그러나, 네거티브형 레지스트는 전술된 재료에 제한되지 않는다. 양이온 중합 반응이 이용되는 네거티브형 레지스트를 예시하면, 중합 또는 교차 결합은 네거티브형 레지스트 내에 포함되고 네거티브형 레지스트 내에 포함되는 광-양이온 중합 개시제로부터 발생하는 양이온에 의해 양이온 중합을 수행할 수 있는 단량체 또는 중합체 분자들 사이에서 진행된다. 방향족 아이오도늄 염, 방향족 설포늄 염 등이 광-양이온 중합 개시제로서 예시될 수 있다. 구체적으로, 아사히 텐카 컴퍼니, 리미티드로부터 이용 가능한 SP-170 및 SP-150(제품명)이 예시될 수 있다.

[0054] 에폭시기, 비닐 에테르기 또는 옥세탄기를 갖는 단량체 또는 중합체가 양이온 중합이 수행될 수 있는 단량체 또는 중합체에 적절하다. 그러나, 단량체 또는 중합체는 에폭시기, 비닐 에테르기 또는 옥세탄기를 갖는 단량체 또는 중합체에 제한되지 않는다. 비스페놀 A형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 아론 옥세탄 OXT-211(도아고세이 컴퍼니, 리미티드의 제품명) 및 셀록사이드 2021(다이셀 케미컬 인더스트리즈, 리미티드의 제품명) 등의 고리 지방족(Cycloaliphatic) 에폭시 수지 그리고 AOE(다이셀 케미컬 인더스트리즈, 리미티드의 제품명) 등의 곤은-사슬 알킬기를 갖는 모노에폭사이드가 예로서 예시될 수 있다. 나아가, 일본 특허 제 3,143,308호에 기재된 다관능기(polyfunctional) 에폭시 수지 예컨대 EHPE-3150(다이셀 케미컬 인더스트리즈, 리미티드의 제품명) 등이 극히 높은 양이온 중합 성질을 나타내고, 경화에 의해 높은 교차 결합 밀도를 나타낸다. 그러므로, 우수한 강도를 갖는 경화 재료가 얻어지므로, EHPE-3150 등이 특히 바람직하다.

[0055] 본 발명에서, 네거티브형 레지스트는 포지티브형 레지스트에 의해 형성된 유로 패턴에 네거티브형 레지스트가 코팅된 상태에서 사용된다. 그러므로, 포지티브형 레지스트를 용해 및 변형시키지 않는 도포 용매를 선택할 것이 필요하다. 진지한 연구의 결과로서, 본 발명자들은 포지티브형 레지스트와 반대 극성을 갖는 메틸 이소부틸 케톤 또는 크실렌이 네거티브형 레지스트에서 사용되는 도포 용매로서 사용되는 것이 바람직하다는 것을 밝혀냈다.

[0056] 도포 피막을 형성하는 데 있어서 피막 평탄도 등의 도포 성질을 개선시키기 위해, 글리콜 화합물이 네거티브형 레지스트 내에 포함되는 것이 또한 바람직하다. 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 및 트리에틸렌 글리콜 메틸 에테르 등의 화합물이 예로서 예시될 수 있다. 그러나, 글리콜 화합물은 전술된 화합물에 제한되지 않는다.

[0057] 네거티브형 레지스트 층(3)이 스핀 코팅 방법 및 직접 코팅 방법 등의 방법에 의해 잉크 유로가 되는 구조 상으로 네거티브형 레지스트를 도포함으로써 형성된다.

[0058] 그 다음에, 잉크-반발 층(4)이 필요에 따라 네거티브형 레지스트 층(3) 상에 형성된다. 이러한 경우에, 네거티브형 레지스트와 같이, 잉크-반발 층(4)은 분자들 사이의 교차 결합이 수행될 수 있는 감광성을 갖는 것이 바람직하다. 잉크-반발 층(4) 및 네거티브형 레지스트는 서로와 구획화되지 않을 것이 또한 필요하다. 잉크-반발 층(4)은 스핀 코팅 방법, 직접 코팅 방법 및 적층물 전사 방법 등의 방법에 의해 형성될 수 있다.

