

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5311975号  
(P5311975)

(45) 発行日 平成25年10月9日 (2013. 10. 9)

(24) 登録日 平成25年7月12日 (2013. 7. 12)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 J 2/05 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 1 O 3 B

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2008-291103 (P2008-291103)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成20年11月13日 (2008. 11. 13)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2009-160918 (P2009-160918A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成21年7月23日 (2009. 7. 23)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	平成23年10月13日 (2011. 10. 13)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2007-320954 (P2007-320954)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成19年12月12日 (2007. 12. 12)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	斉藤 一郎
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	柴田 和昭
			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】 液体吐出ヘッド用基体及びこれを用いる液体吐出ヘッド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

その上に樹脂の流路形成部材が設けられる液体吐出ヘッド用基体であって、  
液体を吐出するためのエネルギーを発生する発熱抵抗体と、  
前記発熱抵抗体に電氣的に接続する電極配線と、  
前記発熱抵抗体と前記電極配線上に設けられる絶縁の保護層と、  
前記保護層上に設けられる上部保護層と、  
を有し、

前記上部保護層は、22 at. % 以上 70 at. % 以下の Si を含有する Ta Si 合金  
からなることを特徴とする液体吐出ヘッド用基体。

10

【請求項 2】

前記上部保護層は、前記基体の側の Si の含有量よりも、前記流路形成部材の側の Si の含有量が多いことを特徴とする請求項 1 に記載の液体吐出ヘッド用基体。

【請求項 3】

前記流路形成部材と前記上部保護層との間に位置し、前記上部保護層に接し、有機物を含む有機層を有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の液体吐出ヘッド用基体。

【請求項 4】

前記有機層が、ポリエーテルアミド樹脂であることを特徴とする請求項 3 に記載の液体吐出ヘッド用基体。

20

## 【請求項 5】

前記上部保護層の膜厚が、10 nm以上、500 nm以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の液体吐出ヘッド用基体。

## 【請求項 6】

前記上部保護層の膜応力が、0 より大きく  $1.0 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$  以下の圧縮応力であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の液体吐出ヘッド用基体。

## 【請求項 7】

前記発熱抵抗体に対応する前記上部保護層の上側に Ta 層が設けられていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の液体吐出ヘッド用基体。

10

## 【請求項 8】

前記上部保護層の下側に Ta 層が設けられていること特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の液体吐出ヘッド用基体。

## 【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項に記載の液体吐出ヘッド用基体と、  
前記液体吐出ヘッド用基体上に設けられる流路形成部材と、を有し、  
前記流路形成部材には、液体を吐出する吐出口が形成されていることを特徴とする液体吐出ヘッド。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、紙、プラスチックシート、布等の記録媒体に対して、液体（例えばインク等の機能性液体）を吐出することにより、文字、記号、画像や、パターン等の記録等を行う液体吐出ヘッド用基体及びこれを用いる液体吐出ヘッドに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液体吐出記録に使用されるヘッドの一般的な構成としては、複数の吐出口とこの吐出口に連通する流路と、液体を吐出するために利用される熱エネルギーを発生する複数の発熱抵抗体と、を有する構成を上げることができる。そして、発熱抵抗体は発熱抵抗体及びこれに電力を供給するための電極を有して構成され、この発熱抵抗体が絶縁膜により被覆されることで、各発熱抵抗体間での絶縁性が確保される。各液体流路は、その吐出口と反対側の端部が共通液室に連通しており、この共通液室には液体貯留部としての液体タンクから供給される液体が貯留される。そして、共通液室に供給された液体は、ここから各液体流路に導かれ、吐出口近傍でメニスカスを形成して保持される。この状態で、発熱抵抗体を選択的に駆動させることにより発生する熱エネルギーを利用して熱作用面上の液体を急激に加熱発泡させ、この状態変化に伴う圧力によって液体を吐出させる。

30

## 【0003】

この液体吐出時における液体吐出ヘッドの熱作用部は、発熱抵抗体の発する熱により高温に曝されるとともに、液体の発泡、収縮に伴うキャピテーション衝撃や液体による化学的作用を複合的に受けることになる。

40

## 【0004】

よって、通常、熱作用部には、このキャピテーション衝撃や、液体による化学的作用から発熱抵抗体を保護するために上部保護層が設けられる。

## 【0005】

このような上部保護層が形成されたヘッド用基体を用いて液体吐出ヘッドの製造方法は、例えば特許文献 1 に開示されている。

## 【0006】

従来は、これらのキャピテーション衝撃や液体による化学的作用に対して比較的強い Ta 膜を、上部保護層として熱作用部の表面に  $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の厚さに形成し、ヘッドの寿命及び信頼性の両立を図っていた。

50

## 【 0 0 0 7 】

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

## 【 0 0 0 8 】

このように、上部保護層上に難溶解性の有機物や無機物が吸着すると、発熱抵抗体から液体への熱伝導が不均一になり、液体の発泡が不安定になる。そこで、比較的コグーションの生じない良好な膜である T a 膜が一般的に用いられている。

## 【 0 0 0 9 】

以下に、熱作用部における液体の発泡、消泡に伴う様子について図 7 を用いて詳細に説明する。図 7 は、電圧を印加してからの上部保護層の温度変化と発泡状態とを説明する図である。

10

## 【 0 0 1 0 】

図 7 の曲線 ( a ) は、駆動電圧  $V_{op} : 1.3 \times V_{th}$  (  $V_{th}$  : 液体の発泡閾値電圧 )、駆動周波数 : 6 kHz、パルス幅 : 5  $\mu s$  である駆動条件の下で、発熱抵抗体に電圧を印加した瞬間からの上部保護層での表面温度の経時変化を示したものである。また、曲線 ( b ) は、同様に発熱抵抗体に電圧を印加した瞬間からの泡の成長状態を示す。

