

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4702784号  
(P4702784)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日(2011.3.18)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>B 4 1 J</b>	<b>2/05</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 J	3/04	1 0 3 B
<b>B 4 1 J</b>	<b>2/16</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 J	3/04	1 0 3 H
G O 3 F	7/004	(2006.01)	G O 3 F	7/004	5 0 1
G O 3 F	7/075	(2006.01)	G O 3 F	7/004	5 0 3 Z
			G O 3 F	7/075	5 0 1

請求項の数 3 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2005-229865 (P2005-229865)  
 (22) 出願日 平成17年8月8日(2005.8.8)  
 (65) 公開番号 特開2007-44926 (P2007-44926A)  
 (43) 公開日 平成19年2月22日(2007.2.22)  
 審査請求日 平成20年7月30日(2008.7.30)

(73) 特許権者 000002185  
 ソニー株式会社  
 東京都港区港南1丁目7番1号  
 (73) 特許権者 591021305  
 太陽ホールディングス株式会社  
 東京都練馬区羽沢二丁目7番1号  
 (74) 代理人 100067736  
 弁理士 小池 晃  
 (74) 代理人 100086335  
 弁理士 田村 榮一  
 (74) 代理人 100096677  
 弁理士 伊賀 誠司  
 (72) 発明者 五十嵐 浩一  
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ  
 ニー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体吐出型記録ヘッドの流路構成材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

吐出エネルギー発生素子に液体を供給する流路の一部を構成するシリコン基板と、このシリコン基板上に形成され、上記流路の一部を構成する流路部材と、この流路部材の上記シリコン基板とは反対側の面に貼り合わされ、上記吐出エネルギー発生素子により押圧された上記液体を吐出するノズルが形成されたノズルシートとから構成される液体吐出型記録ヘッドの上記流路部材を構成する流路構成材料において、

数平均核体数が3であるフェノールノボラック型オキセタン化合物と、光カチオン重合開始剤と、2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランとを必須成分とするオキセタン樹脂組成物を含む液体吐出型記録ヘッドの流路構成材料。

【請求項2】

上記2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランの含有量は、0.1wt%以上、1wt%未満である請求項1記載の液体吐出型記録ヘッドの流路構成材料。

【請求項3】

上記数平均核体数が3であるフェノールノボラック型オキセタン化合物と、上記光カチオン重合開始剤と、上記2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランとの比が、100重量部：2重量部：0.5重量部である請求項1記載の液体吐出型記録ヘッドの流路構成材料。

【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、低応力、耐薬品性を有し、紫外線照射などによるパターン成形で形成された高精度な流路を有する液体吐出型記録ヘッドの流路構成材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液体吐出型記録ヘッドとしては、液体として例えばインクを吐出するインクジェット記録方式（液体噴射記録方式）に適用されるインクジェット記録ヘッドがある。このインクジェット記録ヘッドは、インクを微細な状態にして吐出する吐出口（オリフィス）と、この吐出口に連通する流路と、流路の一部に設けられたインク吐出圧力発生素子とからなる構成単位を複数備えている。そして、このようなインクジェット記録ヘッドで高品位の画像を得るためには、吐出口から吐出されるインクの小滴がそれぞれの吐出口より常に同じ体積、吐出速度で吐出されることが好ましい。

10

## 【0003】

このような吐出条件を実現するインクジェット記録ヘッドとしては、例えば下記の特許文献1～特許文献3等に記載されているものがある。特許文献1～特許文献3に記載されているインクジェット記録ヘッドは、インク吐出圧力発生素子が形成された基板上にインク流路及びオリフィス部からなるノズルが感光性樹脂材料やフォトレジストでパターン形成され、インク流路やノズルを形成する部材の上にガラス板などの蓋が接合されたものである。感光性樹脂材料やフォトレジストとしては、例えば、ジアゾレジン、P-ジアゾキノ、ビニルモノマーと重合開始剤を使用する光重合フォトポリマー、ポリビニルシナメート等と増感剤を使用する二量化型フォトポリマー、オルソキノンジアジドとフェノールノボラック樹脂との混合物、ポリビニルアルコールとジアゾ樹脂の混合物、4-グリシジルエチレンオキシドとベンゾフェノンやグリシジルカルコンとを共重合させたポリエーテル型フォトポリマー、N,N-ジメチルメタクリルアミドと例えばアクリルアミドベンゾフェノンとの共重合体、不飽和ポリエステル系感光性樹脂、不飽和ウレタン系感光性樹脂、二官能アクリルモノマーに光重合開始剤とポリマーとを混合した感光性組成物、重クロム酸フォトレジスト、非クロム系水溶性フォトレジスト、ポリケイ皮酸ビニル系フォトレジスト等が用いられる。

20

## 【0004】

また、上記吐出条件を実現する他のインクジェット記録ヘッドとしては、下記の特許文献4に記載されている製造方法によって得られたインクジェット記録ヘッドがある。特許文献4に記載されているインクジェット記録ヘッドの製造方法は、基板上的インク流路となる部分に溶解可能な樹脂でインク流路のパターンを形成し、このインク流路のパターンをエポキシ樹脂等で被覆し、基板を切断後にインク流路のパターンを形成している溶解可能な樹脂を溶出除去することによってインクジェット記録ヘッドが得られる。

30

## 【0005】

特許文献1～特許文献4に記載されているインクジェット記録ヘッドでは、いずれもインク流路の一部に設けられたインク吐出圧力発生素子となる例えば発熱抵抗体がインクの流れる方向と平行に設けられている。インクを吐出する吐出口は、インク流路の端部に設けられており、インクの流れる方向と垂直に設けられている。インクジェット記録ヘッドでは、発熱抵抗体に対して、吐出口がほぼ垂直に位置するため、発熱抵抗体上に形成される気泡の成長方向に対して、インクの吐出方向が垂直となり、気泡の成長方向とインクの吐出方向が異なる。