[0059] 공정 4: 잉크 토출구 형성

- [0060] 그 다음에, 잉크 토출구가 네거티브형 레지스트 층 내의 소정의 부분 내에 형성된다(도4). 공정 4에서, 잉크 토출구가 되는 부분은 광으로부터 차단되며, 다른 부분에는 광이 조사되며, 이것은 네거티브형 레지스트가 경화되게 한다. 이러한 시점에서, 잉크-반발 층(4)의 수지가 또한 동시에 경화되며, 그 다음에 현상이 잉크 토출구(7)에 수행된다. 네거티브형 레지스트 층(3) 및 잉크-반발 층(4)에 대한 현상 용액으로서, 노광 부분이 용해되지 않으며 비노광 부분이 완전히 제거될 수 있으며 비노광 부분의 아래에 배열된 광분해성 포지티브형 레지스트가 용해되지 않는 현상 용액이 최적이다. 메틸 이소부틸 케톤, 크실렌 또는 메틸 이소부틸 케톤/크실렌의 혼합 용매가 사용될 수 있다. 복수개의 헤드가 일반적으로 1개의 기관 상에 배열되고 절단 공정을 통해 잉크 제트 헤드로서 사용되기 때문에, 잉크 유로 패턴을 형성하는 포지티브형 레지스트는 절단 동안의 먼지 대책으로서 절단 공정 후 용해 및 제거된다. 이것은 광분해성 포지티브형 레지스트가 용해되지 않는 것이 중요하기 때문이다.
- [0061] 공정 5: 잉크 공급 포트 및 잉크 유로 형성
- [0062] 그 다음에, 기관(1)을 관통하는 잉크 공급 포트(8)가 형성된다(도5 및 도6). 이방성 식각 또는 건식각이 대개 잉크 공급 포트(8)를 형성하는 방법으로서 사용되지만, 이 방법은 이방성 식각 또는 건식각에 제한되지 않는다. 특정한 결정 배향을 갖는 Si 기관이 사용되는 이방성 식각 방법이 예로서 설명될 것이다. 우선, 식각 마스크(6)(예컨대, 히파찌 케미컬 컴퍼니, 리미티드에 의해 제조되는 히말)가 잉크 공급 포트의 크기를 갖는 슬릿 부분만이 남겨진 상태에서 기관(1)의 후방측 내에 형성된다(도5). 그 다음에, 식각 마스크(6)가 식각 용액 내로 따뜻한 상태로 담가진다. 식각 용액은 포타슘 수산화물, 소듐 수산화물, 테트라메틸 암모늄 수산화물 등의 수용액을 포함하는 알칼리 식각 용액으로 되어 있다. 그러므로, 기관 내의 슬릿 부분으로부터 노출된 부분만이 이방성으로써 용해될 수 있으며, 잉크 공급 포트(8)가 형성될 수 있다(도6 참조). 그 다음에, 식각 마스크(6)가 필요에 따라 제거된다. 이러한 시점에서, 식각 용액으로부터 기관의 표면 상의 네거티브형 레지스트 층(3) 및 잉크-반발 층(4)을 보호하기 위해, 식각 용액-저항성을 갖는 수지(예컨대, 도교 오오까 고교 컴퍼니, 리미티드에 의해 제조되는 OBC)가 보호 층(5)으로서 기관 표면 상에 형성되는 것이 또한 가능하다.