## 【 0 0 1 1 】

曲線 ( a ) のように、電圧を印加してから昇温が始まり、設定された所定のパルス時間よりやや遅れて昇温ピーク ( 発熱抵抗体からの熱が上部保護層に達するのがやや遅れるため ) となり、それ以降は主として熱拡散により温度が降下する。一方、曲線 ( b ) のように泡の成長は、上部保護層温度が 300 付近から発泡成長が始まり、最大発泡に達した後、消泡する。実際の液体吐出ヘッドでは、これが繰り返し行われる。このように、液体の発泡に伴い、上部保護層表面は、例えば 600 付近まで昇温しており、いかに液体吐出記録が高温の熱作用を伴って行われているかがわかる。

20

## 【 0 0 1 2 】

従って、液体に接する上部保護層は、耐熱性、機械的特性、化学安定性、耐酸化性、耐アルカリ性等に優れた膜特性が要求される。上部保護層に用いられる材料としては、上述した T a 膜の他に、貴金属、高融点遷移金属等が用いられる。

## 【 0 0 1 3 】

30

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

40

## 【 0 0 1 4 】

一方、上述したようにインクに対する耐腐食性を改善した上部保護層を形成した場合には、耐腐食性が高い代わりに表面がほとんどダメージを受けないため、逆にコグーションが発生し易くなる傾向がある。これにより、インクの吐出速度が低下し、不安定となる。

## 【 0 0 1 5 】

なお、従来用いられている T a 膜においてコグーションの発生が少ないのは、T a 膜の若干の腐食とコグーションがバランス良く生じているためである。これは、T a 膜の表面が腐食により削れ落ちる際に、コグーションによる生成物の堆積も一緒に T a 膜の表面から除去されると推測されている。

## 【 0 0 1 6 】

50

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

【0017】

このような上部保護層として、特許文献2には、12at.%以上のCrを含むアモルファス構造のTaCr合金を用いる液体吐出ヘッド用基体が開示されている。

【0018】

また、特許文献2には、ドライエッチングによるパターニング加工の観点から、30at.%以下のCrを含むアモルファス構造のTaCr合金を用いる液体吐出ヘッド用基体が開示されている。

【特許文献1】特開平6-286149号公報

【特許文献2】特開2004-216876号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

しかしながら、近年の記録画像の高速記録化に伴って、液体吐出ヘッド用基体の長尺化（特に1.0インチ以上）や、インクの耐光性や耐ガス性を向上させるための添加物を含有するインクの採用ということが考えられる。この場合には、ヘッドの構成部材の線膨張率の違いによって液流路壁や吐出口を形成する樹脂層の応力等にひずみを生じ、また新規インクの成分によっても構成部材間の界面に影響を与えるおそれがある。これらのことから、液流路壁や吐出口を形成する樹脂製の流路形成部材とシリコン基板上の上部保護層との間で剥離が発生するおそれがあった。また、両者の密着性を向上させるため、上部保護層上に有機物の密着層を設けても、この密着層と上部保護層との界面付近で剥離が発生し、インクが保護層より基板側に浸透し、配線の腐食を引き起こしてしまう可能性があった。その結果、良好な記録が得られず、長期に渡る品質信頼性を確保することが困難となる可能性があった。

【0020】

つまり、基体サイズが0.5インチ以上1.0インチ未満の場合には、特許文献1に開示されるTaCr膜と有機物の密着層との間の密着性は良好であった。しかし、基体サイズが1インチ以上の長尺化された記録素子基板では、より密着性を向上させた上部保護層が求められるようになってきている。

【0021】

また、特許文献2に開示されているように、TaCr膜のパターン加工を行う場合に、一般的に多用されているドライエッチングを用いると、エッチングレートはCr含有量に依存し、Cr含有量の増加に伴い低下する。

【0022】

そこで本発明は、上述する課題に鑑みてなされたものであって、液体吐出ヘッド用基体のインクに接する部分を有する上部保護層と樹脂層との密着性を改善し、長期に渡る品質信頼性が得られる液体吐出ヘッド用基体を提供することを目的とする。また、このような液体吐出ヘッド用基体を用いる液体吐出ヘッドを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0023】

上述の目的を解決するため、本発明の液体吐出ヘッド基体は、その上に樹脂の流路形成部材が設けられる液体吐出ヘッド用基体であって、液体を吐出するためのエネルギーを発生する発熱抵抗体と、前記発熱抵抗体に電気的に接続する電極配線と、前記発熱抵抗体と前記電極配線上に設けられる絶縁の保護層と、前記保護層上に設けられる上部保護層と、を有し、前記上部保護層は、22at.%以上70at.%以下のSiを含有するTaS

10

20

30

40

50

i 合金からなることを特徴とする。

【0024】

また、本発明の液体吐出ヘッドは、上述の液体吐出ヘッド基体に、吐出口を有する流路形成部材が形成されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0025】

本発明によると、液体吐出ヘッド用基体のインクに接する部分を有する上部保護層と樹脂層との密着性を改善し、長期に渡る品質信頼性が得られる液体吐出ヘッド基体及びこれを用いる液体吐出ヘッドを提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明の実施形態を図面等に基づいて説明する。

【0027】

図1は、本発明の実施例に係る液体吐出ヘッドを示す模式的な切断面部分図である。

【0028】

図1において、100は液体吐出ヘッド用基体である。液体吐出ヘッド用基体上に、樹脂製の流路形成部材109が設けられる。101はシリコン基板、102は熱酸化膜からなる蓄熱層を示すものであり、103は蓄熱を兼ねるSiO膜、SiN膜等からなる層間膜、104は発熱抵抗層である。また、105はAl、Al-Si、Al-Cu等の金属材料からなる電極配線としての金属配線層、106はSiO膜あるいはSiN膜等からなる保護層であって絶縁層としても機能する。また、保護層106の上に設けられ、発熱抵抗体の発熱に伴う化学的、物理的衝撃から発熱抵抗体を守るためのTaSi合金である、上部保護層107である。このように、上部保護層107は、発熱抵抗層104と電極配線の上に配置される。108は発熱抵抗層104の発熱抵抗体で発生した熱がインクに作用する熱作用部であり、流路形成部材109の内部に形成されたインク流路の一部を構成する。なお、発熱抵抗体とは、発熱抵抗層104上で所定の間隔を開けて対向する2つの金属配線層105の間であって、電気の印加に応じて発熱する発熱抵抗層104で構成される。

