



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97190031.0

[43]公开日 1998年4月1日

[11] 公开号 CN 1177945A

[22]申请日 97.1.17

[30]优先权

[32]96.1.23 [33]JP[31]9282 / 96

[32]96.11.13[33]JP[31]302218 / 96

[32]96.12.2 [33]JP[31]322033 / 96

[86]国际申请 PCT / JP97 / 00088 97.1.17

[87]国际公布 WO97 / 27059 日 97.7.31

[85]进入国家阶段日期 97.9.22

[71]申请人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 白井隆宽 福岛均 宫下悟

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 杨丽琴

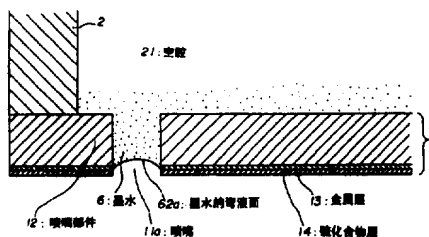
权利要求书 3 页 说明书 25 页 附图页数 12 页

[54]发明名称 喷墨打印头、其制造方法及油墨

[57]摘要

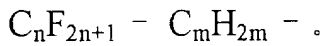
一种由在喷嘴板 1 的面上形成的喷嘴 (11) 吐出油墨滴的喷墨打印头, 其中, 在上述的喷嘴面上形成金属层 (13) 和硫化合物层 (14)。由于金属层 (13) 中的金原子与硫化合物层 (14) 中的硫原子通过共价键结合而形成了具有疏水性的薄膜。

由于在喷嘴面上没有油墨残留, 因此不会发生油墨滴被残留的油墨引导, 致使吐出方向歪曲等弊病。

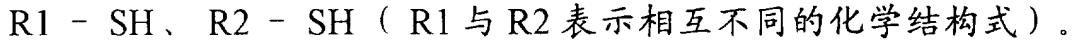


权 利 要 求 书

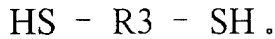
1. 一种喷墨打印头，它是一种从喷嘴面上形成的喷嘴中吐出油墨滴的喷墨打印头，其特征在于形成疏水层，该疏水层具有在上述喷嘴面上形成的含金属的金属层与在该金属层上形成的由硫化合物构成的硫化化合物层。
5
2. 权利要求 1 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述疏水层在形成上述喷嘴面的部件与上述金属层之间，具有由镍、铬、钽或钛中的一种或其合金构成的中间层。
3. 权利要求 1 或 2 中所述的喷墨打印头，其特征在于，在上述喷嘴的内壁上，形成上述疏水层。
10
4. 权利要求 1 或 2 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述喷嘴设置在上述喷嘴面上形成的凹部的内部。
5. 权利要求 1 或 2 中所述的喷墨打印头，其特征在于，它具有可注入油墨的内腔和用于使该内腔发生体积变化的加压装置，通过上述内腔的体积变化，使油墨滴从上述喷嘴中吐出。
15
6. 权利要求 5 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述加压装置由压电元件构成。
7. 权利要求 5 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述加压装置由发热元件构成。
8. 一种喷墨打印头，其特征在于，上述硫化合物是硫醇化合物。
20
9. 权利要求 8 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物具有下述结构，
$$R - S - H \quad (R \text{ 为 烃 基 })。$$
10. 权利要求 8 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R 具有下述结构，
25
$$C_n H_{2n+1} -。$$
11. 权利要求 8 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R 具有下述结构，
$$C_n F_{2n+1} -。$$
12. 权利要求 8 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R 具有下述结构，
30



13. 权利要求 1 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述硫化合物由下述 2 种硫醇分子的混合物构成,



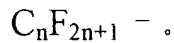
5 14. 权利要求 1 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述硫化合物由下述化学结构式构成,



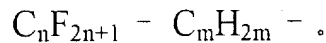
15. 权利要求 1 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述硫化合物由下述化学结构式构成,



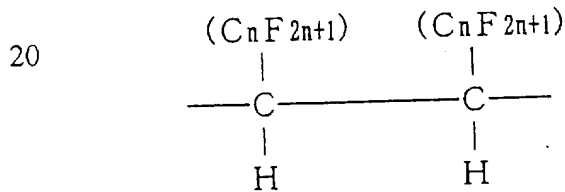
16. 权利要求 13 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述硫醇化合物的 R1 和/或 R2 具有下述化学结构式,



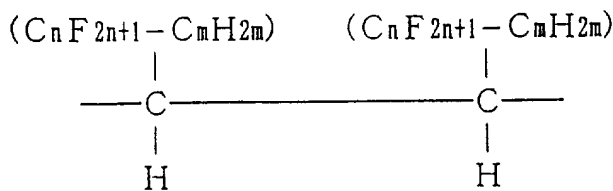
15 17. 权利要求 13 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述硫醇化合物的 R1 和/或 R2 具有下述化学结构式,



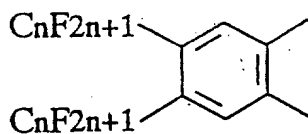
18. 权利要求 14 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述硫醇化合物的 R3 具有下述化学结构式,



25 19. 权利要求 14 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述硫醇化合物的 R3 具有下述化学结构式,

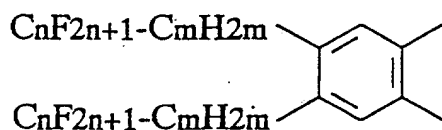


30 20. 权利要求 14 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述硫醇化合物的 R3 具有下述化学结构式,



5

21. 权利要求 14 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述硫醇化合物的 R3 具有下述化学结构式,



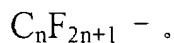
10

22. 权利要求 15 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述硫醇化合物的 R4 具有下述化学结构式,



15

23. 权利要求 15 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述硫醇化合物的 R4 具有下述化学结构式,



24. 一种喷墨打印头, 其特征在于, 权利要求 1 和 2 中所述的喷嘴部件由硅或陶瓷组成。

20

25. 一种喷墨打印头的制造方法, 其特征在于, 该制造方法具有在喷嘴部件的喷嘴面上形成金属层的工序和把已形成上述金属层的基材浸渍在溶解有硫化合物的溶液中的工序。

26. 一种油墨, 它是用于权利要求 1 或 2 中所述的喷墨打印头的油墨, 其特征在于, 其中含有硫化合物。

25

27. 权利要求 1 中所述的喷墨打印头, 其特征在于, 上述的硫化合物层使用一种能使得在该硫化合物层表面上的水形成大约 100 度以上的静态接触角的材料。

说明书

喷墨打印头、其制造方法及油墨

技术领域

5 本发明涉及喷墨打印头，特别地，涉及将油墨有选择地附着在记录介质上的喷墨打印头的喷嘴面的改良。

现有技术

10 喷墨打印机被要求高速打印、低噪音、高打印质量等。喷墨打印头也被赋予优良的性能。为了满足这些要求，喷墨打印头的喷嘴面的状态是非常重要的。

15 喷嘴面上有时附着有油墨、纸屑等。一旦有这些附着物，从喷嘴吐出油墨时，油墨受这些附着物的引导，不按原本的吐出方向吐出。一旦附着物的附着量增大，就不能形成油墨滴。为了消除这些弊端，赋予喷嘴面不沾油墨的性质、疏油墨性（即疏水性）是很重要的。通过赋予喷嘴面疏油墨性，可以减少油墨、纸屑等的附着。作为赋予该疏油墨性的技术，有人提出了在喷嘴面上形成硅系化合物或氟系化合物的方法。

20 但是，形成硅系化合物等的喷嘴面存在着不耐各种油墨腐蚀的问题。硅系化合物是以硅氧烷键（ $\text{Si} - \text{O}$ ）为基本结构。该硅氧烷键容易被碱切断。因此，喷嘴面对含碱成分的油墨缺乏耐蚀性。即，用于喷墨打印机的油墨，是以水作为基质，向其中加入染料、溶剂、表面活性剂等许多成分而成的体系。染料是酸与碱的盐。盐在水中电离，生成碱（铵离子、钠离子、钙离子等）。而且为了使溶剂也能渗透纸张，使用化学活性高的材料，以便溶解纸的纤维，这种溶剂当然也具有分解硅化合物的作用。

25 另外，氟系化合物与喷嘴面的粘合力小。因此，在对打印头进行清扫（以下简称为擦拭）以便擦去附着在喷嘴面上的油墨、纸屑等时，存在该化合物容易从喷嘴面上剥离下来的问题。一旦具有疏油墨性的膜被除去，就不能以简便的方法进行再处理。因此，即使喷墨打印头的其他部分正常动作，也必须更换喷墨打印头整体。

30 本发明的第一个目的在于，提供一种具有疏水性、墨滴吐出性能不易劣化的喷墨打印头及其制造方法。

本发明的第二个目的在于，提供一种相对于喷嘴面的磨耗，其疏水性不易劣化的喷墨打印头及其油墨。

发明的公开

第1发明用于解决第一个目的。即，一种喷墨打印头，它是一种从喷嘴面上形成的喷嘴中吐出墨滴的喷墨打印头，其特征在于，形成疏水层，该疏水层具有在上述喷嘴面上形成的含金属的金属层与在该金属层上形成的由硫化合物构成的硫化合物层。

第2发明用于解决第一目的。即，权利要求1中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述疏水层在形成上述喷嘴面的部件与上述金属层之间，具有由镍、铬、钽或钛中的任一种或其合金构成的中间层。

第3发明用于解决第二目的。即，权利要求1或2中所述的喷墨打印头，其特征在于，在上述喷嘴的内壁上，形成上述疏水层。

第4发明用于解决第二目的。即，权利要求1或2中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述喷嘴设置在上述喷嘴面上形成的凹部的内部。

第5发明用于解决第一目的。即，权利要求1或2中所述的喷墨打印头，其特征在于，它具有可注入油墨的内腔（キャビティ）和用于使该内腔发生体积变化的加压装置，通过上述内腔的体积变化，使墨滴从上述喷嘴中吐出。