- [0063] 그 다음에, 잉크 유로 패턴을 형성하는 포지티브형 레지스트가 잉크 토출구와 연통되는 잉크 유로를 형성하기 위해 제거된다(도7 참조). 이러한 공정에서, 잉크 유로 패턴을 형성하는 포지티브형 레지스트에는 포지티브형 레지스트의 분해 반응을 발생시키기 위해 이온화 방사선이 조사되며, 이것은 제거 용액에 대한 용해도를 개선시킨다. 포지티브형 레지스트 층(2)의 패터닝을 위한 것과 동일한 이온화 방사선이 사용될 수 있다. 그러나, 공정의 목적은 잉크 유로가 되는 구조를 제거함으로써 잉크 유로를 형성하는 것이기 때문에, 이온화 방사선의 조사가 마스크 없이 표면의 위에서 수행될 수 있다. 그 다음에, 잉크 유로 패턴을 형성하는 포지티브형 레지스트가 포지티브형 레지스트 층(2)의 패터닝을 위한 것과 동일한 현상 용액으로써 완전히 제거되는 것이 가능하다. 그러나, 이러한 공정에서, 포지티브형 레지스트는 패터닝 성질을 고려하지 않고 용해될 수 있으며, 네거티브형 레지스트 층 및 잉크-반발 층에 영향을 주지 않는 용매가 사용될 수 있다. 잉크 제트 헤드가 절단된 공정에서 제조될 수 있다.
- [0064] 본 발명에서 설명된 아크릴 공중합체를 사용하여 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법에서, 재료가 토출구 형성 영역 내에서 사용되기만 하면 임의의 잉크 제트 헤드 제조 방법이 모드와 관계 없이 본 발명 내에 포함된다.
- [0065] 본 발명이 예에 의해 더욱 상세하게 후술될 것이다.
- [0066] (예 1)
- [0067] 예 1에서, 잉크 제트 헤드는 도1 내지 도7에 도시된 잉크 제트 헤드를 제조하는 방법에 의해 제조된다. 우선, 잉크를 토출하는 에너지 발생 소자가 형성되고 구동기 및 논리 회로가 형성되는 실리콘 기관(1)이 준비된다. 그 다음에, 광분해성 포지티브형 레지스트를 포함하는 포지티브형 레지스트 층(2)이 기관(1) 상에 형성된다(도1). 광분해성 포지티브형 레지스트와 관련하여, 후술될 수지가 25 중량%의 고체 함량 농도에서 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 내에 용해되는 레지스트 용액이 스핀 코팅 방법에 의해 도포된다:
- [0068] * 메타크릴산 메틸(MMA)/메타크릴산(MAA) 공중합체,
- [0069] * MMA/MAA = 90/10(중량비), 그리고
- [0070] * 중량 평균 분자량 = 170000(폴리스티렌의 변환체).
- [0071] 도포된 레지스트 용액이 3분 동안 100℃의 온도에서 핫 플레이트(hot plate) 상에서 프리-베이킹되며, 프리-