【0029】

液体吐出ヘッドにおける熱作用部108は、発熱抵抗体での熱発生により高温に曝されると共に、インクの発泡、発泡後の泡収縮に伴い、キャビテーション衝撃やインクによる化学的作用を主に受ける部分である。そのため、熱作用部108には、このキャビテーション衝撃やインクによる化学的作用から発熱抵抗体を保護するため、上部保護層107が設けられる。上部保護層107の上には、流路形成部材109を用いて、インクを吐出するための吐出口110を備えた液体吐出ヘッド用基体100が形成される。

【0030】

図2は、本発明の実施例に係る液体吐出ヘッド用基体100の形成法を説明する模式図である。

【0031】

シリコン基板上に形成された上部保護層107上に、最終的にインク流路の形状を作成するための溶解可能な固体層201として、レジストをスピンコート法を用いて塗布する。このレジスト材は、ポリメチルイソプロピルケトンからなり、ネガ型のレジストとして作用する。このレジスト材は、フォトリソグラフィ技術を用いてインク液流路の形状にパターンニングされる(図2(a))。続いて、液流路壁や吐出口を構成する材料となる被覆樹脂層203を形成する(図2(b))。この被覆樹脂層203を形成する前に、密着性を向上させるためにシランカップリング処理等を適宜行うことができる。被覆樹脂層203は、従来より知られているコーティング法を適宜選択することができ、インク流路パターンが形成された液体吐出ヘッド用基体100に塗布することができる。次に、フォトリソグラフィ技術を用いて被覆樹脂203を所望の液流路壁や吐出口の形状にパターンニングする。これにより、樹脂製の流路形成部材が形成される。(図2(c))。その後、

10

20

30

40

50

液体吐出ヘッド用基体 100 の裏面から、異方性エッチング法、サンドブラスト法、異方性プラズマエッチング法等を用いて、インク供給口 206 を形成する。最も好ましくは、テトラメチルヒドロキシアミン (TMAH)、NaOH や KOH 等を用いた化学的シリコン異方性エッチング法により、インク供給口 206 を形成することができる。続いて、溶解可能な固体層 201 を除去するために、Deep-UV 光による全面露光を行い、現像、乾燥を行う (図 2 (d))。

#### 【0032】

図 3 は、本発明の実施例に係る液体吐出ヘッド用基体を形成する他の方法を説明する模式図である。

#### 【0033】

この図 3 に示すように、上部保護層 107 の TaSi 合金 ( $Ta_{100-x}Si_x$  膜) 形成後に、上部保護層 107 と流路形成部材 203 との間に、有機物の密着膜 307 を形成することもできる (図 3 (a))。密着膜 307 としては、ポリエーテルアミド樹脂を選択した。この樹脂は、アルカリエッチング耐性に優れ、且つ、シリコン等の無機膜との密着性も良好であり、さらには、液体吐出記録ヘッドの耐インク保護膜としても用いることができる等の利点があり、特に好ましいものである。その後、密着層 307 は、フォトリソグラフィ技術により、例えば、図 3 (a) に示すような形状にパターニングされる。このパターニングは、通常の有機膜のドライエッチングと同様の方法で行うことができる。すなわち、ポジ型のレジストをマスクとして、酸素ガスプラズマによりエッチングを行うことができる。

#### 【0034】

以下、上部保護層 107 ( $Ta_{100-x}Si_x$  膜) 形成後に、密着層 307 を形成する方法を図 3 を用いて説明する。シリコン基板上に、スピコート法にて、最終的にインク流路となる形状を作成すべく、溶解可能な固体層 201 となるレジストを塗布する。その後、固体層 201 は、ネガ型のレジストとして用いられ、インク流路の形状に、フォトリソグラフィ技術によりパターニングされる (図 3 (b))。

#### 【0035】

続いて、液流路壁や吐出口を形成すべく被覆樹脂層 203 を形成する (図 3 (c))。この被覆樹脂 203 を形成する前に、密着力の向上のため、シランカップリング処理などを適宜行うことができる。被覆樹脂層 203 は、従来より知られているコーティング法を適宜選択することができ、インク流路パターンが形成された液体吐出ヘッド用基体 100 上に塗布することができる。塗布された被膜樹脂層 203 は、フォトリソグラフィ技術にてパターニングされる (図 3 (d))。その後、液体吐出ヘッド用基体 100 裏面より、異方性エッチング法、サンドブラスト法、異方性プラズマエッチングなどによりインク供給口 206 を形成する。最も好ましくは、テトラメチルヒドロキシアミン (TMAH)、NaOH や KOH 等を用いた化学的シリコン異方性エッチング法により、インク供給口 206 を形成することができる。続いて、溶解可能な固体層 201 を除去すべく、Deep-UV 光による全面露光を行った後、現像、乾燥を行う (図 3 (e))。

#### 【0036】

以上の図 2 及び図 3 を用いて説明した工程により、吐出口やインク流路が形成された流路形成部材 203 が作成された液体吐出ヘッド用基体 100 を、ダイシングソーなどにより分離切断、チップ化する。その後、発熱抵抗体を駆動するための電氣的接合とインク供給部材の接合を行い、液体吐出ヘッドが完成する。

#### 【0037】

このインクに接する上部保護層 107 は、耐熱性、機械的特性、化学的安定性、耐酸性、耐アルカリ性等に優れた膜特性が要求されると同時に、密着層 307 や流路形成部材 203 との密着性に優れていることが要求される。このような上部保護層 107 は、Ta と Si とからなる TaSi 合金である、好ましくは  $Ta_{100-x}Si_x$  において  $x \geq 2 \text{ at. \%}$  から構成される。ここで at. % とは、atomic percent (原子百分率) の略である。