第6发明用于解决第一目的。即，权利要求5中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述加压装置由压电元件构成。

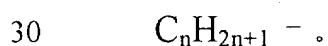
第7发明用于解决第一目的。即，权利要求5中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述加压装置由发热元件构成。

第8发明用于解决第一目的。即，一种喷墨打印头，其特征在于，上述硫化合物是硫醇化合物。

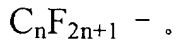
第9发明用于解决第一目的。即，权利要求8中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物具有下述结构，



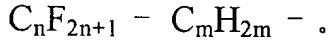
第10发明用于解决第一目的。即，权利要求8中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的R具有下述结构，



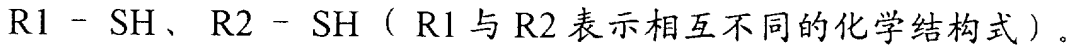
第11发明用于解决第一目的。即，权利要求8中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的R具有下述结构，



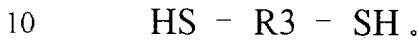
第 12 发明用于解决第一目的。即，权利要求 8 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R 具有下述结构，



5 第 13 发明用于解决第一目的。即，权利要求 1 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫化合物由下述 2 种硫醇分子的混合物构成，



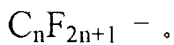
第 14 发明用于解决第一目的。即，权利要求 1 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫化合物由下述化学结构式构成，



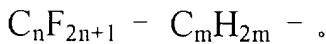
第 15 发明用于解决第一目的。即，权利要求 1 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫化合物由下述化学结构式构成，



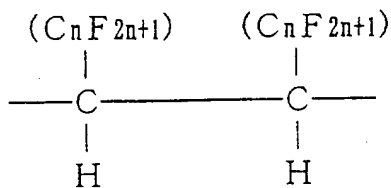
15 第 16 发明用于解决第一目的。即，权利要求 13 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R1 和/或 R2 具有下述化学结构式，



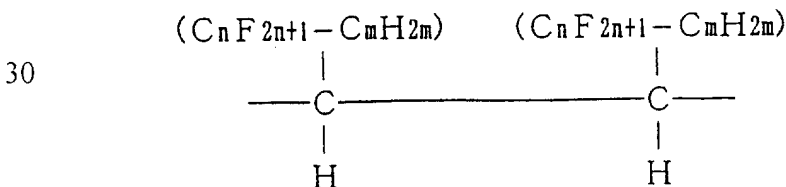
第 17 发明用于解决第一目的。即，权利要求 13 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R1 和/或 R2 具有下述化学结构式。



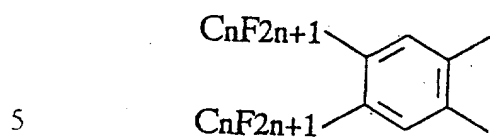
20 第 18 发明用于解决第一目的。即，权利要求 14 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R3 具有下述化学结构式，



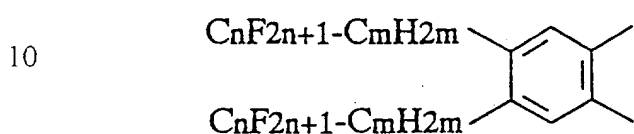
第 19 发明用于解决第一目的。即，权利要求 14 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R3 具有下述化学结构式，



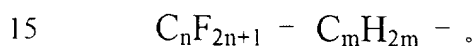
第 20 发明用于解决第一目的。即，权利要求 14 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R3 具有下述化学结构式，



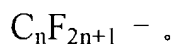
第 21 发明用于解决第一目的。即，权利要求 14 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R3 具有下述化学结构式，



第 22 发明用于解决第一目的。即，权利要求 15 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R4 具有下述化学结构式，



第 23 发明用于解决第一目的。即，权利要求 15 中所述的喷墨打印头，其特征在于，上述硫醇化合物的 R4 具有下述化学结构式，



第 24 发明用于解决第一目的。即，一种喷墨打印头，其特征在于，权利要求 1 和 2 中所述的喷嘴部件由硅或陶瓷组成。

第 25 发明用于解决第一目的。即，一种喷墨打印头的制造方法，其特征在于，该制造方法具有在喷嘴部件的喷嘴面上形成金属层的工序和把已形成上述金属层的基材浸渍在溶解有硫化合物的溶液中的工序。

第 26 发明用于解决第二目的。即，一种油墨，它是用于权利要求 1 或 2 中所述的喷墨打印头的油墨，其特征在于，其中含有硫化合物。

第 27 发明用于解决第一目的。即，其特征在于，权利要求 1 中所述的硫化合物层使用一种能使得在该硫化合物层表面上的水形成大约 100 度以上的静态接触角的材料。

对附图的简单说明

30 图 1：喷墨打印机的整体斜视图。

图 2：说明喷墨打印头的结构的斜视图。

图 3：喷墨打印头的主要部分的斜视图（部分截面图）。

图 4：喷墨打印头的动作原理图。

图 5：实施方案 1 中喷嘴板的截面图。

图 6：硫醇分子与金结合的说明图。

图 7：硫原子与金原子结合的说明图。

5 图 8：金表面上硫醇分子的配置说明图。

图 9：无疏油墨性的喷墨打印头的吐出说明图。

图 10：具有疏油墨性的喷墨打印头的吐出说明图。

图 11：实施方案 1 中设置中间层的喷嘴板的截面图。

图 12：实施方案 2 中在喷嘴内设置疏油墨性层的喷嘴板的截面图。

10 图 13：实施方案 3 中在喷嘴上设置阶形的喷嘴板的截面图。

图 14：实施方案 4 中使用发热元件的喷墨打印头的斜视图。

实施发明的最佳方案

以下，参照附图说明实施本发明的最佳方案。

(实施方案 1)

15 图 1 表示使用本实施方案的喷墨打印头的打印机的斜视图。如图所示，本实施方案的喷墨打印机 100 是由主机 102 装备本发明中所说的喷墨打印头 101、托架 103 等构成。将纸 105 放置在托架 103 中。由图中未示出的计算机提供打印数据时，图中未示出的内部辊将纸张 105 送入主机 102 中。当纸张 105 通过辊的近旁时，由按图中箭头方向驱动的喷墨打印头 101 打印，从出口 104 排出。一旦墨滴不能正确地从喷墨打印头 101 吐出，则在纸上打印的文字等将被污染或者变浅。

20 图 2 表示说明本实施方案的喷墨打印头结构的斜视图。如图所示，喷墨打印头 101 由设置有喷嘴 11 的喷嘴板 1 以及设置有振动板 3 的流道基板 2 嵌入筐体 5 中而构成。流道基板 2 称为加压室基板，形成内腔（加压室）21、侧壁 22 和贮槽 23 等。本发明的特征涉及该喷墨打印头的喷嘴板的表面加工。

应予说明，本实施方案中，积蓄油墨的贮槽被设置在流道基板中，但也可使喷嘴板成为多层结构，在其内部设置贮槽。

30 图 3 表示将喷嘴板 1、流道基板 2 以及振动板 3 层压在一起而构成的喷墨打印头的主要部分结构的斜视图。为了易于理解，示出了部分截面。如图所示，喷墨打印头的主要部分具有将流道基板 3 夹在喷嘴板 1 和振动板 3 之间的结构。流道基板 3 通过蚀刻硅单晶基片等，形成了多个各

自具有加压室功能的内腔 21。各内腔 21 之间被侧壁 22 隔离。各内腔 21 通过供给口 24 而与贮槽 23 相连通。喷嘴板 1 上，在相当于流道基板 3 的内腔 21 的位置上设置喷嘴 11。振动板 3 通过例如热氧化膜等而构成。在相当于振动板 3 上的内腔 21 的位置上，形成压电元件 4。而且，振动板 3 上还设置油墨罐口 31。压电元件 4 的结构是将例如 PZT 元件等用上部电极和下部电极（图中未示出）夹持。以下参照从图 3 中 A - A 线处剖开的喷墨打印头的截面图进行说明。

参照图 4，示出喷墨打印头的动作原理。油墨从筐体 5 的油墨罐中，通过设置在振动板 3 上的油墨罐口 31 供给到贮槽 23 内。由该贮槽 23 通向供给口 24，油墨流入各内腔 21 中。如果压电元件 4 向其上部电极和下部电极之间施加电压，则可使其体积发生变化。该体积变化导致振动板 3 变形，从而使内腔 21 的体积发生变化。未施加电压的状态下振动板 3 不变形。但是，一旦施加电压，则变形到该图中虚线所示的变形后振动板 3b 或变形后 4b 压电元件的位置。一旦内腔 21 内的体积发生变化，则充满内腔的油墨 6 的压力升高，墨滴 61 就从喷嘴 11 中吐出。

图 5 表示本实施方案中喷嘴板的层状结构的截面图。该图是将图 3 和图 4 的喷嘴附近放大的截面图。符号 1a 表示本方案的喷嘴板。喷嘴板 1a 是在喷嘴部件 12 的墨滴吐出侧，由金属层 13 和硫化物层 14 层压而构成。图 2 和图 3 的相同构件处使用相同符号。喷嘴 11a 处，油墨的表面张力使油墨生成弯液面 62a。即，由于硫化物层 14 的疏油墨性，使得充满内腔 21 的油墨不会在喷嘴板 1a 的表面上扩展，从而使喷嘴 11a 处生成弯液面 62a。

作为喷嘴部件 12，可以是与金属层之间具有一定的结合力的任何一种。例如，可以使用玻璃或金属板。为了降低制造成本、容易进行喷嘴孔等的细微加工，优选使用硅或陶瓷。另外，在使用硅或陶瓷的场合下，如本实施方案后述的那样，优选设置中间层（参照图 11）。