베이킹이 14 μm 의 피막 두께를 갖는 포지티브형 레지스트 층(2)을 형성하기 위해 1시간 동안 150℃의 온도에서 질소로-대체된 오븐(nitrogen-replaced oven) 내에서 추가로 수행된다(도1). 카르복실기가 IR로써 수지 내의 메타크릴산 내에 포함되는 카르복실기로부터 유도되는 히드록실기의 양으로부터 식별될 때, 분자들 사이의 교차 결합을 위해 사용된 카르복실기는 20% 이하이다.

- [0072] 그 다음에, 포지티브형 레지스트 층(2)에는 딥(deep)-UV 노광 장치 UX-3000(우시오 인코포레이티드의 제품명)을 사용하여 유로 패턴이 그려져 있는 마스크를 통해 50000 mJ/cm^2 의 노광에서 딥-UV 광이 조사된다. 그 다음에, 포지티브형 레지스트 층(2)이 다음의 성분을 갖는 혼합 용액으로써 현상된다:
- [0073] * 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르: 60 체적%,
- [0074] * 모노에탄올아민: 5 체적%,
- [0075] * 모르폴린: 20 체적%, 그리고
- [0076] * 이온-교환수: 15 체적%.
- [0077] 그 다음에, 잉크 유로 패턴이 이소프로필 알코올로써 린스 처리(rinsing treatment)를 수행함으로써 형성된다(도2).
- [0078] 그 다음에, 잉크 유로 패턴에는 네거티브형 레지스트가 코팅된다(도3). 다음의 조성을 갖는 레지스트 용액이 네거티브형 레지스트로서 사용된다:
- [0079] * 에폭시 수지: EHPE-3150(다이셀 케미컬 인더스트리즈, 리미티드의 제품명): 100 중량부,
- [0080] * 실란 결합제(coupling agent): A-187(니쁜 유니카 컴퍼니 리미티드의 제품명): 5 중량부,
- [0081] * 광중합 개시제(photopolymerization initiator): SP170(아사히 덴카 컴퍼니, 리미티드의 제품명): 2 중량부,
- [0082] * 첨가제: HFAB(센트럴 글래스 컴퍼니, 리미티드의 제품명): 20 중량부, 그리고
- [0083] * 용매: 크실렌: 80 중량부.
- [0084] 네거티브형 레지스트가 스핀 코팅 방법에 의해 도포되며, 프리-베이킹이 (평균 상에) 20 μm 의 두께를 갖는 네거티브형 레지스트 층(3)을 형성하기 위해 3분 동안 90℃에서 핫 플레이트 상에서 수행된다. 다음의 조성을 갖는 수지로 제조된 감광 잉크-반발 층(3)이 적층 방법에 의해 네거티브형 레지스트 층(3) 상에 형성된다:
- [0085] * 에폭시 수지: EHPE-3150(다이셀 케미컬 인더스트리즈, 리미티드의 제품명): 35 중량부,
- [0086] * 2,2-비스(4-글리시딜 옥시페닐)헥사플루오로프로판: 25 중량부,
- [0087] * 1,4-비스(2-히드록시헥사플루오로이소프로필)벤젠: 25 중량부,
- [0088] * 3-(2-퍼플루오로헥실)에폭시-1,2-에폭시프로판: 16 중량부,
- [0089] * 실란 결합제: A-187(니쁜 유니카 컴퍼니 리미티드의 제품명): 4 중량부,
- [0090] * 광중합 개시제: SP170(아사히 덴카 컴퍼니, 리미티드의 제품명): 1.5 중량부, 그리고
- [0091] * 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르: 200 중량부.
- [0092] 그 다음에, 패턴 노광이 마스크 정렬기(mask aligner) MPA600FA(캐논 인코포레이티드의 제품명)를 사용하여 잉크 토출구 패턴이 그려져 있는 마스크를 통해 300 mJ/cm^2 의 노광에서 수행된다.
- [0093] 그 다음에, PEB가 180초 동안 90℃에서 수행되며, 현상이 메틸 이소부틸 케톤/크실렌 = 2/3의 용액으로써 수행되며, 린스 처리가 크실렌으로써 수행되며, 그에 의해 잉크 토출구(7)를 형성한다(도4).
- [0094] 그 다음에, 잉크 공급 포트(8)가 식각 처리에 의해 기관(1)의 후방측 상에 형성된다. OBC(도쿄 오오카 고교 컴퍼니, 리미티드의 제품명)가 잉크-반발 층(4)의 표면의 위에서 보호 층(5)으로서 도포된다. 그 다음에, 슬릿형 식각 마스크(6)가 폴리에테르아미드 수지 히말(히따찌 케미컬 컴퍼니, 리미티드의 제품명)로써 기관의 후방측 상에 형성되며(도5), 이방성 식각이 80℃에서 테트라메틸 암모늄 수산화물 수용액 내로 식각 마스크(6)를 담금으로써 잉크 공급 포트(8)를 형성하기 위해 실리콘 기관에 수행된다(도6). 식각 마스크(6)는 기관이 준비될 때 미리 형성되는 것이 가능하다.