40

## 【0006】

このようなインクジェット記録ヘッドでは、インク流路の端部に位置する吐出口の一部が基板の端部より形成されるため、基板を切断することによりインク吐出圧力発生素子と吐出口との距離が設定される。このため、インク吐出圧力発生素子と吐出口との間の距離の制御においては、基板の切断精度が非常に重要となる。基板の切断は、ダイシングソー等の機械的手段にて行うことが一般的であり、このような機械的手段では高い精度を実現

50

することは困難である。

【0007】

また、インクジェット記録ヘッドでは、特許文献1～特許文献4とは異なり、インク吐出圧力発生素子である例えば電気熱変換素子と、吐出口とが対向して設けられており、電気熱変換素子上に形成される気泡の成長方向とインクの吐出方向とがほぼ同じ方向となっているものがある。このようなインクジェット記録ヘッドには、例えば下記の特許文献5及び特許文献6に記載されているものがある。特許文献5に記載されているインクジェット記録ヘッドは、電気熱変換素子が設けられた基板上に、オリフィスプレートとなるドライフィルムをパターンニングされた別のドライフィルムで接合し、オリフィスプレートとなるドライフィルムの電気熱変換素子と対向する位置にフォトリソグラフィによって吐出

10

【0008】

この特許文献5及び特許文献6に記載されているインクジェット記録ヘッドでは、いずれもオリフィスプレートが薄く、例えば厚さ20μm以下であり、かつ均一に作製することは困難である。また、このインクジェット記録ヘッドでは、たとえオリフィスプレートを作成できたとしても、インク吐出圧力発生素子が形成された基板との接合工程はオリフィスプレートの脆弱性により極めて困難となる。

【0009】

20

また、インクジェット記録ヘッドでは、インクを吐出口から同じ体積、吐出速度で吐出するという吐出条件の他に、微小なインク滴を正確な位置に吐出する必要がある。インクジェット記録ヘッドは、正確な位置にインクを吐出するため、吐出エネルギー発生部に設けられた電気熱変換素子と吐出口との距離（以下、「OH距離」と記す。）が短い方が好ましい。

【0010】

高精度のOH距離を有するインクジェット記録ヘッドの製造方法としては、特許文献7に記載されているような製造方法がある。特許文献7には、インク吐出圧力発生素子が形成された基板上に、溶解可能な樹脂にてインク流路となるインク流路パターンを形成する工程と、常温にて固体状のエポキシ樹脂を含む被覆樹脂を溶媒に溶解させたものを、インク流路パターンを形成している溶解可能な樹脂層上に溶剤コートすることによって、溶解可能な樹脂層上にインク流路壁となる被覆樹脂層を形成する工程と、インク吐出圧力発生素子の上方の被覆樹脂層に吐出口を形成する工程と、インク流路パターンを形成している溶解可能な樹脂層を溶出する工程とを有するインクジェット記録ヘッドの製造方法について記載されている。特許文献7に記載されているインクジェット記録ヘッドの製造方法では、高アスペクトのパターンを形成すること及び耐インク性の観点から、被覆樹脂に脂環式エポキシ樹脂のカチオン重合物が用いられる。

30

【0011】

また、インクジェット記録ヘッドでは、特許文献7及び特許文献8に記載された方法及び材料を用いることにより、新たに以下のような問題も生じている。

40

【0012】

これらの脂環式エポキシ樹脂のカチオン重合硬化物は、下地となる基板との接着力は優れているものの、内部応力が高いため、下地となる基板からの剥離が発生してしまう。また、脂環式エポキシ樹脂のカチオン重合硬化物は、膜自体の特にパターンエッジのようなコーナー部の応力集中が発生する部分には、クラック（膜割れ）も発生して、インクジェット記録ヘッドとしての信頼性を大きく低下させてしまう。また、これらの材料によっては、パターンニング性能が不十分で、インクジェット記録ヘッド用構造体として必要な微細なパターンニング性能が得られないものも多々含まれている。

【0013】

インクジェット記録ヘッドでは、特に長尺状に形成した場合やインク流路壁となる被覆

50

樹脂層の厚みが厚くなる場合、さらにはインク流路の構造が微細化、複雑化することにより、被覆樹脂層の剥離が生じたり、クラックが生じやすい。また、インクジェット記録ヘッドでは、画像品質を保持するため、インクが吐出されるヘッド表面をヘッドクリーニングして、ヘッド表面に付着した余分なインクを除去することが欠かせない。インクジェット記録ヘッドでは、ヘッドクリーニングする際に、クリーニング部材でヘッド表面をワイピングしたりするため、ヘッド表面にメカニカルな負荷がかかり、基板からの被覆樹脂層の剥離を助長してしまう虞がある。

【0014】

【特許文献1】特開昭56-123869号公報

【特許文献2】特開昭57-208255号公報

【特許文献3】特開昭57-208256号公報

【特許文献4】特開昭61-154947号公報

【特許文献5】特開昭58-8658号公報

【特許文献6】特開昭62-264957号公報

【特許文献7】特開平6-286149号公報

【特許文献8】特開平7-214783号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、低応力であり、紫外線照射などによるパターン成形が正確かつ容易である塗膜を形成できる液体吐出型記録ヘッドの流路構成材料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】