## 【0038】

上部保護層107の膜厚は、10nm以上500nm以下の範囲で選択される。また、この上部保護層の膜応力は、少なくとも圧縮応力を有し、0より大きく $1.0 \times 10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。なお、上部保護層107は、各種成膜法で作製可能であるが一般的には電源として高周波(RF)電源、または直流(DC)電源を用いたマグネトロンスパッタリング法により形成することができる。

## 【0039】

図4は、上部保護層107を成膜するスパッタリング装置の概要を示すものである。図4において、4001はTaSiターゲット、4002は平板マグネット、4011は基板への成膜を制御するシャッター、4003は基板ホルダー、4004は基板、4006はターゲット4001と基板ホルダー4003に接続された電源である。さらに、図4において、4008は成膜室4009の外周壁を囲んで設けられた外部ヒーターである。外部ヒーター4008は、成膜室4009の雰囲気温度を調節するのに使用される。基板ホルダー4003の裏面には、基板の温度制御を行う内部ヒーター4005が設けられている。

10

## 【0040】

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

20

## 【0041】

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

## 【0042】

更に、膜応力としては、 $1.0 \times 10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup>以下の圧縮応力とすることにより、同様に強い膜密着力を得ることができる。この膜応力は、成膜装置に導入するArガス流量やターゲットに印加するパワー、基板加熱温度を適宜設定することにより調整することができる。

30

## 【0043】

図5は、本発明の実施例に係る液体吐出ヘッドが適用される液体吐出記録装置の一構成例を示す外観図である。この液体吐出装置は旧式のタイプではあるが、本発明は最新の液体吐出装置に適用されることで、より一層効果を奏するものである。

## 【0044】

図5の液体吐出装置2100において、記録ヘッド2200は、駆動モータ2101の正逆回転に連動して駆動力伝達ギア2102、2103を介して回転するリードスクリー2104の螺旋溝2121に係合するキャリッジ2120上に搭載されている。記録ヘッド2200は、駆動モータ2101の動力によってキャリッジ2120とともにガイド2119に案内されつつプラテン2106に沿って、矢印a、b方向に往復移動される。

40

## 【0045】

2111は記録ヘッド2200の全面をキャップするキャップ部材で、2112はキャップ部材2111内のインクを吸引排出するための吸引手段である。この吸引手段は、記録ヘッドの吐出口からキャップ部材2111内へ吸引して、記録ヘッド2200の吐出性能を維持するための吸引回復を行う。2114はクリーニングブレードで、記録ヘッドの吐出口が配された面を摺擦し、その面に付着したインク等を除去する。

## 【0046】

50

上述したような構成の液体吐出記録装置 2 1 0 0 は、記録媒体供給装置によってプラテン 2 1 0 6 上に搬送される記録用紙 P に対し、記録ヘッド 2 2 0 0 が記録用紙 P の全幅にわたって往復運動しながら記録を行うものである。

#### 【 0 0 4 7 】

以下、上部保護層 1 0 7 の成膜例、及びそれらを用いた液体吐出ヘッド等についての実施例により、本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は、かかる実施例等により限定されるものではない。

#### 【 0 0 4 8 】

図 4 に示した装置を使用し、かつ上述した成膜方法を利用して、上部保護層 1 0 7 用の T a S i 合金の薄膜をシリコンウエハ上に形成し、膜物性を評価した。その際の成膜操作膜物性の評価について以下に示す。

10

#### 【 0 0 4 9 】

##### 〔 成膜操作 〕

まず、単結晶シリコンウエハ上に熱酸化膜を形成し、このシリコンウエハ（基板 4 0 0 4 ）を図 4 の装置の成膜室 4 0 0 9 内の基板ホルダー 4 0 0 3 にセットした。次いで、排気ポンプ 4 0 0 7 により成膜室 4 0 0 9 内を  $8 \times 10^{-6}$  P a まで排気した。その後、A r ガスをガス導入口 4 0 1 0 から成膜室 4 0 0 9 に導入し、成膜室 4 0 0 9 内の条件を以下のようにした。

#### 【 0 0 5 0 】

##### 〔 成膜条件 〕

基板温度：1 5 0

成膜室内ガス雰囲気温度：1 5 0

成膜室内混合ガス圧力：0 . 6 P a

次いで、各種 T a S i ターゲットを用いて、スパッタリング法により、シリコンウエハの熱酸化膜上に 2 0 0 n m の膜厚で T a <sub>1 0 0 - x</sub> S i <sub>x</sub> 膜を形成し、試料 1 ~ 3 を得た。

20

#### 【 0 0 5 1 】

更に、T a ターゲットと S i ターゲットを用いて、2 元同時スパッタリング法により、同様にしてシリコンウエハの熱酸化膜上に 2 0 0 n m の膜厚で T a <sub>1 0 0 - x</sub> S i <sub>x</sub> 膜を形成し、試料 4 ~ 1 2 を得た。

30

#### 【 0 0 5 2 】

##### 〔 膜物性評価 〕

得られた上記試料 1 ~ 3、および 4 ~ 1 2 について R B S（ラザフォード後方散乱）分析を行い、各試料の組成分析を行った。その結果を表 1 および表 2 に示す。

#### 【 0 0 5 3 】

##### 【 表 1 】

表 1

試料番号	ターゲット組成 [at.%]	膜組成[at.%]	膜応力[dyn/cm <sup>2</sup> ]
1	T a 60 S i 40	T a 78 S i 22	$5.5 \times 10^9$
2	T a 50 S i 50	T a 65 S i 35	$4.2 \times 10^9$
3	T a 30 S i 70	T a 35 S i 65	$3.5 \times 10^9$

40

#### 【 0 0 5 4 】



【表 2】

表 2

試料番号	ターゲット投入パワー[W]		膜組成 [at.%]	膜応力 [dyn/cm <sup>2</sup> ]
	T a	S i		
4	700	129	T a 90.5 S i 9.5	$7.2 \times 10^9$
5	700	225	T a 83.3 S i 16.7	$8.2 \times 10^9$
6	700	281	T a 80.4 S i 19.6	$7.6 \times 10^9$
7	700	343	T a 77.5 S i 22.5	$5.9 \times 10^9$
8	700	416	T a 74.9 S i 25.1	$6.8 \times 10^9$
9	700	534	T a 69.1 S i 30.9	$4.8 \times 10^9$
10	700	627	T a 65.0 S i 35.0	$5.6 \times 10^9$
11	700	732	T a 59.9 S i 40.1	$4.6 \times 10^9$
12	700	943	T a 50.0 S i 50.0	$4.3 \times 10^9$