考虑到化学和物理的稳定性，金属层 13 的组成优选使用金（Au）。也可以使用化学吸附硫化物的银（Ag）、铜（Cu）、铟（In）、镓-砷（Ga - As）等金属。在喷嘴部件 12 上形成金属层 13 的过程可以使用溅射法、蒸镀法、电镀法等公知的技术。只要是能使金属薄膜均匀地形成一定厚度（例如 $0.1 \mu\text{m}$ ）的成膜法即可，其种类没有特别的限定。

在金属层 13 之上形成硫化物层 14。硫化物层 14 的形成，是将硫化

物溶解形成溶液，将已形成金属层 13 的喷嘴板 1a 浸渍在其中来进行。

此处，硫化物是指在含硫 (S) 的有机物中，含有 1 个以上硫醇官能团的化合物或形成二硫键 (S - S 键) 的化合物的总称。这些硫化物在溶液中或挥发条件下，自发地化学吸附在金等金属表面上，形成近似于二元的结晶结构的单分子膜。将通过该自发的化学吸附而生成的分子膜称为自集合化膜、自组织化膜或自聚集膜，并且现在对此正进行基础研究及其应用研究。本实施方案中，特别地设想使用金 (Au)，但在上述其他金属表面也可形成同样的自集合化膜。

作为硫化物，优选硫醇化合物。硫醇化合物是具有巯基的有机化合物 (R - SH: R 为烷基等烃基) 的总称。

根据图 6 说明硫化物的形成方法。本图中，作为金属层使用金、作为硫化物层使用硫醇化合物。硫醇化合物如图 (a) 所示，头部为烷基等，尾部为巯基。将其溶解于 1 ~ 10 mM 的乙醇溶液中。将如图 (b) 那样成膜的金膜浸渍在该溶液中。这样在室温下放置 1 小时左右，则硫醇化合物在金的表面上自发地集合 (图 (c))。于是，在金的表面上形成二元的硫醇分子的单分子膜 (图 (d))。

图 7 表示形成硫醇化合物的单分子膜时分子间的结合方式。金属表面上的硫原子的化学吸附的反应机理尚未完全清楚。但认为是有机硫化物在例如金 (0) 的表面上变成 Au (1) 硫醇盐 (RS - Au +) 而吸附的结构。如图 7 所示，金属层 13 的金原子与硫化物层 14 的硫原子的结合，接近共价键 (40 ~ 45 kcal/mol)，形成非常稳定的分子膜。

应予说明，这种有机分子的自组织化，作为通过有机分子膜的个体表面功能化技术，可认为已扩展到使原材料表面出现光泽、润滑、润湿性、耐腐蚀、表面催化作用等领域。而且，将来有很大希望应用在分子元件、生物元件等微电子学领域以及生物电子学领域。

图 8 表示金属层 13 表面上形成的硫化物的单分子膜的情况。如图所示，硫化物层 14 由单分子构成，因此其膜的厚度非常薄 (例如 2 nm 左右)。由于该硫化物非常致密地集合化，使得水分子不能进入到硫化物层 14 中。因此，该硫化物层 14 具有疏油墨性 (疏水性)。

如图 9 所示，在无疏油墨性的喷墨打印头中，油墨 6 有时进入到喷嘴面周围区域。该场合下，由油墨 6 的张力之故吐出的墨滴 61a 被吸引到与喷嘴板 1' 平行的方向上，有时不在与喷嘴板垂直的方向上吐出。

与此相反，适用于本发明的喷墨打印头中，喷嘴面具有疏油墨性。如图 10 所示，油墨 6 通常为喷嘴面排斥，在喷嘴 11 内以弯液面 62 形式而滞留。因此，吐出的墨滴 61b 不会被油墨的张力吸引，而是从喷嘴 11 垂直吐出。而且，由于喷嘴面具有疏油墨性，使得喷嘴面上飞散的油墨不会在喷嘴面上扩散而形成液滴滞留下来。因此，使用橡胶等弹性体进行擦拭可以容易地除去不需要的墨滴。

(中间层的形成)

图 11 表示设置中间层的喷嘴板的层结构的截面图。如上所述，在作为基材的喷嘴部件中，使用硅或陶瓷的场合下，喷嘴部件与金属膜之间设置中间层可使结合力增强。该图中，与图 10 相同部件使用相同符号，省略其说明。

喷嘴部件 12b 由硅或陶瓷组成。

中间层 15 优选使用那些能增强喷嘴部件与金属膜之间的结合力的材料，例如镍 (Ni)、铬 (Cr)、钽 (Ta) 中的任一种，或是它们的合金。如果设置中间层，则可使喷嘴部件与金属层之间的结合力增大，使得对于机械摩擦硫化物层难以剥离。

(油墨)

用于喷墨打印头的油墨 6 中，优选混入有上述硫化物。如果混入硫化物，则万一由于物理冲击等使部分硫化物层缺损，混入油墨中的硫化物在缺损的地方与金属层的表面再次结合。即，可以具有自修复功能。

虽然没有给出具有自修复性的疏油墨性处理的例子，但是用户不进行特别的修复作业也没有关系。这时，按照本实施方案，优选是用金来形成金属层。金的延展性优良，即使划伤也很少会使金的材料消失。而且其耐药品性优良，因此可以提高喷嘴部件的耐药品性。

下面说明关于本实施方案喷墨打印头制造方法的优选实施例。

(1) 实施例 I (与权利要求 1、权利要求 10 对应)

在本实施例中使用的硫醇化合物 (R - SH) 的烃基 R 为烷基 C_nH_{2n+1} - (n = 18 的情况)。

① 在已形成喷嘴的不锈钢制喷嘴板上，用溅射法形成一层 0.5 μm 厚的金膜。

② 将 $C_{18}H_{37}SH$ 溶解于乙醇中，制成 1 mM 溶液。

③ 把已形成金层的喷嘴板置于溶解了 $C_{18}H_{37}SH$ 1 mM 的乙醇溶液

中，在 25 °C 下浸渍 10 分钟。

④取出喷嘴板，用乙醇漂洗。

⑤将喷嘴板干燥。

5 疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴板与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触角为 90°，与油墨 B 的接触角为 60°。

10 粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60°的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次，然后测定油墨与喷嘴板的接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

耐油墨性：作为耐油墨性的评价，将一块已形成硫醇化合物的喷嘴板置于油墨中，在 60 °C 的气氛中浸渍 6 天，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

15 实际试验：使用一块已形成硫醇化合物的喷嘴板制成如图 10 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(2) 实施例 2 (与权利要求 2、权利要求 10 对应)

20 本实施例使用硅作为硅部件，而使用的硫醇化合物 (R - SH) 中的 R 为烷基 C_nH_{2n+1} - (n = 18 的情况)。另外，在本实施例中，中间层由 Cr 形成。

①在已形成喷嘴的硅 (Si) 制喷嘴板上，用溅射法形成一层 0.52 μm 厚作为中间层的 Cr 膜。

②再用溅射法在 Cr 膜上形成一层 0.5 μm 厚的金膜。

25 ③将 $C_{18}H_{37}SH$ 溶解于乙醇中，制成 1 mM 溶液。

④把已形成金膜的喷嘴板置于溶解了 $C_{18}H_{37}SH$ 1 mM 的乙醇溶液中，在 25 °C 下浸渍 10 分钟。

⑤取出喷嘴板，用乙醇漂洗。

⑥将喷嘴板干燥。

30 疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴板与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触

角为 90° ，与油墨 B 的接触角为 60° 。

粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60° 的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次，然后测定油墨与喷嘴板的接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

耐油墨性：作为耐油墨性的评价，将一块已形成硫醇化合物的喷嘴板置于油墨中，在 60°C 的气氛中浸渍 6 天，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

实际试验：使用一块已形成硫醇化合物和上述中间层的喷嘴板制成如图 11 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(3) 实施例 3 (与权利要求 2、权利要求 10 对应)

在本实施例中形成 NiCr 的合金膜来代替上述实施例 2 的 Cr 中间层。

① 在已形成喷嘴的硅 (Si) 制喷嘴板上，用溅射法形成一层 $0.2\ \mu\text{m}$ 厚的 NiCr 膜。

② 再用溅射法在 NiCr 膜上形成一层 $0.5\ \mu\text{m}$ 厚的金膜。

③ 将 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ 溶解于乙醇中，制成 1 mM 溶液。

④ 把已形成金膜的喷嘴板置于溶解了 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}\ 1\text{ mM}$ 的乙醇溶液中，在 25°C 下浸渍 10 分钟。

⑤ 取出喷嘴板，用乙醇漂洗。

⑥ 将喷嘴板干燥。

疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴板与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm 、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm 。与油墨 A 的接触角为 90° ，与油墨 B 的接触角为 60° 。

粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60° 的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次，然后测定油墨与喷嘴板的接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

耐油墨性：作为耐油墨性的评价，将一块已形成硫醇化合物的喷嘴板置于油墨中，在 60°C 的气氛中浸渍 6 天，然后测定其接触角。结果，每



一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

实际试验：使用一块已形成硫醇化合物和上述合金膜的喷嘴板制成如图 11 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(4) 实施例 4 (与权利要求 1、权利要求 11 对应)

在本实施例中使用的硫醇化合物 (R - SH) 中的 R 为 $C_nF_{2n+1}-$ (n = 12 的情况)。

① 在已形成喷嘴的不锈钢制喷嘴板上，用溅射法形成一层 0.5 μm 厚的金层。

② 将 $C_{12}F_{25}SH$ 溶解于 C_8F_{18} 中，制成 1 mM 溶液。

③ 把已形成金层的喷嘴板置于溶解了 $C_{12}F_{25}SH$ 1 mM 的 C_8F_{18} 溶液中，在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下浸渍 10 分钟。

④ 取出喷嘴板，用 C_8F_{18} 漂洗。

⑤ 将喷嘴板干燥。

疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴板与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触角为 110 $^{\circ}$ ，与油墨 B 的接触角为 70 $^{\circ}$ 。

粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60 $^{\circ}$ 的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次，然后测定油墨与喷嘴板的接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

耐油墨性：作为耐油墨性的评价，将一块已形成硫醇化合物的喷嘴板置于油墨中，在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛中浸渍 6 天，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