【0016】

本発明に係る液体吐出型記録ヘッドの流路構成材料は、吐出エネルギー発生素子に液体を供給する流路の一部を構成するシリコン基板と、このシリコン基板上に形成され、流路の一部を構成する流路部材と、この流路部材のシリコン基板とは反対側の面に貼り合わされ、吐出エネルギー発生素子により押圧された液体を吐出するノズルが形成されたノズルシートとから構成される液体吐出型記録ヘッドの流路部材を構成するものであり、数平均核体数が3であるフェノールノボラック型オキセタン化合物と、光カチオン重合開始剤と、2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランとを必須成分とするオキセタン樹脂組成物を含むものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、液体吐出型記録ヘッドの流路構成材料に数平均核体数が3であるフェノールノボラック型オキセタン化合物と、光カチオン重合開始剤と、2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランとを必須成分とするオキセタン樹脂組成物を含有させることにより、オキセタン化合物の持つ低ストレス材料としての特性から、低応力化でき、クラックを防止したり、流路を形成する流路構成材料の膜がシリコン基板から剥がれることを抑えることができ、耐久性に優れた流路を形成することができる。また、本発明によれば、液体吐出型記録ヘッドの流路構成材料にオキセタン樹脂組成物を含有させることによって、耐薬品性が得られる。これらのことから、本発明では、製造歩留まり及び品質が向上し、長期にわたって信頼性の高い液体吐出型記録ヘッドが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明が適用された液体吐出型記録ヘッドの流路構成材料について、図面を参照して説明する。この液体吐出型記録ヘッドの流路構成材料は、例えば液体としてインクを吐出するインクジェットプリンタ装置に設けられるインクジェット記録ヘッドのインク流路を形成する材料である。インクジェット記録ヘッド1は、図1に示すように、吐出エネルギー発生素子2aが設けられた基板2と、インクiを吐出エネルギー発生素子2aの周囲に供給するインク流路3を形成する流路部材4と、インクiを吐出するノズル5aが形

10

20

30

40

50

成されたノズルシート 5 とから構成される。ノズルシート 5 は、流路部材 4 の基板 2 が設けられている側とは反対側の面に、接着剤層 6 によって貼り合わされている。インクジェット記録ヘッド 1 は、インク流路 3 を挟み、吐出エネルギー発生素子 2 a と対向する位置にノズル 5 a が設けられている。

【 0 0 1 9 】

基板 2 は、例えばシリコン基板であり、表面の所定の箇所に吐出エネルギー発生素子 2 a として電気熱変換素子が半導体プロセスにより形成されている。また、基板 2 には、吐出エネルギー発生素子 2 a を制御する制御回路が形成されている。

【 0 0 2 0 】

インク流路部材 4 は、図 1 に示すように、インク流路 3 側の端面が流路壁 4 a となり、基板 2 及びノズルシート 5 と共にインク流路 3 の一部を構成している。インク流路部材 4 は、分子中に少なくとも 1 個のオキセタニル基を有するオキセタン化合物と、光カチオン重合開始剤とを必須成分とするオキセタン樹脂組成物を含有する流路構成材料を硬化したものである。

【 0 0 2 1 】

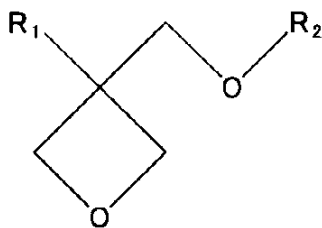
流路構成材料中のオキセタン樹脂組成物を構成するオキセタン化合物は、エポキシのオキシラン環に炭素が 1 つ増えた 4 員環をもつものである。このオキセタン化合物は、エポキシ化合物と比べて、カチオン硬化性が良好である。このオキセタン化合物のカチオン硬化物は、エポキシ硬化物よりはるかに大きな分子量をもち、強靱性と伸びをもった信頼性の高い機械的強度が出せ、より優れた耐水性や耐薬品性を示す。このオキセタン化合物のカチオン硬化物の特徴は、堅くて脆いエポキシ硬化物の特徴と大きく異なる。また、オキセタン化合物のカチオン硬化物は、4 員環のオキセタニル基由来の変異原生はなく安全性に関して、低分子量の光硬化性エポキシ樹脂より優位である。

【 0 0 2 2 】

オキセタン化合物には、分子中に 1 つのオキセタニル基を有する単官能オキセタン化合物、分子中に 2 つ以上のオキセタニル基を有する多官能オキセタン化合物がある。単官能オキセタン化合物は、下記の一般式 ( 1 ) で表わされる。

【 0 0 2 3 】

【 化 1 】



…( 化学式 1 )

【 0 0 2 4 】

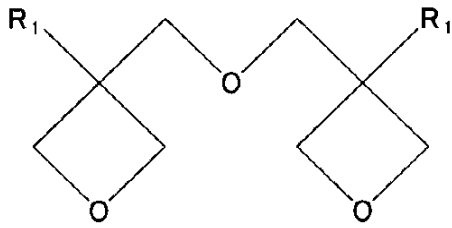
一般式 ( 1 ) において、R 1 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基若しくはチエニル基である。R 2 は、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基、1 - プロペニル基、2 - プロペニル基、2 - メチル - 1 - プロペニル基、2 - メチル - 2 - プロペニル基、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基又は 3 - ブテニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基又はフェノキシエチル基等の芳香環を有する基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基又はブチルカルボニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基又はブトキシカルボニル基等の炭素数 2 ~ 6 個のアルコキシカルボニル基、若しくはエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基又はペンチルカルバモイル基等の炭素数 2 ~ 6 個の N - アルキルカルバモイル基等である。

【 0 0 2 5 】

2つのオキサニル基を有する2官能オキサタン化合物は、下記一般式(2)および一般式(3)で表わされる。

【 0 0 2 6 】

【化2】



...(化学式 2)