## 【 0 0 5 5 】

[ 膜応力について ]

次に、各試料の膜応力について、成膜の前後における基板変形量により測定した。試料 1 ~ 12 において、膜応力は 0 より大きく、 $1.0 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$  以下の圧縮応力にすることにより、強い膜密着力を得ることができた。膜応力が 0 より大きい圧縮応力であると膜が緻密になり、 $1.0 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$  以上であると応力が大きい

## 【 0 0 5 6 】

[ 樹脂との密着性について ]

( 実施例 1 )

本実施例の T a <sub>78</sub> S i <sub>22</sub> 膜 107 ( 組成比が、T a : 78 at. %、S i : 22 at. % の膜を表す。以下、同様。 ) と密着層 ( ポリエーテルアミド樹脂 ) 307 との密着性を簡易的に評価するために、テープ引き剥がし試験を P C T ( P r e s s u r e C o o k e r T e s t ) 後に行った。

## 【 0 0 5 7 】

テープ引き剥がし試験は、次のように行った。

## 【 0 0 5 8 】

上部保護層 107 が形成されたシリコンウエハ上に、密着層 ( ポリエーテルアミド樹脂 ) 307 を膜厚 2 μm に形成し、カッターナイフを用いて 1 mm × 1 mm 角の碁盤目状のマス目を 10 × 10 = 100 ( 縦 × 横 ) 個、密着層 307 上に形成した。続いて、 $1.21 \times 10^5 \text{ Pa}$  ( 2 atm ) で 10 hr、アルカリインク中に浸漬する条件で P C T 試験を行った。

## 【 0 0 5 9 】

その後に、上記碁盤目状のマス目の部分にテープを貼り、テープによる引き剥がしを行い、100 個の中でテープにより引き剥がされた数を調べた。その結果、100 個中 23 個程度の剥がれが発生したが、全体的には良好な結果であった。その結果を表 3 に示す。

## 【 0 0 6 0 】

( 比較例 1 )

実施例 1 と同様の方法を用いて、T a 膜と密着層 ( ポリエーテルアミド樹脂 ) 307 との密着性について、P C T 後の密着性の評価を行った。その結果を表 3 に示す。

## 【 0 0 6 1 】

表 3 のように、P C T 試験後には T a 膜と密着層 307 との界面から剥がれが発生し、密着性の低下が顕著であった。

## 【 0 0 6 2 】

( 実施例 2 ～ 9 、 比較例 2 ～ 4 )

実施例 1 と同様の方法を用いて、組成の異なる  $Ta_{100-x}Si_x$  膜について、PCT 後の密着性の評価を行った。その結果を表 3 に示す。

## 【 0 0 6 3 】

【表 3】

表 3

	膜組成 [at.%]	剥離数 (PCT 耐久試験後)	試料番号
実施例 1	Ta 78 Si 22	23 / 100	1
実施例 2	Ta 65 Si 35	0 / 100	2
実施例 3	Ta 35 Si 65	0 / 100	3
比較例 1	Ta	100 / 100	—

10

## 【 0 0 6 4 】

【表 4】

表 4

	膜組成 [at.%]	剥離数 (PCT 耐久試験後)	試料番号
比較例 2	Ta 90.5 Si 9.5	100 / 100	4
比較例 3	Ta 83.3 Si 16.7	100 / 100	5
比較例 4	Ta 80.4 Si 19.6	88 / 100	6
実施例 4	Ta 77.5 Si 22.5	0 / 100	7
実施例 5	Ta 74.9 Si 25.1	2 / 100	8
実施例 6	Ta 69.1 Si 30.9	0 / 100	9
実施例 7	Ta 65.0 Si 35.0	0 / 100	10
実施例 8	Ta 59.9 Si 40.1	0 / 100	11
実施例 9	Ta 50.0 Si 50.0	0 / 100	12

20

## 【 0 0 6 5 】

上述実施例及び比較例の  $Ta_{100-x}Si_x$  膜において、PCT 試験を行った後の上部保護層 107 と密着層 307 との密着性（剥離数）を図 8 に示す。図 8 から明らかなように、Si 組成が少ない膜で低下する傾向があった。特に、 $Ta_{100-x}Si_x$  膜の X が 22 at. % 以上の膜では、非常に良好な密着性を有することがわかった。

30

## 【 0 0 6 6 】

以上は、密着層がある場合の結果を示したが、密着層がない場合も同様の傾向を示した。これらのことより、密着層の有無にかかわらず、 $Ta_{100-x}Si_x$  膜（X 22 at. %）は、膜とその上の構造物との密着性向上に対し、効果のあることがわかった。

## 【 0 0 6 7 】

また、上部保護層 107 の膜厚は、10 nm 以上 500 nm 以下であることが好ましい。膜厚が 10 nm 未満であると、実際の製品形態において、上部保護層 107 の下層に対する上部保護層 107 のカバレッジが不十分となるからである。また、500 nm より厚いと発熱抵抗体層からのエネルギー（熱）がインクに有効に伝達されず、エネルギー損失が大きくなるからである。

40

## 【 0 0 6 8 】

このように、実施例 1 ～ 9 では、膜厚が 10 nm 程度でも優れた密着性を得ることが可能であった。また、膜応力としては、少なくとも圧縮応力を有し、0 より大きく、 $1.0 \times 10^{10}$  dy n / c m<sup>2</sup> 以下にすることにより強い膜付着力を得ることができた。