实际试验：使用一块已形成硫醇化合物的喷嘴板制成如图 10 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(5) 实施例 5 (与权利要求 1、权利要求 12 对应)

在本实施例中使用的硫醇化合物 (R - SH) 中的 R 为 $C_nF_{2n+1}-C_mH_{2m}-$ (n = 12, m = 2 的情况)。



①在已形成喷嘴的不锈钢制喷嘴板上，用溅射法形成一层 $0.5 \mu\text{m}$ 厚的金层。

②将 $\text{C}_{12}\text{F}_{25} - \text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ 溶解于 C_8F_{18} 中，制成 1 mM 溶液。

③把已形成金层的喷嘴板置于溶解了 $\text{C}_{12}\text{F}_{25} - \text{C}_2\text{H}_4\text{SH} \ 1 \text{ mM}$ 的 C_8F_{18} 溶液中，在 25°C 下浸渍 10 分钟。

④取出喷嘴板，用 C_8F_{18} 漂洗。

⑤将喷嘴板干燥。

疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴板与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm 、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm 。与油墨 A 的接触角为 110° ，与油墨 B 的接触角为 70° 。

粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60° 的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次，然后测定油墨与喷嘴板的接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

耐油墨性：作为耐油墨性的评价，将一块已形成硫醇化合物的喷嘴板置于油墨中，在 60°C 的气氛中浸渍 6 天，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

实际试验：使用一块已形成硫醇化合物的喷嘴板制成如图 10 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(6) 实施例 6 (与权利要求 1、权利要求 12 对应)

在本实施例中使用的硫醇化合物 ($\text{R} - \text{SH}$) 中的 R 为 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1} - \text{C}_m\text{H}_{2m} -$ ($n = 10, m = 11$ 的情况)。

①在已形成喷嘴的不锈钢制喷嘴部件上，用溅射法形成一层 $0.5 \mu\text{m}$ 厚的金膜。

②将硫醇化合物 ($\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{SH}$) 溶解于乙醇中，制成 1 mM 溶液。

③把已形成金膜的喷嘴部件置于溶解了硫醇化合物 1 mM 的乙醇溶液中，在 25°C 下浸渍 10 分钟。

④取出喷嘴部件，用乙醇漂洗。

疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴部件与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的

表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触角为 90°，与油墨 B 的接触角为 60°。

粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60°的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴部件表面上擦 5000 次，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持原来的接触角，并且没有观察到剥离部分。

耐油墨性：作为耐油墨性的评价，将一块已形成硫醇化合物的喷嘴部件置于油墨中，在 60 °C 的气氛中浸渍 10 天，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

10 实际试验：使用已形成硫醇化合物的喷嘴部件制成如图 10 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(7) 实施例 7 (与权利要求 2、13、16 和 17 对应)

在本实施例中使用 2 种不同硫醇化合物的混合物来形成喷嘴板。

15 ① 在已形成喷嘴的硅 (Si) 制喷嘴板上，用溅射法形成 0.2 μm 的 Ni 膜。

② 在已形成 Ni 膜的喷嘴板上，用溅射法形成 0.5 μm 厚的金膜。

③ 将 $C_{10}F_{21}(CH_2)_{11}SH$ 与 $C_{10}F_{21}SH$ 按等摩尔溶解于二氯甲烷中，制成该混合物的 1 mM 溶液。

20 ④ 把已形成金膜的喷嘴板置于 $C_{10}F_{21}(CH_2)_{11}SH$ 与 $C_{10}F_{21}SH$ 的混合物的 1 mM 二氯甲烷溶液中，在 25 °C 下浸渍 10 分钟。

⑤ 取出喷嘴板，用二氯甲烷漂洗。

⑥ 将喷嘴板干燥。

25 疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴板与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触角为 100°，与油墨 B 的接触角为 70°。

30 粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60°的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

耐油墨性：作为耐油墨性的评价，将一块已形成硫醇化合物的喷嘴部

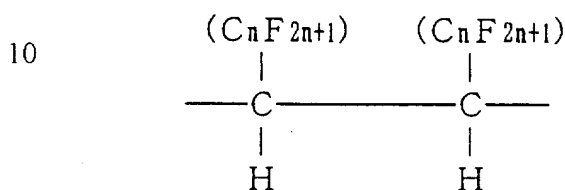


件置于油墨中，在 60 °C 的气氛中浸渍 6 天，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

实际试验：使用一块已形成了硫醇化合物和中间层的喷嘴板制成如图 11 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(8) 实施例 8 (与权利要求 2、 14 和 18 对应)

在本实施例中使用一种结构式 HS - R - SH 中的 R 为

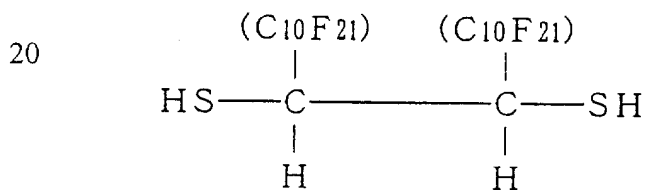


表示的硫化物来形成喷嘴板 (n = 10 的情况)。

① 在已形成喷嘴的硅 (Si) 制喷嘴板上，用溅射法形成一层 0.2 μm 的 Cr 膜。

② 再用溅射法在 Cr 膜上形成一层 0.5 μm 厚的金膜。

③ 将



(以下称为分子 A) 溶解于氯仿中，制成 1 mM 溶液。

④ 把已形成金膜的喷嘴板置于溶解了分子 A 1 mM 的氯仿溶液中，在 25 °C 下浸渍 10 分钟。

⑤ 取出喷嘴板，用氯仿漂洗。

⑥ 将喷嘴板干燥。

疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴板与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触角为 110°，与油墨 B 的接触角为 70°。



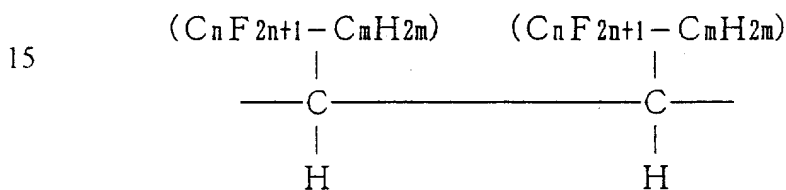
粘合性: 作为粘合性的评价, 使用一种橡胶硬度为 60°的氯丁二烯橡胶, 按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次, 然后测定其接触角。结果, 每一种情况下都维持当初的接触角, 并且没有观察到剥离部分。

5 耐油墨性: 作为耐油墨性的评价, 将一块已形成硫醇化合物的喷嘴板置于油墨中, 在 60 °C 的气氛中浸渍 6 天, 然后测定其接触角。结果, 每一种情况下都维持当初的接触角, 并且没有观察到剥离部分。

实际试验: 使用一块已形成了硫醇化合物和中间层的喷嘴板制成如图 11 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果, 墨滴按正规方向吐出, 没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(9) 实施例 9 (与权利要求 2、14 和 19 对应)

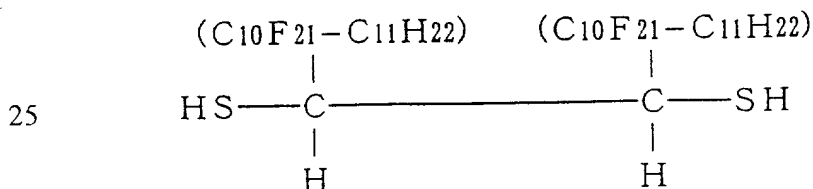
在本实施例中使用一种结构式 HS - R - SH 中的 R 为



表示的硫化合物来形成喷嘴板 (n = 10, m = 11 的情况)。

20 ①在已形成了喷嘴的不锈钢制喷嘴板上, 用溅射法形成一层 0.5 μm 厚的金膜。

②将



(以下称为分子 B) 溶解于氯仿中, 制成 1 mM 溶液。

30 ③把已形成金膜的喷嘴板置于溶解了分子 B 1 mM 的氯仿溶液中, 在 25 °C 下浸渍 10 分钟。

④取出喷嘴板, 用氯仿漂洗。

⑤将喷嘴板干燥。

疏油墨性: 作为疏油墨性的评价, 测定了喷嘴部件与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触角为 110°, 与油墨 B 的接触角为 70°。

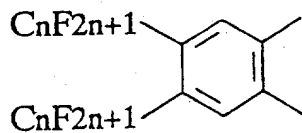
5 粘合性: 作为粘合性的评价, 使用一种橡胶硬度为 60°的氯丁二烯橡胶, 按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次, 然后测定其接触角。结果, 每一种情况下都维持当初的接触角, 并且没有观察到剥离部分。

10 耐油墨性: 作为耐油墨性的评价, 将一块已形成硫醇化合物的喷嘴板置于油墨中, 在 60 °C 的气氛中浸渍 6 天, 然后测定其接触角。结果, 每一种情况下都维持当初的接触角, 并且没有观察到剥离部分。

实际试验: 使用一块已形成了硫醇化合物的喷嘴板制成如图 10 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果, 墨滴按正规方向吐出, 没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

15 (10) 实施例 10 (与权利要求 2、14 和 20 对应)

在本实施例中使用一种结构式 HS - R - SH 中的 R 为

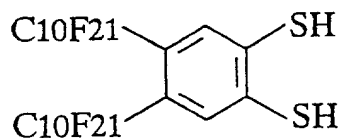


表示的硫化合物来形成喷嘴板。

① 在已形成喷嘴的不锈钢制喷嘴板上, 用溅射法形成一层 0.5 μm 厚的金膜。

② 将

25



(以下称为分子 C) 溶解于 C₈F₁₈ 中, 制成 1 mM 溶液。

30 ③ 把已形成金膜的喷嘴板置于溶解了分子 C 1 mM 的 C₈F₁₈ 溶液中, 在 25 °C 下浸渍 10 分钟。

④ 取出喷嘴板, 用 C₈F₁₈ 漂洗。

⑤ 将喷嘴板干燥。

疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴部件与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触角为 100°，与油墨 B 的接触角为 70°。