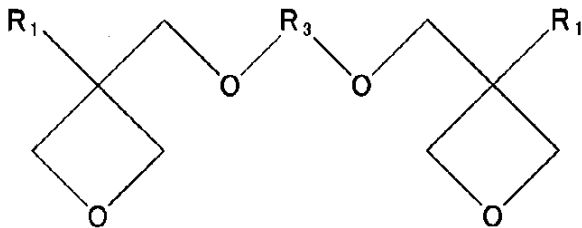
10

【 0 0 2 7 】

一般式(2)において、R1は、一般式(1)におけるものと同様である。

【 0 0 2 8 】

【化3】



...(化学式 3)

20

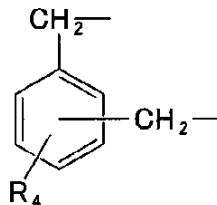
【 0 0 2 9 】

一般式(3)において、R1は、一般式(1)におけるものと同様である。R3は、炭素数1~12の線状又は分岐状飽和炭化水素類、炭素数1~12の線状又は分岐状不飽和炭化水素類、下記式(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)で示される芳香族炭化水素類、式(F)及び(G)で示されるカルボニル基を含む直鎖状又は環状のアルキレン類、式(H)及び(I)で示されるカルボニル基を含む芳香族炭化水素類から選択される2つの原子価を持った基である。その他の2官能オキサタン化合物としては、カルド型、ナフタレン型などが挙げられる。

30

【 0 0 3 0 】

【化4】

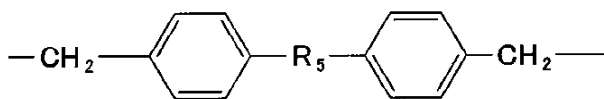


...(A)

40

【 0 0 3 1 】

【化5】

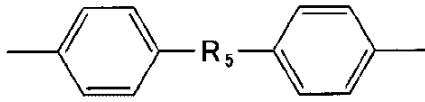


...(B)

【 0 0 3 2 】

50

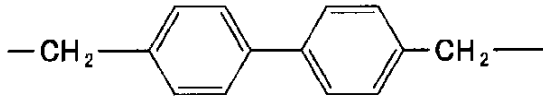
【化6】



... (C)

【0033】

【化7】

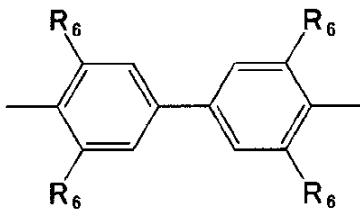


... (D)

10

【0034】

【化8】



... (E)

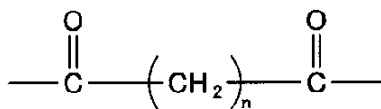
20

【0035】

式(A)～(E)において、R4は、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、アリー  
ル基、又はアラルキル基を表わし、R5は、-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-NH-、-  
SO<sub>2</sub>-、-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、又は-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-を表わし  
、R6は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表わす。

【0036】

【化9】



... (F)

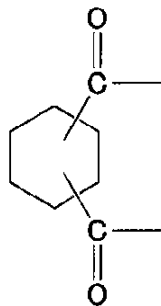
30

【0037】

式(F)において、nは1以上の整数を表わす。

【0038】

【化10】

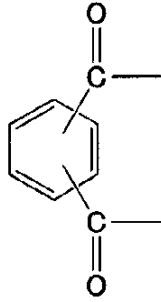


... (G)

40

【0039】

【化 1 1】

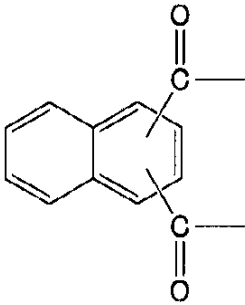


... (H)

10

【 0 0 4 0】

【化 1 2】



... (I)

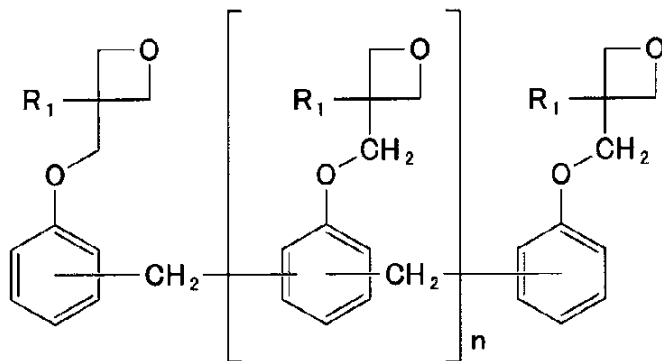
20

【 0 0 4 1】

3官能以上のオキセタン化合物としては、下記の一般式(4)に示すフェノールノボラック型オキセタン化合物、下記の一般式(5)に示すクレゾールノボラック型オキセタン化合物、や下記の一般式(6)及び一般式(7)に示すトリアジン骨格を持つオキセタン化合物が挙げられる。その他の3官能以上のオキセタン化合物としては、ポリ(ヒドロキシシスチレン)、カリックスアレーン類、又はシルセスキオキサン等のシリコーン樹脂類などの水酸基を有する樹脂とのエーテル化物、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体等も挙げられる。

【 0 0 4 2】

【化 1 3】

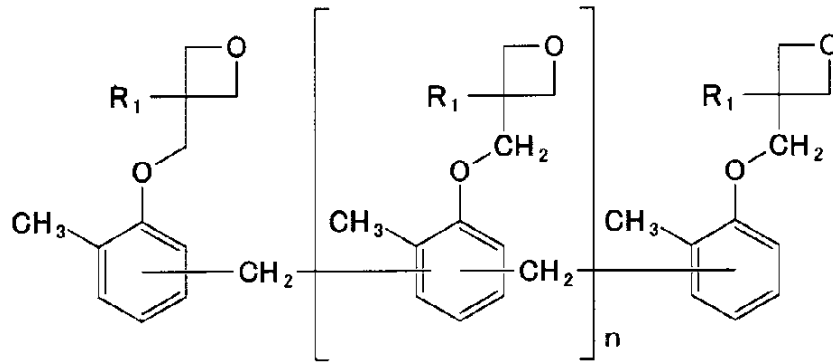


... (化学式 4)