## 【 0 0 6 9 】

以上、説明したような実施例 1 ～ 9 は、上部保護層 107 の上部に樹脂（流路形成部材 109）を形成した場合に、その樹脂が上部保護層 107 に良好に固定されるものであった。このような上部保護層を用いることにより、より長尺化・高密度化を可能とした液体吐出ヘッド用基体及びこれを用いる液体吐出ヘッドを提供することが可能となった。

50

## 【0070】

## (実施例10)

上部保護層107として $Ta_{65}Si_{35}$ の単層膜を用いて液体吐出ヘッドを完成し、実際にインクを吐出させて、その吐出評価を行なった。

## 【0071】

本実施例では、 $Ta_{50}Si_{50}$ ターゲットを用いて、スパッタリング法により膜厚230nmの $Ta_{65}Si_{35}$ 膜を絶縁膜上に形成した。

## 【0072】

その後、 $Ta_{65}Si_{35}$ 膜のパターン形成を、一般的なフォトリソプロセスを用い、レジストパターンニング(レジスト塗布、露光、現像)、 $Ta_{65}Si_{35}$ 膜のエッチング、レジスト剥離の順に行なった。この際、 $Ta_{65}Si_{35}$ 膜のパターン形状は、露光時のフォトリソパターンにより所望のパターンを選択することができる。

## 【0073】

その後、シリコン基板101の上に形成された上部保護層107を含む基板上に溶解可能な固体層201をスパッタリング法により塗布し、露光することにより、インク流路となるべき形状を作成した。インク流路の形状は、通常のマスクとDeep-UV光を用いて得ることができた。その後、被覆樹脂層203を積層し、露光装置を用いて露光後、現像することで吐出口110を形成した。続いて、TMAHを用いた化学的シリコン異方性エッチング法により、インク供給口206を形成した後、Deep-UV光を全面照射し、現像、乾燥することにより、被覆樹脂層203の溶解すべき部位を除去した。以上の工程により、吐出口110やインク流路が形成された流路形成部材109が完成した。この流路形成部材109が形成された液体吐出ヘッド用基体100をダイシングソーなどにより分離切断、チップ化した。そして、発熱抵抗体を駆動するための電気的接合とインク供給部材の接合を行い、液体吐出ヘッドを完成させた。

## 【0074】

ここで作製した液体吐出ヘッドを用いてpH10のアルカリインクを吐出させて吐出評価を行なったところ、良好な画像記録を得ることができた。また、このインク中に液体吐出ヘッドを、60℃、3ヶ月浸漬させた後、インクを吐出させる吐出評価を行なったところ、良好な記録品位のものを得ることができたとともに、被覆樹脂層203の剥離は確認されなかった。

## 【0075】

また、上記液体吐出ヘッドを用いて吐出耐久試験を行なった。この試験は、駆動周波数5KHz、パルス幅1μsecとし、連続して吐出させて液体吐出記録ヘッドが吐出できなくなるまで寿命を調べた。その結果、耐久性の観点で $Ta_{100-x}Si_x$ 膜のXが70at.%以下が好ましく、より好ましくは50at.%以下であれば良い。

## 【0076】

## (実施例11)

図6は、本発明の実施例に係る液体吐出ヘッド用基体を形成する更に他の方法を説明する模式図である。

## 【0077】

ここで説明する実施例は、図6に示すように、上部保護層111の下にTa層が設けられている。熱作用部において、TaSiよりなる上層111とTaよりなる下層112とで構成されている。

## 【0078】

具体的には、上部保護層111として $Ta_{65}Si_{35}$ 膜、下層膜112としてTa膜を用いた場合を示す。

## 【0079】

下層112は、Taターゲットを用いて、スパッタリング法により、絶縁膜上に膜厚220nmのTa膜を形成した。その後、上層111として、 $Ta_{50}Si_{50}$ ターゲットを用いて、スパッタリング法により、膜厚100nmの $Ta_{65}Si_{35}$ の組成の膜を、

下層 1 1 2 上に形成した。

【 0 0 8 0 】

その後、 $Ta_{65}Si_{35}$  膜及び  $Ta$  膜の 2 層からなる膜のパターン形成を、一般的なフォトリソプロセスを用い、レジストパターンング（レジスト塗布、露光、現像）、 $Ta_{65}Si_{35}$  膜及び  $Ta$  膜のエッチング、レジスト剥離の順に行った。ここで、 $Ta_{65}Si_{35}$  膜及び  $Ta$  膜は連続でドライエッチングした。

【 0 0 8 1 】

この際、 $Ta_{65}Si_{35}$  膜及び  $Ta$  膜のパターン形状は露光時のフォトマスクパターンにより所望のパターンを選択することができる。

【 0 0 8 2 】

その後、実施例 1 0 と同様の工程を経て液体吐出ヘッドを完成させ、 $pH 10$  のアルカリインクを吐出させて吐出評価を行なったところ、良好な画像記録を得ることができた。また、このインク中に液体吐出ヘッドを、60、3ヶ月浸漬させた後、インクを吐出させる吐出評価を行なったところ、良好な記録品位のものを得ることができたとともに、被覆樹脂層 2 0 3 の剥離は確認されなかった。

【 0 0 8 3 】

（実施例 1 2）

ここで説明する実施例は、上部保護層 1 0 7 として、 $TaSi$  の傾斜組成膜を用いた場合を示す。詳細には、上部保護層 1 0 7 は、発熱抵抗層 1 0 4 から被覆樹脂層 2 0 3 に向かって、 $Si$  の含有量が増加する傾斜組成膜となっている。上部保護層 1 0 7 において、 $Ta$  と  $Si$  との組成比は、流路形成部材である被覆樹脂層 2 0 3 と接する面の方が、発熱抵抗層 1 0 4 と接する面と比較して  $Si$  の含有量が多くなっていることが好ましく、より密着性に対して有利となる。