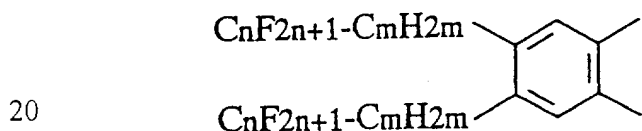
粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60°的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

10 耐油墨性：作为耐油墨性的评价，将一块已形成硫醇化合物的喷嘴板置于油墨中，在 60 °C 的气氛中浸渍 6 天，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

15 实际试验：使用一块已形成了硫醇化合物的喷嘴板制成如图 10 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(11) 实施例 11 (与权利要求 2、 14 和 21 对应)

在本实施例中使用一种结构式 HS - R - SH 中的 R 为

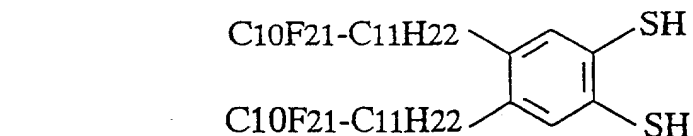


表示的硫化合物来形成喷嘴板。

① 在已形成了喷嘴的不锈钢制喷嘴板上，用溅射法形成一层 0.5 μm 厚的 NiCr 膜。

25 ② 再用溅射法在 NiCr 膜上形成一层 0.5 μm 厚的金膜。

③ 将结构式



表示的分子 (称为分子 D) 溶解于氯仿 - 乙醇的混合溶剂 (70/30 体积 %) 中，制成 1 mM 溶液。

④把已形成金膜的喷嘴板置于溶解了分子 D 1 mM 的氯仿 - 乙醇混合溶剂中, 在 25 °C 下浸渍 10 分钟。

⑤取出喷嘴板, 用氯仿漂洗。

⑥将喷嘴板干燥。

5 疏油性: 作为疏油性的评价, 测定了喷嘴部件与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触角为 105°, 与油墨 B 的接触角为 70°。

10 粘合性: 作为粘合性的评价, 使用一种橡胶硬度为 60°的氯丁二烯橡胶, 按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次, 然后测定其接触角。结果, 每一种情况下都维持当初的接触角, 并且没有观察到剥离部分。

15 耐油性: 作为耐油性的评价, 将一块已形成硫醇化合物的喷嘴板置于油墨中, 在 60 °C 的气氛中浸渍 6 天, 然后测定其接触角。结果, 每一种情况下都维持当初的接触角, 并且没有观察到剥离部分。

实际试验: 使用一块已形成了硫醇化合物的喷嘴板制成如图 11 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果, 墨滴按正规方向吐出, 没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(12) 实施例 12 (与权利要求 2、 15 和 22 对应)

20 在本实施例中使用一种结构式 R - S - S - R 中的 R 为 $C_nF_{2n+1} - C_mH_{2m} -$ 的硫化合物层来形成喷嘴板 (n = 10, m = 11 的情况)。

①在已形成了喷嘴的不锈钢制喷嘴板上, 用溅射法形成一层 0.2 μm 厚的 Cr 膜。

②再用溅射法在 Cr 膜上形成一层 0.5 μm 厚的金膜。

25 ③将 $C_{10}F_{21} - C_{11}H_{22} - S - S - C_{11}H_{22} - C_{10}F_{21}$ 溶解于二氯甲烷中, 制成 1mM 溶液。

④把已形成金膜的喷嘴板置于溶解了 $C_{10}F_{21} - C_{11}H_{22} - S - S - C_{11}H_{22} - C_{10}F_{21}$ 1 mM 的二氯甲烷溶液中, 在 25 °C 下浸渍 10 分钟。

⑤取出喷嘴板, 用二氯甲烷漂洗。

30 ⑥将喷嘴板干燥。

疏油性: 作为疏油性的评价, 测定了喷嘴部件与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的



表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触角为 110°，与油墨 B 的接触角为 60°。

5 粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60°的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

耐油墨性：作为耐油墨性的评价，将一块已形成硫醇化合物的喷嘴板置于油墨中，在 60 °C 的气氛中浸渍 6 天，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

10 实际试验：使用一块已形成了硫醇化合物和中间层的喷嘴板制成如图 11 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(13) 实施例 13 (与权利要求 2、15 和 23 对应)

15 在本实施例中，在喷嘴板上形成一种结构式 R - S - S - R 中的 R 为 C_nF_{2n+1} - 的硫化合物层 ($n = 10$ 的情况)。

① 在已形成喷嘴的不锈钢制喷嘴板上，用溅射法形成一层 0.2 μm 厚的 Cr 膜。

② 再用溅射法在 Cr 膜上形成一层 0.5 μm 厚的金膜。

20 ③ 将 $C_{10}F_{21}$ - S - S - $C_{10}F_{21}$ 溶解于氯仿中，制成 1mM 溶液。

④ 把已形成金膜的喷嘴板置于溶解了 $C_{10}F_{21}$ - S - S - $C_{10}F_{21}$ 1 mM 的氯仿溶液中，在 25 °C 下浸渍 10 分钟。

⑤ 取出喷嘴板，用氯仿漂洗。

⑥ 将喷嘴板干燥。

25 疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴部件与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触角为 100°，与油墨 B 的接触角为 60°。

30 粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60°的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴板表面上擦 5000 次，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

耐油墨性：作为耐油墨性的评价，将一块已形成硫醇化合物的喷嘴板置于油墨中，在 60℃ 的气氛中浸渍 6 天，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

实际试验：使用一块已形成了硫醇化合物的喷嘴板制成如图 11 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

只要按照以上本实施方案 1，先在喷嘴面上形成金属层，再在金属层上形成硫化合物层，即可制得一种疏油墨性好，耐磨性优良的喷墨打印头。

10 (实施方案 2)

与上述实施方案 1 不同，本发明的实施方案 2 是在直至喷嘴内壁的表面上都形成具有疏油墨性的层。

图 12 中示出了在本实施方案 2 的喷嘴板上喷嘴附近的放大截面图。对于与上述实施方案 1 (图 5) 相同的部件采用同一的符号，省略对这些符号的说明。如图 12 所示，本方案的喷嘴板 1c 是在直至喷嘴 11c 的内壁上都形成金属层 13 和硫化合物层 14。因此，由于硫化合物层 14 的疏油墨性能的作用，使得油墨 6 产生弯液面 62c 的位置变得比图 5 的情况更靠近所说的空腔 21。

另外，关于金属层和硫化合物层的组成，可以与上述实施方案 1 同样地考虑。另外，在图 12 中，疏油墨性膜由金属层和硫化合物层构成，但是也可以象图 11 所示那样，在喷嘴部件与金属层之间设置中间层共同作为疏油墨性膜。

按照本实施方案 2，具有疏油墨性的硫化合物层 14 一直形成到喷嘴 11c 的内部，因此对于机械冲击具有非常强的耐磨性和耐冲击性能。特别是在应用于容易引起喷嘴部件 12 表面划伤的用途时，例如对于产业用纤维的染色、工业印刷等非常有效。当有尖锐的物体与喷嘴部件的表面接触而将喷嘴的周边划伤时，通常会使该部分的疏油墨性膜损伤，因此引起油墨的弯液面的形状发生变化，从而使油墨的吐出性能劣化。然而，按照本实施方案，直到喷嘴 11c 的内部都形成了由疏油墨性膜构成的内壁 16，从而使油墨的弯液面 62c 形成于喷嘴的内部。这样，即使喷嘴部分的表面被划伤，油墨的弯液面 62c 也不发生变化，因此油墨的吐出性能也不会劣化。

下面解释在本实施方案中喷墨打印头制造方法的优选实施例。

实施例（与权利要求 3 对应）

①在已形成喷嘴的不锈钢制 80 μm 厚的喷嘴部件上，用溅射法形成 0.5 μm 厚的金膜。这时，将喷嘴部件安放在斜对着靶子的位置来进行溅射。这样就能使得形成的金膜深入到喷嘴内 30 μm 的位置（相当于图 12 的内壁 16）。

②将硫醇化合物（ $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{SH}$ ）溶解于乙醇中，制成 1 mM 溶液。

③把已形成金膜的喷嘴部件放入油墨中，然后浸入硫醇化合物的 1 mM 乙醇溶液中，在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下浸渍 10 分钟。

④取出喷嘴部件，用乙醇漂洗。

疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴部件与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。与油墨 A 的接触角为 90 $^{\circ}$ ，与油墨 B 的接触角为 60 $^{\circ}$ 。

粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60 $^{\circ}$ 的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴部件的表面上擦 5000 次，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。然后再用 500 # 砂纸按照 100 g/cm 的荷重条件擦 1000 次。这时喷嘴部件表面上的金膜消失，与油墨的接触角变成 10 $^{\circ}$ 以下。用显微镜观察喷嘴内部时可以确认金膜仍存在。

实际试验：使用被 500 # 砂纸擦过的喷嘴部件制成如图 10 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

如上所述，按照本实施方案 2，相对于机械冲击，可以实现非常强的疏油墨性处理。

（实施方案 3）

本发明的实施方案 3 涉及对喷嘴的改良。

图 13 中示出了在本实施方案 3 的喷嘴板上喷嘴附近的放大截面图。对于与上述实施方案 1（图 5）相同的部件采用同一的符号，省略对这些符号的说明。如图 13 所示，本方案的喷嘴板 1d 是在喷嘴 11d 的周围设置一个阶形部分 17。也就是说，形成一个与喷嘴 11d 的直径呈同心圆状的凹部 18。在阶形部分 17 和凹部 18 的内部也形成一层由金属层 13

和硫化物层 14 构成的疏油墨性膜。

另外，关于金属层和硫化物层的组成，可以与上述实施方案 1 同样地考虑。另外，在图 13 中，疏油墨性膜由金属层和硫化物层构成，但是也可以象图 11 所示那样，在喷嘴部件与金属层之间设置中间层共同作为疏油墨性膜（参照实施例）。