40

【 0 0 4 3】

【化14】



10

…(化学式5)

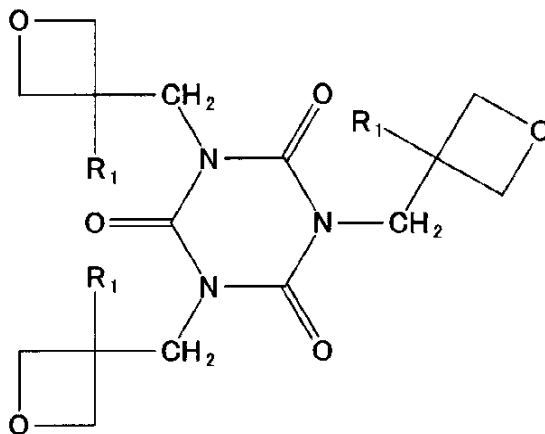
【0044】

一般式(4)～一般式(5)において、R1は一般式(1)におけるものと同様であり、nは1以上の整数を表す。また、このようなノボラック型オキセタン化合物は、その数平均核体数が3～10(nは、1～8)であることが好ましい。この数平均核体数が10を超えると、粘度が高くなって立体障害により架橋密度が上がらないからである。

【0045】

【化15】

20



…(化学式6)

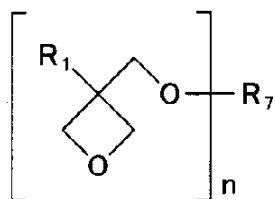
30

【0046】

一般式(6)において、R1は一般式(1)におけるものと同様である。

【0047】

【化16】



…(化学式7)

40

【0048】

一般式(7)において、R1は一般式(1)におけるものと同様であり、R7は、下記式(J)、(K)及び(L)で示されるような炭素数1～12の分岐状アルキレン基、式(M)、(N)及び(P)で示される芳香族炭化水素類である。また、nは、R7に結合している一般式(7)に示された官能基の数を表す。

【0049】

50



式(P)において、R8は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又はアリアル基を表わす。

【0056】

これらオキセタン化合物は単独または2種以上を混合して用いられる。選択としてより強い耐薬品性や耐久性を求めるのであれば、多官能オキセタン化合物の使用が好ましい。また、多官能オキセタン化合物の使用で要望の粘度が得られない場合は、単官能オキセタン化合物で希釈することも可能である。

【0057】

また、オキセタン化合物は、最終的にカチオン硬化度が高い硬化物が得られるが、エポキシ化合物やビニルエーテル化合物などを適切な量で添加することにより、反応初期の硬化速度を向上させることができる。この場合の添加量は、オキセタン化合物に対して5重量%から95重量%とすることが望ましい。

10

【0058】

また、オキセタン樹脂組成物を用いて、流路部材4を形成する場合には、上述したオキセタン化合物の他にカチオン重合開始剤が用いられる。流路構成材料に紫外線等の活性エネルギー線を照射してパターンニングする場合には、光カチオン重合開始剤が用いられ、単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0059】

市販されているものとしては、例えばユニオン・カーバイト社製のCYRACURE UVI-6950、UVI-6970、旭電化工業社製のオプトマーSP-150、SP-151、SP-152、SP-170、SP-171、日本曹達社製のCI-2855、デグサ社製のDegacere KI 85 B等のトリアリアルスルホニウム塩や非置換又は置換されたアリアルジアゾニウム塩、ジアリアルヨードニウム塩が挙げられる。また、スルホン酸誘導体としては、みどり化学社製のPAI-101等が挙げられる。

20

【0060】

これらの光カチオン重合開始剤の配合割合としては、上述したオキセタン化合物100重量部当たり、2～40重量部が適当である。2重量部よりも少ない場合には、活性エネルギー線の照射により生成する酸が少なく、パターン形成が困難になる。一方、40重量部よりも多い場合には、光カチオン重合開始剤自身の光吸収により感度が低下し易くなるので好ましくない。また、より硬化度を向上させたい場合には、熱重合カチオン開始剤や光カチオン増感剤を併用してもよい。

30

【0061】

以上のような構成の流路構成材料は、インク流路3を形成する流路部材4に用いることによって、分子中に少なくとも1個のオキセタン基を有するオキセタン化合物と、光カチオン重合開始剤とを必須成分とするオキセタン樹脂組成物によって、強靱性と伸びをもった信頼性の高い機械的強度が出せ、基板2から流路部材4が剥離したり、クラックが生じたりといった不具合が生じることを防止でき、製造歩留まりや品質の向上したインクジェット記録ヘッド1を形成することができる。また、流路構成材料の硬化物は、オキセタン樹脂組成物が含有されていることにより、エポキシ樹脂の硬化物と比べて応力が小さいため、エポキシ樹脂の硬化物で流路部材4を形成した場合よりも基板2から流路部材4が剥がれることを防止できる。また、流路構成材料は、オキセタン樹脂組成物により、耐水性や耐薬品性を有する流路部材4を形成することができる。

40

【0062】

また、流路構成材料には、上述したオキセタン化合物及び光カチオン重合開始剤から構成されるオキセタン樹脂組成物の他に、必要に応じて各種添加剤等を適宜添加することが可能である。添加剤としては、特に、オキセタン樹脂組成物と基板2との更なる密着力向上のために、カップリング剤を添加するが好ましい。カップリング剤には、アルミネート系、チタネート系、ジルコネート系、シラン系など選択可能で、シラン系が最も好ましい。