- [0095] 보호 층(5)으로 되어 있는 OBC(제품명)가 크실렌으로써 제거된 후, 잉크 유로 패턴을 형성하는 포지티브형 레지스트는 딥-UV 노광 장치 UX-3000(우시오 인코포레이티드의 제품명)을 사용하여 잉크-반발 층(4)의 위로부터 70000 mJ/cm²의 노광에서 잉크 유로 패턴을 노광함으로써 용해도가 높아진다. 잉크 유로 패턴은 초음파가 가해지면서 메틸 락테이트 내로 잉크 유로 패턴을 담금으로써 제거되며, 도7에 도시된 잉크 제트 헤드가 형성된다.
- [0096] 카르복실기가 IR로써 수지 내의 메타크릴산 내에 포함되는 카르복실기로부터 유도되는 히드록실기의 양으로부터 식별될 때, 분자들 사이의 교차 결합을 위해 사용된 카르복실기는 20% 이하이다.
- [0097] 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드에서, 포지티브형 레지스트 층(2)의 크랙 그리고 용해 및 변형은 관찰되지 않는다.
- [0098] 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드가 토출 및 기록 평가를 수행하기 위해 프린터 상에 장착될 때, 안정된 인쇄가 실현될 수 있으며, 고품질 인쇄 매체가 얻어진다.
- [0099] (예 2)
- [0100] 잉크 제트 헤드는 후술될 수지가 포지티브형 레지스트 층(2)으로서 사용된다는 점을 제외하면 예 1과 동일한 방식으로 제조된다:
- [0101] * 메타크릴산 메틸(MMA)/메타크릴산(MAA) 공중합체,
- [0102] * MMA/MAA = 90/10(중량비), 그리고
- [0103] * 중량 평균 분자량 = 72000(폴리스티렌의 변환체).
- [0104] 예 1과 유사한 IR 측정에서, 분자들 사이의 교차 결합을 위해 사용된 카르복실기는 20% 이하이다.
- [0105] 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드에서, 포지티브형 레지스트 층(2)의 크랙 그리고 용해 및 변형은 관찰되지 않는다. 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드가 토출 및 기록 평가를 수행하기 위해 프린터 상에 장착될 때, 안정된 인쇄가 실현될 수 있으며, 고품질 인쇄 매체가 얻어진다.
- [0106] (예 3)
- [0107] 잉크 제트 헤드는 후술될 수지가 포지티브형 레지스트 층(2)으로서 사용된다는 점을 제외하면 예 1과 동일한 방식으로 제조된다:
- [0108] * 메타크릴산 메틸(MMA)/메타크릴산(MAA) 공중합체,
- [0109] * MMA/MAA = 90/10(중량비), 그리고
- [0110] * 중량 평균 분자량 = 220000(폴리스티렌의 변환체).
- [0111] 예 1과 유사한 IR 측정에서, 분자들 사이의 교차 결합을 위해 사용된 카르복실기는 20% 이하이다.
- [0112] 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드에서, 포지티브형 레지스트 층(2)의 크랙 그리고 용해 및 변형은 관찰되지 않는다. 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드가 토출 및 기록 평가를 수행하기 위해 프린터 상에 장착될 때, 안정된 인쇄가 실현될 수 있으며, 고품질 인쇄 매체가 얻어진다.
- [0113] (예 4)
- [0114] 잉크 제트 헤드는 후술될 수지가 포지티브형 레지스트 층(2)으로서 사용되며 노광이 패턴닝 동안에 68000 mJ/cm²로 설정된다는 점을 제외하면 예 1과 동일한 방식으로 제조된다:
- [0115] * 메타크릴산 메틸(MMA)/메타크릴산(MAA) 공중합체,
- [0116] * MMA/MAA = 93/7(중량비), 그리고
- [0117] * 중량 평균 분자량 = 170000(폴리스티렌의 변환체).
- [0118] 예 1과 유사한 IR 측정에서, 분자들 사이의 교차 결합을 위해 사용된 카르복실기는 20% 이하이다.
- [0119] 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드에서, 포지티브형 레지스트 층(2)의 크랙 그리고 용해 및 변형은 관찰되지 않는다. 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드가 토출 및 기록 평가를 수행하기 위해 프린터 상에 장착될 때, 안정된 인쇄가 실현될 수 있으며, 고품질 인쇄 매체가 얻어진다.