【 0 0 8 4 】

本実施例では、 $Ta$  ターゲットと  $Si$  ターゲットとを用いた 2 元スパッタリング法を用い、 $Ta$  スパッタリングパワーと  $Si$  スパッタリングパワーを各々可変させて成膜した。最初は  $Ta$  ターゲットのみ 700 W のパワーを投入し、その後  $Ta$  ターゲットのパワーは固定し、 $Si$  ターゲットのパワーを増加させ、最終的には  $Ta$  ターゲットのパワーは 700 W、 $Si$  ターゲットは 600 W まで変化させながら膜厚方向で連続的に膜組成を変化させた  $TaSi$  膜を膜厚は 230 nm で形成した。これにより、発熱抵抗層 1 0 4 側の  $Ta$  から被覆樹脂層 2 0 3 側の  $Ta_{66}Si_{34}$  に向かって、 $Si$  の含有量が増加する傾斜組成膜となっている。ここでは膜組成が連続的に変化させた構成となっているが、段階的に変化させても良い。

【 0 0 8 5 】

上記した保護膜 1 0 7 を用いて、実施例 1 0 と同様に液体吐出ヘッドを完成させ、 $pH 10$  のアルカリインクを吐出させて吐出評価を行なったところ、良好な画像記録を得ることができた。また、このインク中に液体吐出ヘッドを、60、3ヶ月浸漬させた後、インクを吐出させる吐出評価を行なったところ、良好な記録品位のものを得ることができたとともに、被覆樹脂層 2 0 3 の剥離は確認されなかった。

【 0 0 8 6 】

（比較例 5）

実施例 1 0 ～ 1 2 の比較例として、上部保護層として  $Ta$  のみの単層膜を用いた場合を示す。

【 0 0 8 7 】

本比較例では、 $Ta$  ターゲットを用いて、スパッタリング法により膜厚 230 nm の  $Ta$  膜を形成し、実施例 1 0 と同様に液体吐出ヘッドを完成させた。

【 0 0 8 8 】

そして、この液体吐出ヘッドを用いて  $pH 10$  のアルカリインクを吐出させて吐出評価を行なったところ、良好な画像記録を得ることができた。しかしながら、このインク中に液体吐出ヘッドを、60、3ヶ月浸漬させた後、インクを吐出させる吐出評価を行なった

10

20

30

40

50

ところ、不吐出の部分が観察され、良好な記録品位のものを得ることはできなかった。また、液体吐出ヘッドを観察したところ、被覆樹脂層 203 の剥離が観察され、本来独立しているインク流路の部分で、インク流路間の連通箇所が確認された。

【0089】

(実施例 13)

図 9 は、本発明の実施例に係る液体吐出ヘッド用基体を形成する更に他の方法を説明する模式図である。

【0090】

ここで説明する実施例は、図 9 に示すように、発熱抵抗体に対応する上部保護層 111 のさらに上層に Ta の層 112 が設けられた 2 層構成となっている。このように熱作用部では、Ta よりなる上層 112 と TaSi よりなる下層 111 とで構成されている。

【0091】

具体的には、上部保護層 107 の上層膜 112 として Ta 膜、下層膜 111 として Ta<sub>69</sub>.<sub>1</sub>Si<sub>30</sub>.<sub>9</sub> 膜を用いた場合を示す。

【0092】

TaSi 膜 111 は、Ta ターゲットおよび Si ターゲットを用いて、2 元スパッタリング法により、絶縁膜上に膜厚 100 nm の Ta<sub>69</sub>.<sub>1</sub>Si<sub>30</sub>.<sub>9</sub> 膜を形成した。その後、Ta 膜 112 を、Ta ターゲットを用いて、スパッタリング法により、膜厚 200 nm で形成する。

【0093】

その後、Ta 膜及び Ta<sub>69</sub>.<sub>1</sub>Si<sub>30</sub>.<sub>9</sub> 膜の 2 層からなる膜のパターン形成を、一般的なフォトリソプロセスを用い、レジストパターンニング（レジスト塗布、露光、現像）、Ta 膜及び Ta<sub>69</sub>.<sub>1</sub>Si<sub>30</sub>.<sub>9</sub> のエッチング、レジスト剥離の順に行った。

【0094】

この際、Ta 膜上には流路形成部材が重ならないことが好ましく、流路形成部材は Ta<sub>69</sub>.<sub>1</sub>Si<sub>30</sub>.<sub>9</sub> 上に形成されるのが好ましい。このようなパターン形状は、露光時のフォトマスクパターンにより所望のパターンを選択することができる。

【0095】

その後、実施例 10 と同様の工程を経て Ta<sub>69</sub>.<sub>1</sub>Si<sub>30</sub>.<sub>9</sub> 膜 111 上の一部に重なるように、流路形成部材 109 を形成する。本構成にすることにより、Ta<sub>69</sub>.<sub>1</sub>Si<sub>30</sub>.<sub>9</sub> 膜 111 上に流路形成部材を形成させることにより、密着性を向上させることができた。一方、インクに接する上層膜 112 として Ta 膜を用いることにより、従来と同等の耐久性を得ることができた。次に、液体吐出ヘッドを完成させ、pH 10 のアルカリインクを吐出させて吐出評価を行なったところ、良好な画像記録を得ることができた。また、このインク中に液体吐出ヘッドを、60℃、3 ヶ月浸漬させた後、インクを吐出させる吐出評価を行ったところ、良好な記録品位のものを得ることができたとともに、被覆樹脂層 203 の剥離は確認されなかった。

【0096】

(本実施形態で得られる膜のエッチングレートについて)

表 3 の実施例 1 ~ 3 で成膜された各々の組成の金属膜上に、所定の形状にパターンニングされたフォトレジストを形成した試料を作製した。これに対し、リアクティブイオンエッチング装置を用いて、Cl<sub>2</sub> ガスを流量 100 sccm、圧力 1 Pa に導入し、500 W のパワーで各々の試料に対してドライエッチングを実施した。その結果、Si 量が増加するとエッチングレートは増加する傾向ではあるが、実施例 1 ~ 3 の膜のエッチングレートは、200 ~ 300 nm/min 程度であり、組成による依存性は低いことがわかった。