【0063】

50

アルミネート系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムジイソプロボキシモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等が挙げられる。

【0064】

チタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル・アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスフェイト)チタネート、テトラ(2-2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスフェイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート等が挙げられる。

10

【0065】

ジルコネート系カップリング剤としては、ジルコニウムテトラキスアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビスアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラキスエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシモノエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート等が挙げられる。

【0066】

シラン系カップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

20

【0067】

シラン系カップリング剤のうちアミン系のものは、光カチオン開始剤から出される酸を吸収して感度低下を起こすので望ましくない。また、添加剤の添加量は、流路構成材料全体に対して、0.1wt%以上、1wt%未満である。添加量が0.1wt%未満では、密着に対する効果が少なく、1wt%以上では現像速度が著しく低下してしまい、現像残りが発生したり、又は解像性が低下してしまう。

【0068】

オキセタン樹脂組成物をインクジェット記録ヘッド1の流路部材4に使用する場合には、最適な添加剤、即ちシラン系カップリング剤等を使用することで、無機成分が主体となる基板2と有機材料であるオキセタン樹脂組成物との界面における密着強度が向上し、インクiに曝された状態でも基板2に対する流路部材4の密着性を保持することが可能となり、インクジェット記録ヘッド1の信頼性向上につながる。

30

【0069】

また、オキセタン樹脂組成物は、溶剤に溶解させて使用することも可能である。これは、オキセタン樹脂組成物を溶剤に溶解させることにより、流路部材4を形成する際に基板2に必要な膜厚にてコーティングするにあたり、最適な粘度と塗布特性を得るのに都合が良いからである。

40

【0070】

溶剤としては、オキセタン化合物やその他の添加物を溶解させることができるものであればよい。例えば、メチルエチルケトンやシクロヘキサノン等のケトン類、トルエンやキシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、セロソルブやメチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルピトール、メチルカルピトール、ブチルカルピトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチルや酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセ

50

テート等の酢酸エステル類、エタノールやプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、オクタンやデカン等の脂肪族炭化水素類、石油エーテルや石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤類、リモネン等のテルペン類などが挙げられる。なかでもキシレンやトルエン等の芳香族炭化水素類を用いることにより、オキセタン樹脂組成物の良好な溶解性が得られる。

【0071】

次に、上述したオキセタン樹脂組成物を含有する流路構成材料により流路部材4が形成されたインクジェット記録ヘッド1の製造方法について説明する。

【0072】

まず、図2に示すように、基板2としてシリコン(Si)基板を用意する。この基板2の表面に、所定の個所に吐出エネルギー発生素子2aとしての電気熱変換素子を半導体プロセス等で形成する。また、基板2には、インクカートリッジからインクiをインク流路3に供給するインク供給口7を形成する。

10

【0073】

次に、図3に示すように、この基板2の吐出エネルギー発生素子2aが設けられた面に、分子中に少なくとも1個のオキセタニル基を有するオキセタン化合物と、光カチオン重合開始剤とを必須成分とするオキセタン樹脂組成物を含有する流路構成材料からなる材料樹脂層8を例えば12μm厚程度に形成する。

【0074】

次に、図4に示すように、材料樹脂層8に対して、インク流路形成部位に活性エネルギー線10が照射されないようにパターン形成されたマスク9を通してUV(ultraviolet)光等の活性エネルギー線10を照射し、この活性エネルギー線10にて露光する。材料樹脂層8の露光された部分は、硬化し、現像液に不溶となり、露光されなかった部分は、現像液に可溶となる。

20

【0075】

次に、図5に示すように、所定の現像液(図示せず)で材料樹脂層8の露光されていない部分を現像することにより、露光されていない部分の材料樹脂層8が除去される。残った材料樹脂層8は、インク流路3の一部の壁を構成する流路壁4aを有する流路部材4を形成する。

【0076】

次に、図1に示すように、インク流路3が形成された部分に予めノズル5aが形成され、流路部材4と接着される側に熱硬化型の薄い接着剤層6が形成されたノズルシート5を流路部材4に貼り合わせる。ノズルシート5を流路部材4に貼り合わせる際には、ノズル5aと吐出エネルギー発生素子2aとの位置関係を調整しながら、圧力や熱を併用して貼り合わせる。流路部材4にノズルシート5を貼り合わせることによって、基板2と、流路部材4と、ノズルシート5とによって囲まれたインク流路3が形成されたインクジェット記録ヘッド1が得られる。

30

【0077】

以上のようにして得られたインクジェット記録ヘッドは、図6に示すように、吐出エネルギー発生素子2aに対してパルス電流を供給し、吐出エネルギー発生素子2aを急速に加熱すると、図6(A)に示すように、吐出エネルギー発生素子2と接するインクiに気泡bが発生する。そして、インクジェット記録ヘッド1は、図6(B)に示すように、気泡bが膨張しながらインクiを加圧し、押圧されたインクiを液滴の状態でノズル5aより吐出する。また、インクジェット記録ヘッド1は、液滴の状態でインクiを吐出した後、インク供給口7からインク流路3にインクiを供給することによって、再び吐出前の状態へと戻る。

40

【0078】

インクジェット記録ヘッド1は、流路部材4に分子中に少なくとも1個のオキセタニル基を有するオキセタン化合物と、光カチオン重合開始剤とを必須成分とするオキセタン樹脂組成物が含有された流路構成材料を用いているため、硬化した際に収縮が小さく、強靱