- [0120] (예 5)
- [0121] 잉크 제트 헤드는 후술될 수지가 포지티브형 레지스트 층(2)으로서 사용되며 노광이 패터닝 동안에 42000 mJ/cm^2 로 설정된다는 점을 제외하면 예 1과 동일한 방식으로 제조된다:
- [0122] * 메타크릴산 메틸(MMA)/메타크릴산(MAA) 공중합체,
- [0123] * MMA/MAA = 85/15(중량비), 그리고
- [0124] * 중량 평균 분자량 = 170000(폴리스티렌의 변환체).
- [0125] 예 1과 유사한 IR 측정에서, 분자들 사이의 교차 결합을 위해 사용된 카르복실기는 20% 이하이다.
- [0126] 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드에서, 포지티브형 레지스트 층(2)의 크랙 그리고 용해 및 변형은 관찰되지 않는다. 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드가 토출 및 기록 평가를 수행하기 위해 프린터 상에 장착될 때, 안정된 인쇄가 실현될 수 있으며, 고품질 인쇄 매체가 얻어진다.
- [0127] (예 6)
- [0128] 잉크 제트 헤드는 다음의 조성을 갖는 혼합 용액이 포지티브형 레지스트 층(2)에 대한 현상 용액으로서 사용된다는 점을 제외하면 예 1과 동일한 방식으로 제조된다:
- [0129] * 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르: 55 체적%,
- [0130] * 모노에탄올아민: 5 체적%,
- [0131] * 모르폴린: 20 체적%, 그리고
- [0132] * 이온-교환수: 20 체적%.
- [0133] 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드에서, 포지티브형 레지스트 층(2)의 크랙 그리고 용해 및 변형은 관찰되지 않는다. 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드가 토출 및 기록 평가를 수행하기 위해 프린터 상에 장착될 때, 안정된 인쇄가 실현될 수 있으며, 고품질 인쇄 매체가 얻어진다.
- [0134] (비교예 1)
- [0135] 잉크 제트 헤드는 다음의 조성을 갖는 수지가 포지티브형 레지스트 층으로서 사용되며 다음의 공정이 포지티브형 레지스트 층에 대해 사용된다는 점을 제외하면 예 1과 동일한 방식으로 제조된다.
- [0136] 포지티브형 레지스트 층(2)을 형성하는 광분해성 포지티브형 레지스트에서, 수지 농도가 20 중량%가 되도록 폴리메틸 이소프로필 케톤 ODUR-1010(도표 오오까 고교 컴퍼니, 리미티드의 제품명)이 조정되며, 광분해성 포지티브형 레지스트가 스핀 코팅 방법에 의해 도포된다. 광분해성 포지티브형 레지스트가 3분 동안 120°C 의 온도에서 핫 플레이트 상에서 프리-베이킹되며, 프리-베이킹이 $15 \mu\text{m}$ 의 피막 두께를 갖는 포지티브형 레지스트 층(2)을 형성하기 위해 30분 동안 150°C 의 온도에서 질소로-대체된 오븐 내에서 추가로 수행된다(도1). 그 다음에, 포지티브형 레지스트 층(2)에는 딥-UV 노광 장치 UX-3000(제품명)을 사용하여 유로 패턴이 그려져 있는 마스크를 통해 딥-UV 광이 조사된다. 그 다음에, 현상이 비극성 용매로 되어 있는 메틸 이소부틸 케톤 (MIBK)/크실렌 = 2/3의 용액으로써 수행되며, 린스 처리가 크실렌으로써 수행되며, 그에 의해 잉크 유로 패턴을 형성한다(도2). 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드에서, 크랙이 관찰되지 않는 상태에서 포지티브형 레지스트 층(2)의 약간의 변형이 확인된다.
- [0137] (비교예 2)
- [0138] 잉크 제트 헤드는 포지티브형 레지스트 층(2)을 형성하는 공정이 다음과 같이 변화된다는 점을 제외하면 예 1과 동일한 방식으로 제조된다: 분자들 사이의 교차 결합이 1시간 동안 200°C 의 온도에서 질소로-대체된 오븐 내에서 프리-베이킹을 수행함으로써 진행되게 되며, $13 \mu\text{m}$ 의 피막 두께를 갖는 포지티브형 레지스트 층(2)이 형성된다. 카르복실기가 IR로써 수지 내의 메타크릴산 내에 포함되는 카르복실기로부터 유도되는 히드록실기의 양으로부터 식별될 때, 분자들 사이의 교차 결합을 위해 사용된 카르복실기는 80% 이상이다. 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드에서, 포지티브형 레지스트 층은 약간 용해 및 변형되지만, 감도는 저하된다. 그러므로, 65000 mJ/cm^2 이상의 노광이 패터닝을 위해 요구된다.
- [0139] (비교예 3)
- [0140] 잉크 제트 헤드는 다음의 조성 및 공정을 갖는 수지가 포지티브형 레지스트 층(2)으로서 사용된다는 점을 제

의하면 예 1과 동일한 방식으로 제조된다.