按照本实施方案 3，通过将喷嘴 11d 设计成阶形部分 17 和凹部 18，这样，即使喷嘴板 1d 的表面与尖锐物体接触，凹部 18 内部的金属层 13 和硫化物层 14 也不会受损伤。因此油墨 6 的弯液面 62d 不会发生变化，从而油墨的吐出性能也不会劣化。

下面解释在本实施方案中喷墨打印头制造方法的优选实施例。

实施例（与权利要求 4 对应）

① 在已形成喷嘴的硅（Si）制喷嘴部件和氧化锆陶瓷制喷嘴部件上，用溅射法形成 0.2 μm 厚的 Cr 膜。

② 再用溅射法在 Cr 膜上形成 0.5 μm 厚的金膜。

③ 将硫醇化合物（ $C_{10}F_{21}C_{11}H_{22}SH$ ）溶解于乙醇中，制成 1 mM 溶液。

④ 把已形成金膜的喷嘴部件置于溶解了硫醇化合物 1 mM 乙醇溶液中，在 25 °C 下浸渍 10 分钟。

⑤ 取出喷嘴部件，用乙醇漂洗。

疏油墨性：作为疏油墨性的评价，测定了喷嘴部件与油墨的接触角。使用 2 种表面张力不同的油墨 A 和油墨 B 作为评价用的油墨。油墨 A 的表面张力为 35 dyn/cm、油墨 B 的表面张力为 19 dyn/cm。2 种喷嘴部件与油墨 A 的接触角均为 90°，与油墨 B 的接触角均为 60°。

粘合性：作为粘合性的评价，使用一种橡胶硬度为 60°的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在喷嘴部件表面上擦 5000 次，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

耐油墨性：作为耐油墨性的评价，将一块已形成硫醇化合物的喷嘴部件置于油墨中，在 60 °C 的气氛中浸渍 10 天，然后测定其接触角。结果，每一种情况下都维持当初的接触角，并且没有观察到剥离部分。

实际试验：使用一个已形成硫醇化合物的喷嘴部件制成如图 11 所示的喷墨打印头。将该喷墨打印头按照响应频率 10 KHz 连续驱动 10 万次。结果，墨滴按正规方向吐出，没有发生吐出方向歪曲等异常现象。

(实施方案4)

这是一个利用发热元件来驱动喷墨打印头的例子。图14中示出说明本实施方案的喷墨打印头结构的斜视图。该喷墨打印头大体由喷嘴板7、流道基板8和发热元件基板9构成。

5 在喷嘴板7上设置喷嘴71。在该喷嘴板7上，实施方案1中所说的金属层13、硫化合物层14和中间层15，实施方案2中所说的喷嘴内的内壁16，实施方案3中所说的喷嘴的阶形部分17和凹部18来说，每一种都能适用。

10 在流道基板8上形成了空腔81、侧壁82、贮槽83和供给路84。这些结构可以认为与上述实施方案1中所说的流道基板2的结构相同。许多个空腔81根据打字密度按一定间隔排列。各个空腔81之间由侧壁82隔开，空腔81由流道基板8的侧壁、喷嘴板7和发热元件基板9共同包围而构成。

15 在发热元件基板9上与各空腔81对应的位置设置发热元件91。另外，为了向贮槽83供应油墨，设置一个油墨槽口92。

20 在上述结构中，油墨从图中没有示出的油墨槽通过油墨槽口92导入贮槽83中。贮槽83的油墨接着通过供给口84供给到空腔81中。一旦发出电信号就由图中没有示出的驱动回路向发热元件91施加电压，从而使发热元件91发热。结果，被加热的发热元件91使充满于空腔81中的油墨气化并产生气泡。由于这些气泡的作用，使得油墨通过与空腔81对应地设置的喷嘴71吐出。这时，由于在喷嘴板7吐出侧的表面上具有实施方案1~3所述的结构，因此具有疏油墨性。因此，不会发生由于在喷嘴面上残留有油墨而将吐出的油墨沿着与喷嘴面平行的方向引导，以致使油墨吐出方向发生歪曲的问题。

25 如上所述，按照本实施方案4，本发明也能适用于由发热元件产生气泡而使油墨吐出的形式的打印头。因此可以获得与实施方案1~3所述同样的效果。

(实施方案5)

30 本发明的实施方案5按照液滴接触角的大小来评价由硫化合物层分子膜形成的，具有疏油墨性功能的表面的润湿性。

表1中示出了一种使用硫醇化合物作为硫化合物的喷墨打印头与水以及与油墨的接触角、耐磨性、油墨飞翔稳定性的测定结果。另外，为

了将本发明的喷墨打印头与没有设置硫化合物的喷墨打印头进行性能的比较，同时示出了使用金和不锈钢来构成喷嘴面时的性能。

实施例	硫醇化合物化学式	接触角 (水) [deg]	接触角 (油墨) [deg]	耐磨性	油墨飞翔 的稳定性
例 1	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$	120	72	○	○
例 2	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_6\text{SH}$	118	70	○	○
例 3	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{SH}$	115	64	○	○
例 4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$	103	60	○	○
例 5	$\{\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_{11}\}_2=\text{SS}$	120	74	○	○
例 6	$\{\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_6\}_2=\text{SS}$	116	70	○	○
比较例 1	只有金 (Au) 的表面	50	16	×	×
比较例 2	只有不锈钢的表面	35	15	×	×

5 表 1 中所示各例的硫醇化合物可按以下方法形成。

① 在不锈钢基板的表面上，用溅射法形成 200 nm 厚的金薄膜。

② 将 0.1 mM 的表 1 各组成的硫醇化合物置于二硫化物的甲醇溶液中浸渍约 1 小时。

③ 用乙醇洗净浸渍后的基板，然后在室温下干燥。

10 测定：

1. 接触角：将纯水的液滴和油墨的液滴加到各个表面上，在室温中测定静态接触角。使用协和界面科学制的 CA-D 作为接触角测定器。另外，在测定时使用的油墨的组成包括纯水、乙二醇、染料、分散剂和 pH 调节剂。其粘度约为 6 cps。

15 2. 耐摩擦性：使用一种橡胶硬度为 60° 的氯丁二烯橡胶，按照 100 g/cm 的荷重条件在已在表面形成分子膜的喷嘴板表面上擦 5000 次，然后测定该表面对油墨滴的润湿情况。润湿情况的判断按下列步骤进行：i) 摩擦后的各个基板浸没于油墨溶液中，在室温下放置 5 分钟；ii) 将经过放置的基板提起，观察基板的表面究竟是被油墨湿润或者是仍保持其疏
20 油墨性。

3. 油墨飞翔的稳定性：使用已形成硫醇化合物层的喷嘴板制造喷墨打印头。从制成的打印头的喷嘴中连续地飞翔出约 10 亿个油墨液滴。考察通过油墨飞翔形成的打印图形的点形状。测定时连续地进行监视，观察是否发生油墨液滴在飞行中的弯曲以及是否由于产生附属液滴而使飞翔稳定性降低等现象。
- 5

按照上述实施方案 5，可以根据与水的接触角来规定硫化合物的疏油墨性。大体上说，使用那些与水的接触角在 100 度以上的硫化合物层可以获得较佳的功能。

产业上利用的可能性

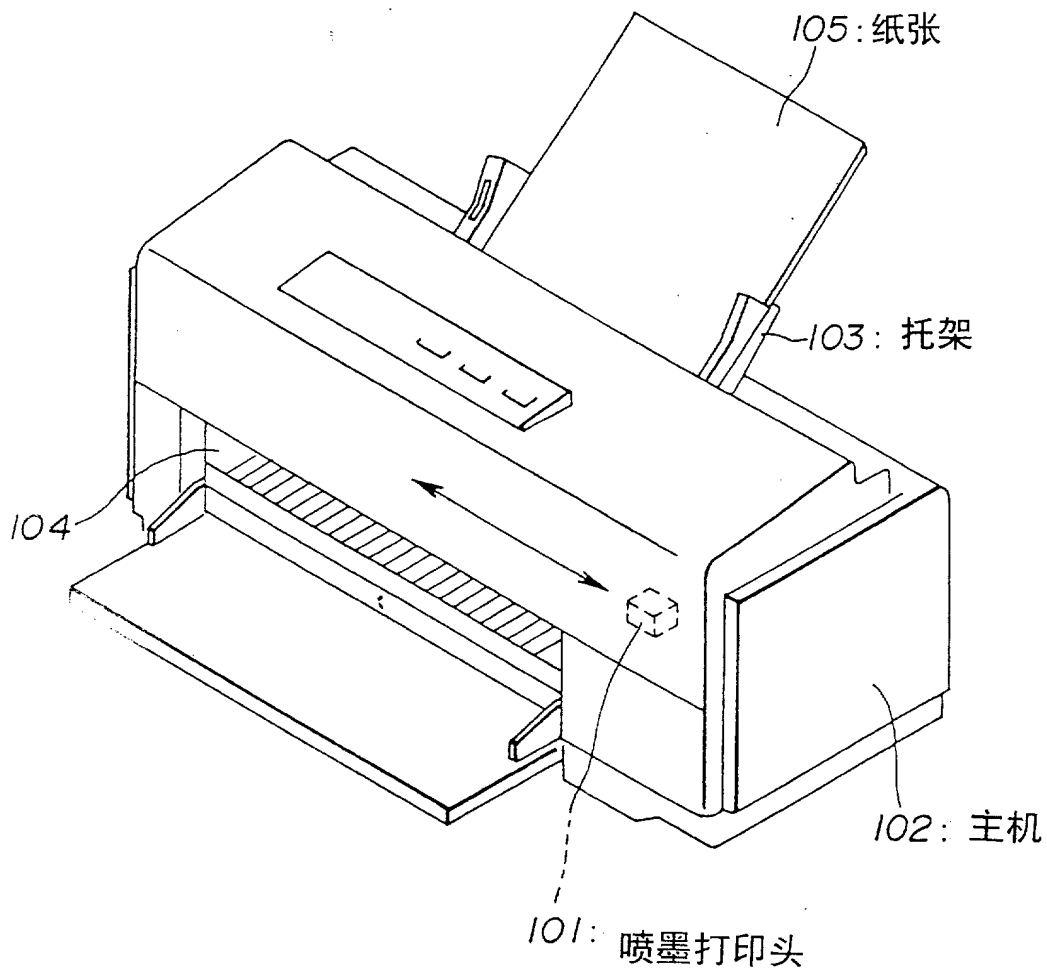
- 10 如上述各实施方案中所述，使用本发明的喷墨打印头、其制造方法及油墨，可以形成具有疏油墨性的硫化合物层，因此喷嘴面上不会残留油墨。从而不会发生由于残留在油墨面上的油墨引导油墨而导致油墨滴的吐出方向弯曲等弊病。