50

性と伸びをもった信頼性の高い機械的強度が出せ、ヘッド表面をクリーニングした際等にヘッド表面に負荷がかかっても基板 2 から流路部材 4 が剥離したり、流路部材 4 にクラックが生じたりといった不具合が生じることを防止できる。また、インクジェット記録ヘッド 1 は、流路部材 4 にオキセタン樹脂組成物を含有する流路構成材料を用いることによって、耐水性や耐薬品性が得られる。さらに、インクジェット記録ヘッド 1 では、流路構成材料にオキセタン樹脂組成物の他に添加剤を含有させることにより、インク i が接しても、基板 2 と流路部材 4 との密着性が維持される。これらのことから、このインクジェット記録ヘッド 1 では、長期間にわたって信頼性が得られる。

【 0 0 7 9 】

また、インクジェット記録ヘッド 1 では、流路部材 4 にオキセタン樹脂組成物を含有した流路構成材料を用いることによって、流路部材 4 を長尺状や厚みを厚くしたりでき、複雑で微細なインク流路 3 も正確かつ容易に形成することができる。

【 0 0 8 0 】

なお、上述したインクジェット記録ヘッド 1 では、吐出エネルギー発生素子 2 a として電気熱変換素子を用いたものを例に挙げて説明したが、このことに限定されず、例えばピエゾ素子といった電気機械変換素子等によってインク i を電気機械的にノズルより吐出させる電気機械変換方式であってもよい。

【 0 0 8 1 】

また、上述では、プリンタ装置を例に挙げて説明したが、このことに限定されず、他の液体吐出装置に広く適用することが可能である。例えばファクシミリやコピー機等にも適用可能である。

【実施例】

【 0 0 8 2 】

以下、本発明を適用した流路構成材料について物性の検討及びこの流路構成材料を用いたインクジェット記録ヘッドの耐インク性及び印画品質評価を行った。

【 0 0 8 3 】

オキセタン樹脂組成物の物性の検討

樹脂においての問題点、即ち樹脂の硬化後の内部応力について確認するため、以下の実験を行った。内部応力の確認は、樹脂の硬化前の膜厚と、硬化後の膜厚とを観測することにより行う。両者の膜厚が等しいときには、樹脂の硬化に伴う体積変化による内部応力が極めて少ないものと考えられることができる。

【 0 0 8 4 】

実施例 1

実施例 1 では、以下の表 1 に示すオキセタン樹脂組成物を含有する流路構成材料を 6 インチウェハにスピコートし、ホットプレートで 90 °C、5 min のプリベーク後に、200 μm になるよう塗布し、ミラープロジェクション露光機 (MPA 600FA : キヤノン社製) で 1 J / cm<sup>2</sup> 露光し、ホットプレートで 90 °C、5 min のポストベーク後、200 °C、1 時間の硬化を行い、オキセタン樹脂組成物の硬化膜を得た。

【 0 0 8 5 】

10

20

30

【表 1】

フェノールノボラック型 オキセタン化合物 (平均核体数3)	100重量部
光カチオン重合開始剤 (SP-170:旭電化工業製)	2重量部
シランカップリング剤 (2-(3,4エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン)	0.5重量部
有機溶剤 (石油ナフサ:イブゾール150: 出光興産社製)	100重量部

10

【0086】

比較例 1

比較例 1 では、以下の表 2 に示す脂環式エポキシ樹脂組成物を含有する流路構成材料を用いて、実施例 1 と同様にして脂環式エポキシ樹脂組成物の硬化膜を得た。

【0087】

【表 2】

脂環式エポキシ樹脂 (EHPE-3150:ダイセル化学製)	100重量部
光カチオン重合開始剤 (SP-170:旭電化工業製)	2重量部
シランカップリング剤 (2-(3,4エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン)	0.5重量部
有機溶剤 (キシレン)	100重量部

20

30

【0088】

実施例 1 及び比較例 1 で得られたそれぞれの硬化膜について、200 で 1 時間ホットプレートにて硬化後の膜厚をそれぞれ測定した。測定した結果、表 1 に示すオキセタン樹脂組成物では、膜厚の減少が観測されなかったが、表 2 に示す脂環式エポキシ樹脂組成物では、膜厚の減少が観測された。

【0089】

また、得られたそれぞれの硬化膜について、薄膜ストレス測定装置で測定したところ、表 2 に示す脂環式エポキシ樹脂組成物の硬化膜よりも、表 1 に示すオキセタン樹脂組成物の方が応力が格段に低下していた。

40

【0090】

インクジェット記録ヘッドの耐インク性及び印画品質評価

実施例 2

実施例 2 では、次のようにしてインクジェット記録ヘッドを作製した。まず、図 2 に示すように、所定の個所に吐出エネルギー発生素子 2 a としての電気熱変換素子が形成されたシリコン (Si) 基板を用意した。また、基板 2 には、インクカートリッジからインク i をインク流路 3 に供給するインク供給口 7 を予め形成した。

【0091】

次に、図 3 に示すように、この基板 2 の吐出エネルギー発生素子 2 a が設けられた面に、分子中に少なくとも 1 個のオキセタニル基を有するオキセタン化合物と、光カチオン重

50

合開始剤とを必須成分とするオキセタン樹脂組成物を含有する流路構成材料からなる材料樹脂層 8 を 12 μm 厚で形成した。

【0092】

次に、図 4 に示すように、材料樹脂層 8 に対して、インク流路形成部位に活性エネルギー線 10 が照射されないようにパターン形成されたマスク 9 を通して UV (ultraviolet) 光等の活性エネルギー線 10 を照射し、この活性エネルギー線 10 にて露光した。材料樹脂層 8 の露光された部分は、硬化し、現像液に不溶となり、露光されなかった部分は、現像液に可溶となる。