[0141] * 메타크릴산 메틸(MMA)/메타크릴산(MAA) 공중합체, MMA/MAA = 97/3(중량비), 그리고 중량 평균 분자량 = 33000(폴리스티렌의 변환체).

[0142] MMA/MAA 공중합체의 수지 입자가 약 30 중량%의 고체 함량 농도에서 시클로헥산에 용해되는 레지스트 용액이 스핀 코팅 방법에 의해 도포된다. 그 다음에, 도포된 레지스트 용액이 15 μm 의 피막 두께를 갖는 포지티브형 레지스트 층(2)을 형성하기 위해 3분 동안 120℃의 온도에서 핫 플레이트 상에서 프리-베이킹된다(도 1). 카르복실기가 IR로써 수지 내의 메타크릴산 내에 포함되는 카르복실기로부터 유도되는 히드록실기의 양으로부터 식별될 때, 분자들 사이의 교차 결합을 위해 사용된 카르복실기는 20% 이하이다. 그 다음에, 포지티브형 레지스트 층(2)에는 딥-UV 노광 장치 UX-3000(우시오 인코포레이티드의 제품명)을 사용하여 유로 패턴이 그려져 있는 마스크를 통해 딥-UV 광이 조사된다. 그 다음에, 포지티브형 레지스트 층(2)이 비극성 용매로 되어 있는 메틸 이소부틸 케톤(MIBK)/크실렌 = 2/3의 용액으로써 현상되며, 린스 처리가 크실렌으로써 수행되며, 그에 의해 잉크 유로 패턴을 형성한다(도 2). 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드에서, 포지티브형 레지스트 층의 용해 및 변형은 관찰되지 않지만, 감도는 저하된다. 그러므로, 60000 mJ/cm² 이상의 노광이 패턴링을 위해 요구되며, 크랙이 현상 동안에 발생된다.

[0143] (비교예 4)

[0144] 잉크 제트 헤드는 포지티브형 레지스트 층(2)을 형성하는 공정이 다음과 같이 변화된다는 점을 제외하면 예 1과 동일한 방식으로 제조된다: 분자들 사이의 교차 결합이 1시간 동안 200℃의 온도에서 질소로-대체된 오븐 내에서 프리-베이킹을 수행함으로써 진행되게 되며, 14 μm 의 피막 두께를 갖는 포지티브형 레지스트 층(2)이 형성된다. 카르복실기가 IR로써 수지 내의 메타크릴산 내에 포함되는 카르복실기로부터 유도되는 히드록실기의 양으로부터 식별될 때, 분자들 사이의 교차 결합을 위해 사용된 카르복실기는 80% 이상이다. 그 다음에, 포지티브형 레지스트 층(2)에는 딥-UV 노광 장치 UX-3000(우시오 인코포레이티드의 제품명)을 사용하여 유로 패턴이 그려져 있는 마스크를 통해 딥-UV 광이 조사된다. 그 다음에, 포지티브형 레지스트 층(2)이 비극성 용매로 되어 있는 메틸 이소부틸 케톤(MIBK)/크실렌 = 2/3의 용액으로써 현상되며, 린스 처리가 크실렌으로써 수행되며, 그에 의해 잉크 유로 패턴을 형성한다(도 2). 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드에서, 포지티브형 레지스트 층은 약간 용해 및 변형되지만, 감도는 저하된다. 그러므로, 65000 mJ/cm² 이상의 노광이 패턴링을 위해 요구된다.

[0145] (비교예 5)

[0146] 잉크 제트 헤드는 다음의 조성 및 공정을 갖는 수지가 포지티브형 레지스트 층(2)으로서 사용된다는 점을 제외하면 예 1과 동일한 방식으로 제조된다.

[0147] * 메타크릴산 메틸(MMA)/메타크릴산(MAA) 공중합체, MMA/MAA = 97/3(중량비), 그리고 중량 평균 분자량 = 33000(폴리스티렌의 변환체).