【0097】

これに対し、特許文献 2 に開示されている TaCr では、ドライエッチングによるエッチングレートは Cr 含有量に依存し、Cr 量が増加するとエッチングレートが大幅に低下し、組成による依存度が大きい。本発明の TaSi は、組成によるエッチングレートの影

10

20

30

40

50

響は少なく、T a C r とは、明らかに異なる。

【 0 0 9 8 】

以上、説明した実施例 1 0 ~ 1 3 は、液体吐出ヘッド用基体 1 0 0 上の上部保護層 1 0 7 の流路形成部材 1 0 9 と接する下面に T a S i 膜を形成したものである。これらの実施例によると、記録画像の高精細化に対応した小ドット化や高速記録に対応した例えば 1 インチ以上の長尺化、あるいは多様なインクを用いた場合にも上部保護層と液流路を形成する樹脂層との密着性が改善された。また、実施例 1 4 により、本発明の T a S i 膜は、ドライエッチング法を用いて大きく組成により依存することなくエッチング加工が可能であり、既存の装置を用いてパターン加工が可能である。その結果、高密度化を可能とする液体吐出ヘッド用基体及びこれを用いる液体吐出ヘッドを提供することが可能となった。

10

【 0 0 9 9 】

なお、上述の各実施例は、フォトリソグラフィ技術を用いて吐出口、インク流路等の流路形成部材を形成した液体吐出ヘッドについて説明してきた。しかしながら、本発明はこれに限られず、吐出口となるオリフィスプレートやインク流路を形成する天板を別体で構成し、これらを接着剤等により上部保護層の上に形成したのもも包含するものである。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 0 】

【図 1】本発明の実施例に係る液体吐出ヘッド用基体の部分断面図である。

【図 2】本発明の実施例に係る液体吐出ヘッド用基体を形成する方法を説明する模式図である。

20

【図 3】本発明の実施例に係る液体吐出ヘッド用基体を形成する他の方法を説明する模式図である。

【図 4】本発明の実施例に係る液体吐出ヘッド用基体の各層を成膜する成膜装置である。

【図 5】本発明の実施例に係る液体吐出ヘッドが適用される液体吐出記録装置の一構成例を示す外観図である。

【図 6】本発明の実施例に係る液体吐出ヘッド用基体を形成する更に他の方法を説明する模式図である。

【図 7】電圧を印加してからの上部保護層の温度変化と発泡状態とを説明する図である

【図 8】本発明の実施例に係る液体吐出ヘッド用基体を用いて、密着膜との密着性に対する組成依存性を説明する図である。

30

【図 9】本発明の実施例に係る液体吐出ヘッド用基体を形成する更に他の方法を説明する模式図である。

【符号の説明】

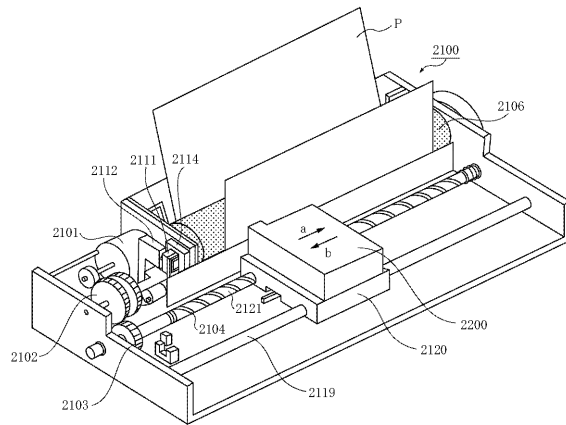
【 0 1 0 1 】

- 1 0 0 液体吐出ヘッド用基体
- 1 0 1 シリコン基板
- 1 0 2 蓄熱層
- 1 0 3 層間膜
- 1 0 4 発熱抵抗層
- 1 0 5 金属配線
- 1 0 6 保護層
- 1 0 7 上部保護層
- 1 0 8 熱作用部
- 1 0 9 液路形成部材
- 1 1 0 吐出口

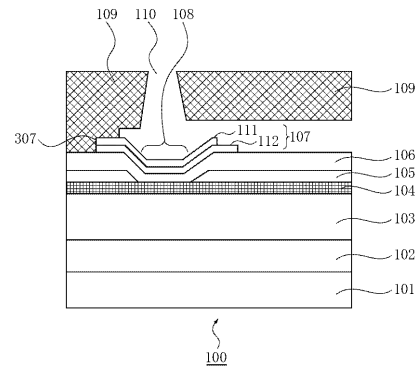
40



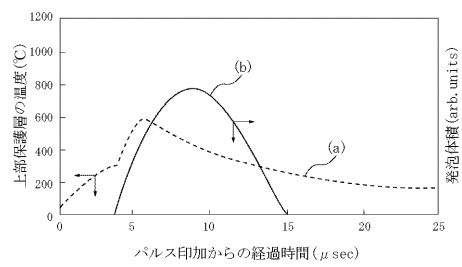
【図 5】



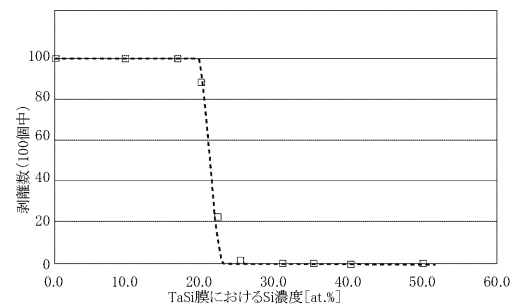
【図 6】



【図 7】

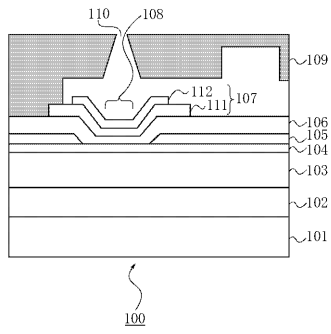


【図 8】





【図 9】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 松居 孝浩  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 尾崎 照夫  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
- (72)発明者 小室 博和  
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 山口 陽子

- (56)参考文献 特開2004-216875(JP,A)  
特開2003-145767(JP,A)  
特開平05-084910(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B41J 2/05