- 15 另外，通过在喷嘴的内壁形成具有疏油墨性的层，以及在喷嘴的周边设置凹部，这样即使发生了磨耗也能维持强的疏油墨性能。

另外，通过将硫化合物混入油墨中，即使有时硫化合物层发生剥离，也能自行修复。

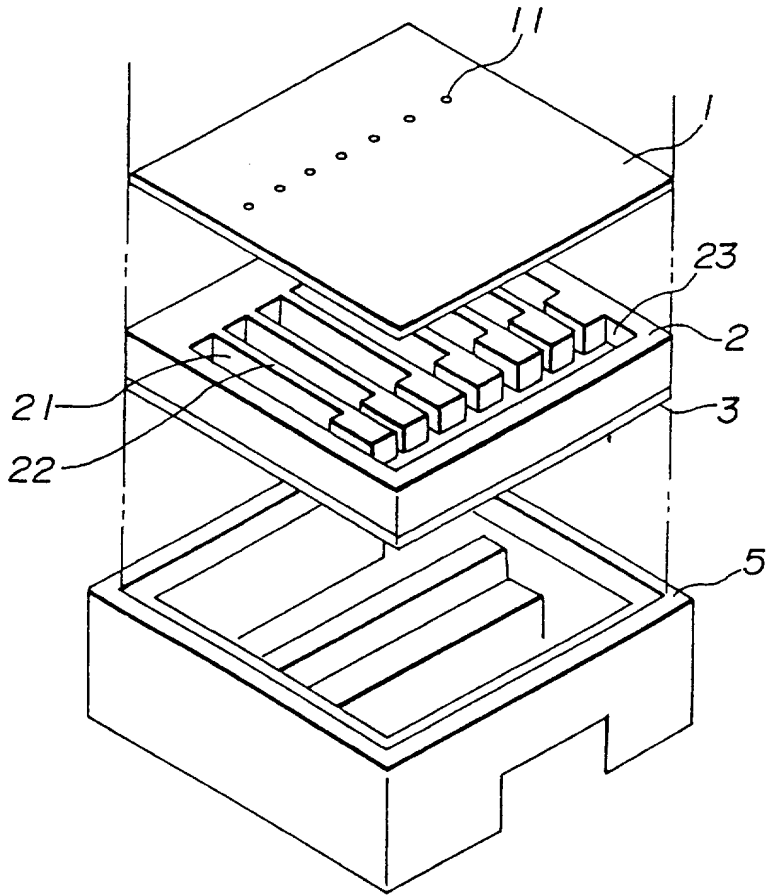
说明书附图

图 1



100: 喷墨打印机

图 2



101 : 喷墨打印头

图 3

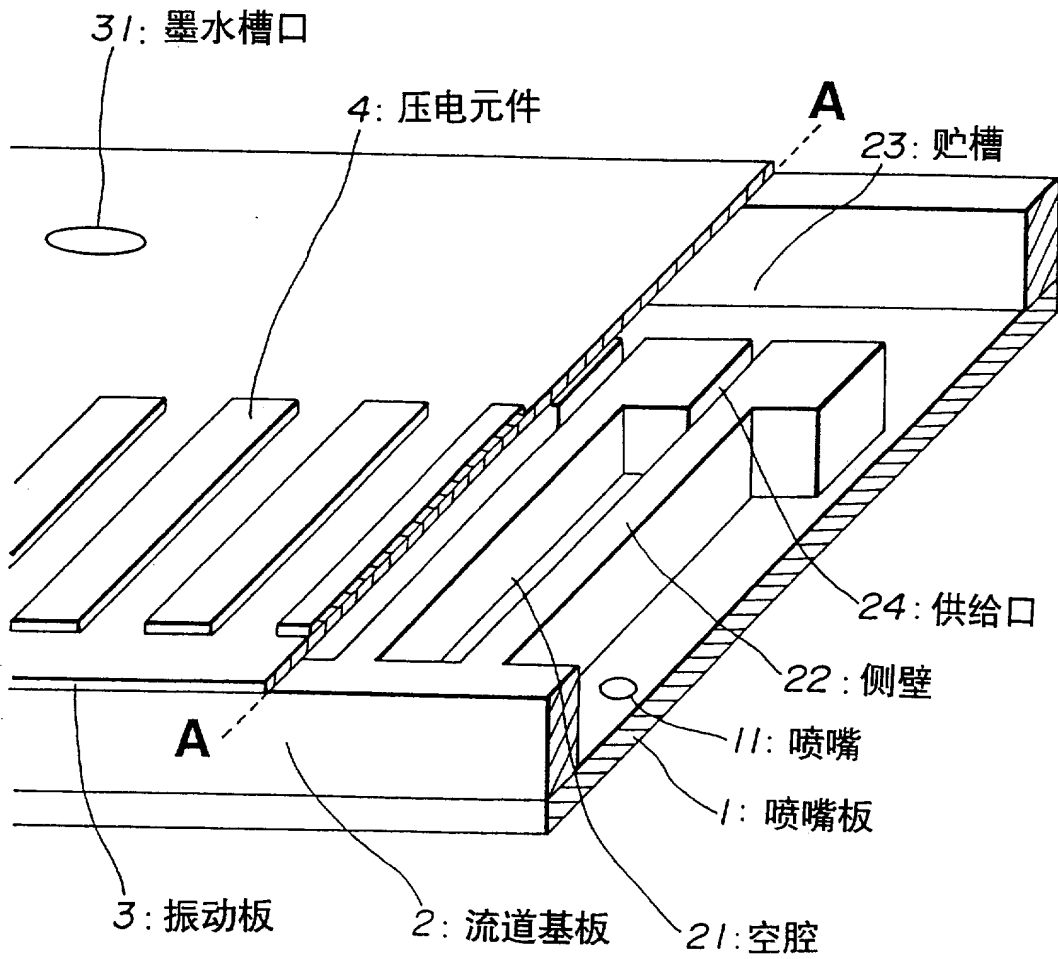


图 4

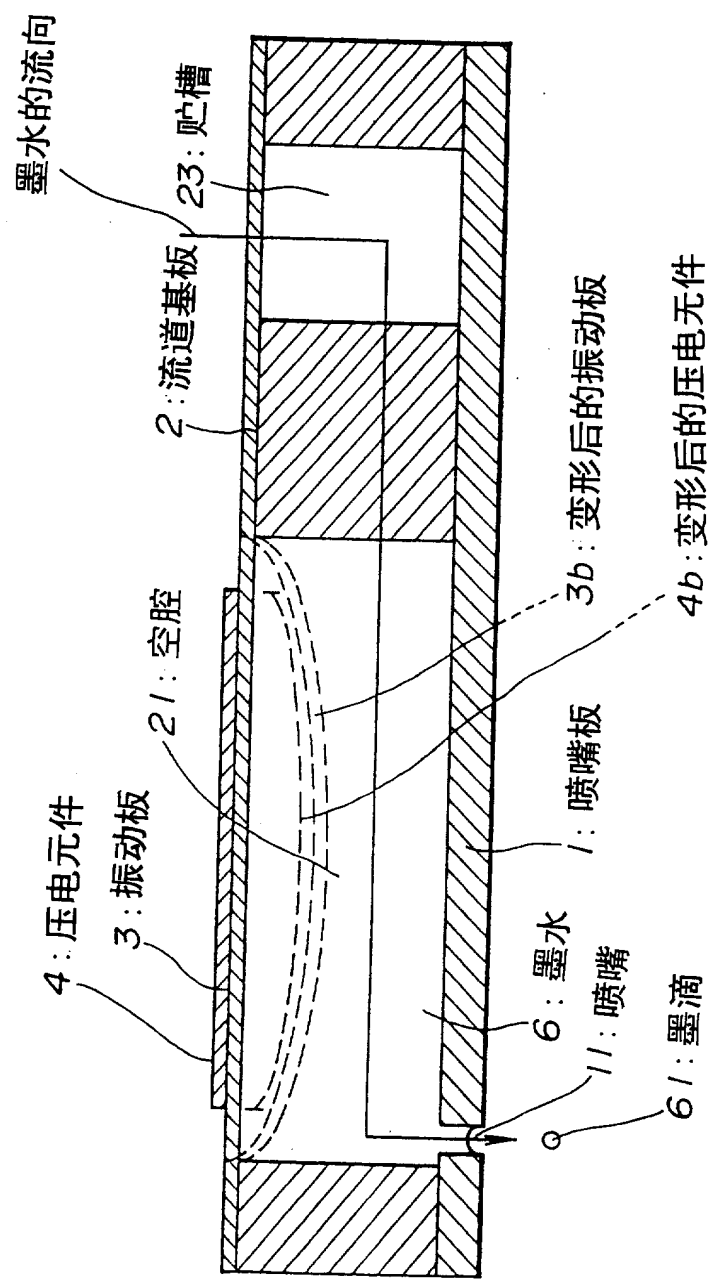