[0148] MMA/MAA 공중합체의 수지 입자가 약 30 중량%의 고체 함량 농도에서 시클로헥산에 용해되는 레지스트 용액이 스핀 코팅 방법에 의해 도포된다. 그 다음에, 도포된 레지스트 용액이 3분 동안 120℃의 온도에서 핫 플레이트 상에서 프리-베이킹되며, 분자들 사이의 교차 결합이 1시간 동안 200℃의 온도에서 질소로-대체된 오븐 내에서 프리-베이킹을 수행함으로써 진행되게 되며, 15 μm 의 피막 두께를 갖는 포지티브형 레지스트 층(2)이 형성된다. 카르복실기가 IR로써 수지 내의 메타크릴산 내에 포함되는 카르복실기로부터 유도되는 히드록실기의 양으로부터 식별될 때, 분자들 사이의 교차 결합을 위해 사용된 카르복실기는 80% 이상이다(도 1). 전술된 방법에 의해 제조된 잉크 제트 헤드에서, 포지티브형 레지스트 층의 용해 및 변형은 관찰되지 않으며, 감도는 저하된다. 그러므로, 70000 mJ/cm² 이상의 노광이 패턴링을 위해 요구된다.

[0149] 본원은 여기에 참조로 함체되어 있는 2004년 6월 28일자로 출원된 일본 특허 출원 2004-190480호로부터 우선권을 향유한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도1은 포지티브형 레지스트 층이 기판 상에 형성되는 상태를 도시하는 개략 단면도이다.

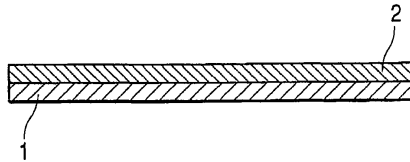
[0016] 도2는 잉크 유로의 구조가 포지티브형 레지스트 층 내에 형성되는 상태를 도시하는 개략 단면도이다.

[0017] 도3은 네거티브형 레지스트 층 및 잉크-반발 층이 형성되는 상태를 도시하는 개략 단면도이다.

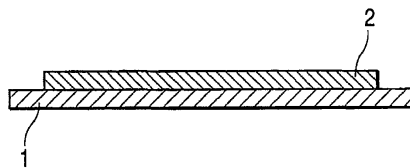
- [0018] 도4는 잉크 토출구가 형성되는 상태를 도시하는 개략 단면도이다.
- [0019] 도5는 보호 층 및 식각 마스크가 형성되는 상태를 도시하는 개략 단면도이다.
- [0020] 도6은 잉크 공급 포트가 형성되는 상태를 도시하는 개략 단면도이다.
- [0021] 도7은 잉크 유로가 형성되는 잉크 제트 헤드의 구조를 도시하는 개략 단면도이다.

도면

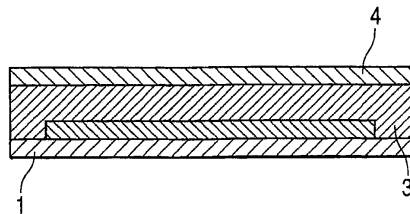
도면1



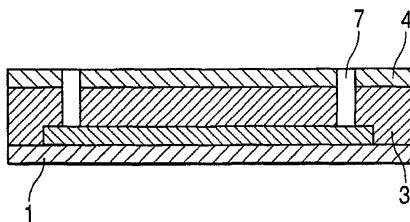
도면2



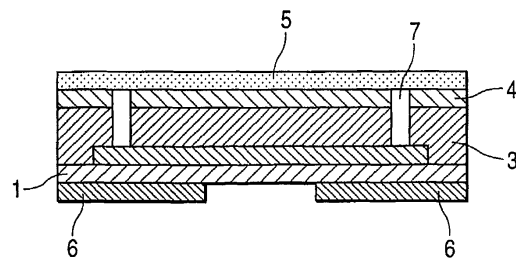
도면3



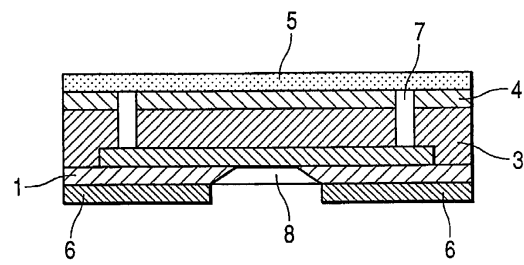
도면4



도면5



도면6



도면7