【0093】

次に、図 5 に示すように、所定の現像液 (図示せず) で材料樹脂層 8 の露光されていない部分を現像することにより、露光されていない部分の材料樹脂層 8 を除去した。残った材料樹脂層 8 は、インク流路 3 の一部の壁を構成する流路壁 4 a を有する流路部材 4 を形成した。

10

【0094】

次に、図 1 に示すように、インク流路 3 が形成された部分に予めノズル 5 a が形成され、流路部材 4 と接着される側に熱硬化型の薄い接着剤層 6 が形成されたノズルシート 5 を流路部材 4 に貼り合わせた。ノズルシート 5 を流路部材 4 に貼り合わせる際には、ノズル 5 a と吐出エネルギー発生素子 2 a との位置関係を調整しながら、圧力や熱を併用して貼り合わせた。流路部材 4 にノズルシート 5 を貼り合わせることによって、基板 2 と、流路部材 4 と、ノズルシート 5 とによって囲まれたインク流路 3 が形成されたインクジェット記録ヘッド 1 を作製した。

20

【0095】

比較例 2

比較例 2 では、インク流路を形成する流路部材 4 の材料に上記表 2 に示す脂環式エポキシ樹脂組成物を含有する流路構成材料を用いこと以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録ヘッド 1 を作製した。

【0096】

実施例 2 及び比較例 2 で得られたインクジェット記録ヘッド 1 を黒インクに 60、1 週間浸漬させ、インク浸漬テストを行った。ここで、黒インクには、純水、エチレングリコール、黒色染料等で構成されたものであり、LPR-5000 用 (ソニー株式会社製) のインクを用いた。

30

【0097】

インク浸漬テストを行った結果、流路部材 4 を形成する材料に表 1 に示すオキセタン樹脂組成物を含有する流路構成材料を用いた実施例 1 のインクジェット記録ヘッド 1 では、基板 2 からインク流路壁 4 a が剥離する等の変化は何も見られなかった。一方、流路部材 4 を形成する材料に表 2 に示す脂環式エポキシ樹脂組成物を含有する流路構成材料を用いた実施例 2 のインクジェット記録ヘッド 1 では、インクへの浸漬後に流路部材 4 の一部に硬化による応力が原因と考えられる剥がれがみられた。

【0098】

印画品質評価は、実施例 2 及び比較例 2 のそれぞれのインクジェット記録ヘッド 1 にて、上記黒インクを使用し、文字品位確認用印画パターンの連続印刷評価を約 2 万枚にわたって行った。実施例 2 のインクジェット記録ヘッド 1 による印画では、流路部材 4 に起因すると見られるような印画品質の劣化は観察されなかった。一方、比較例 2 のインクジェット記録ヘッド 1 による印画では、流路部材 4 の剥がれが原因と見られる印画品質の劣化が見られた。

40

【0099】

以上のことから、本発明を適用したオキセタン樹脂組成物が含有された流路構成材料でインク流路 3 を形成する流路部材 4 を作製することにより、オキセタン樹脂の持つ低応力材料としての特性から、内部応力が少なくでき、基板 2 からの剥がれが抑えられ、耐久性に優れたインク流路 3 を形成することができた。これにより、この流路構成材料で流路部

50

材4を形成することは、長期にわたって信頼性の高いインクジェット記録ヘッド1が得られるようになる。

【図面の簡単な説明】

【0100】

【図1】本発明を適用したインクジェット記録ヘッドの断面図である。

【図2】基板に吐出エネルギー発生素子及びインク供給口が形成された状態を示す断面図である。

【図3】基板上に、材料樹脂層を形成した状態を示す断面図である。

【図4】基板上に形成された材料樹脂層に活性エネルギー線を照射している状態を示す断面図である。

【図5】基板上にインク流路壁が形成された状態を示す断面図である。

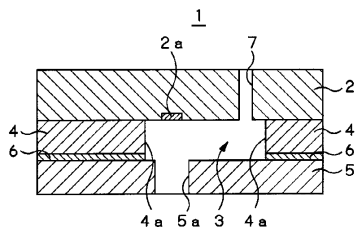
【図6】インクジェット記録ヘッドを示しており、同図(A)は吐出エネルギー発生素子上に気泡が発生した状態を模式的に示す断面図であり、同図(B)はノズルよりインクを吐出される状態を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

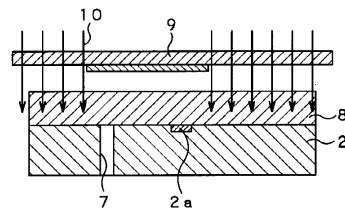
【0101】

1 インクジェット記録ヘッド、2 基板、2a 吐出エネルギー発生素子、3 インク流路、4 インク流路壁、5 ノズルシート、5a ノズル、6 接着剤層、7 インク供給口、8 材料樹脂層、9 マスク、10 活性エネルギー線

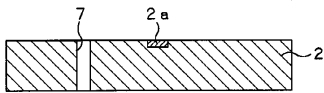
【図1】



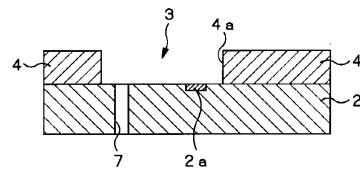
【図4】



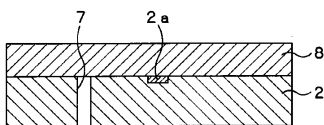
【図2】



【図5】



【図3】





---

フロントページの続き

- (72)発明者 小野 章吾  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 富田 学  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 河野 稔  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 宇敷 滋  
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内
- (72)発明者 槇田 昇平  
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内

審査官 里村 利光

- (56)参考文献 特開2005-074747(JP,A)  
特開2001-329050(JP,A)  
特開2000-336133(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B41J 2/015 - 2/205