图 5

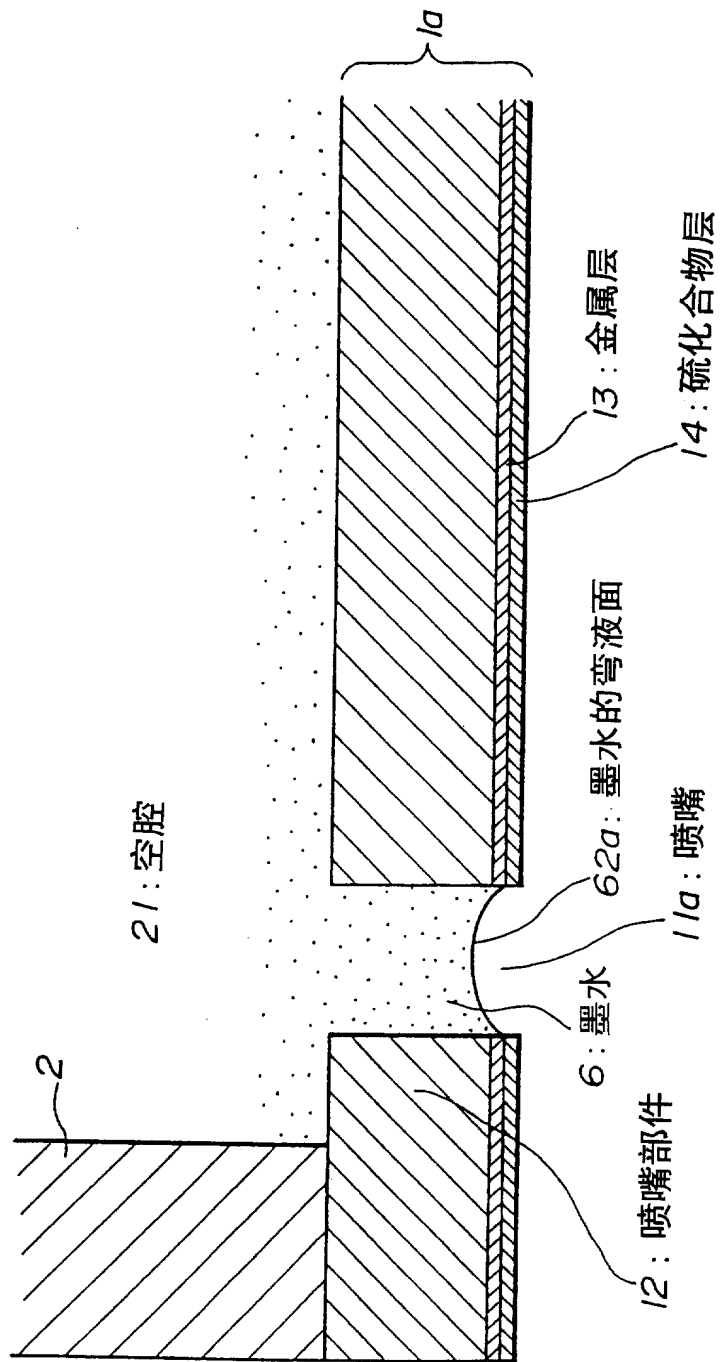


图 6

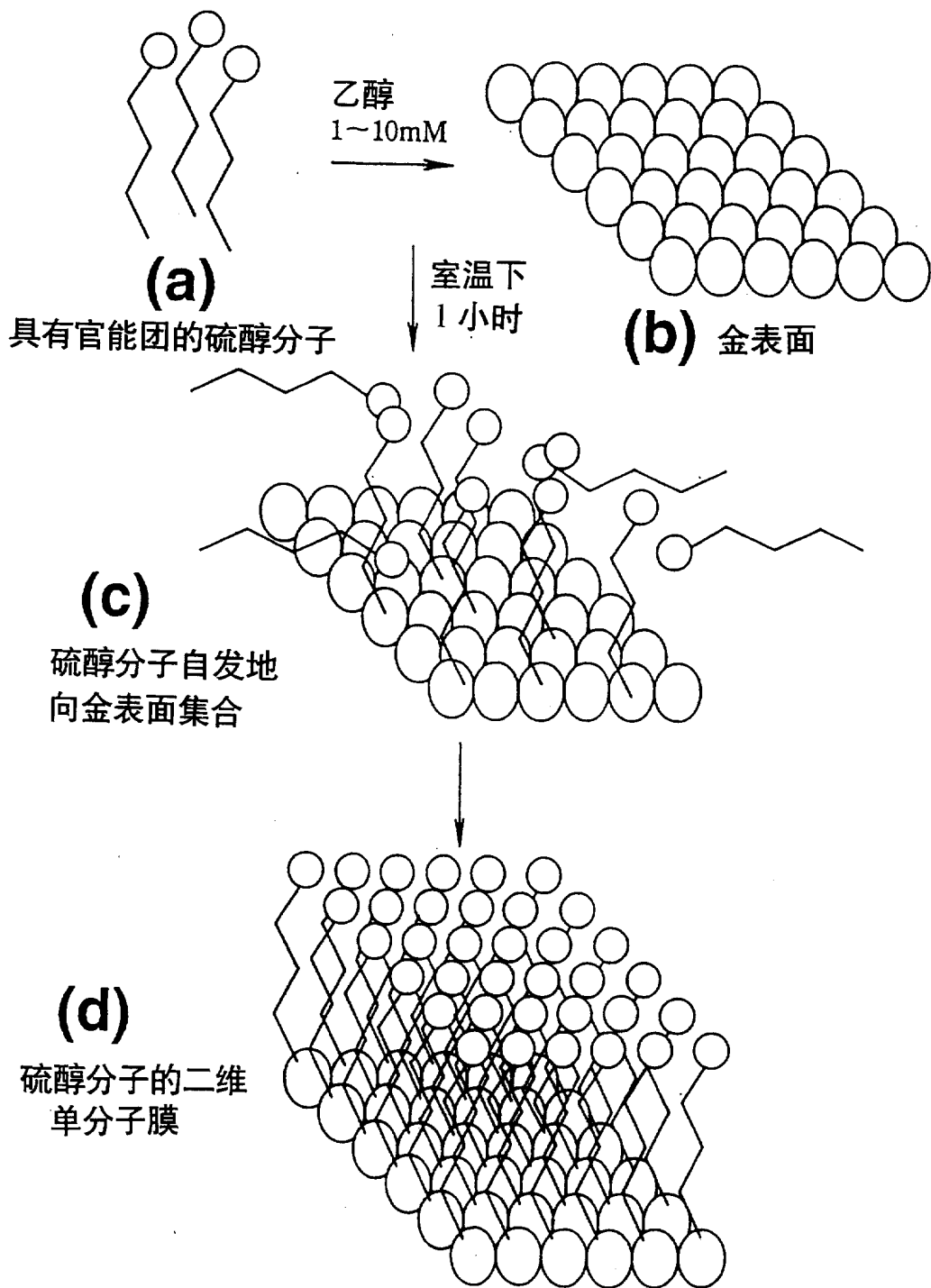


图 7

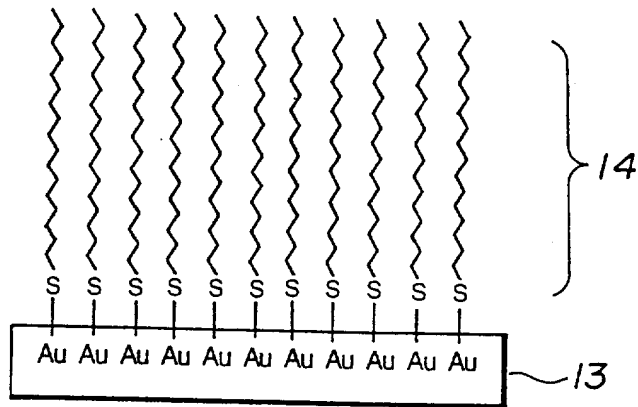


图 8

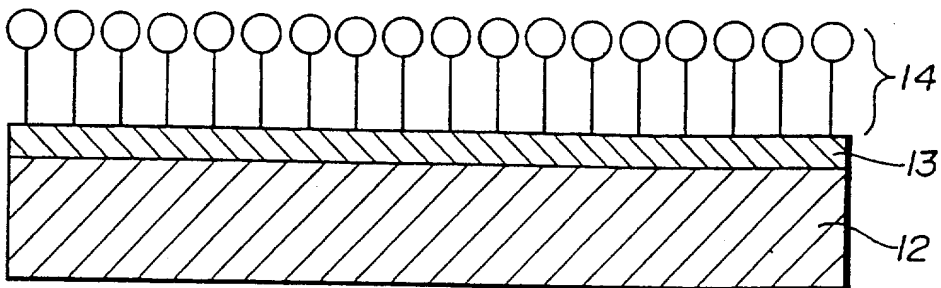


图 9

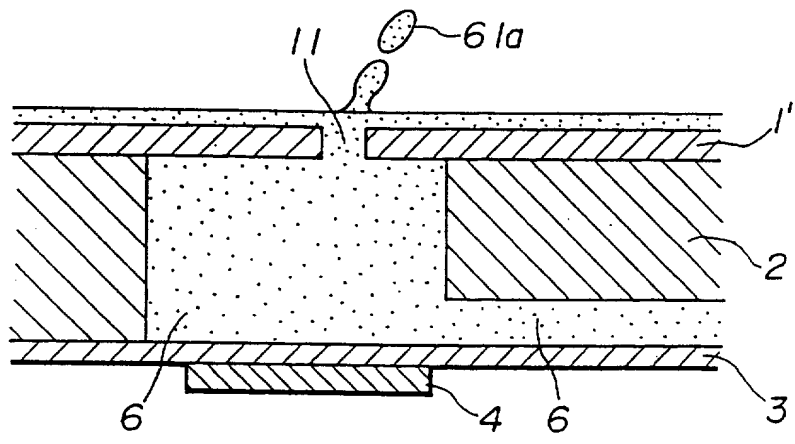


图 10

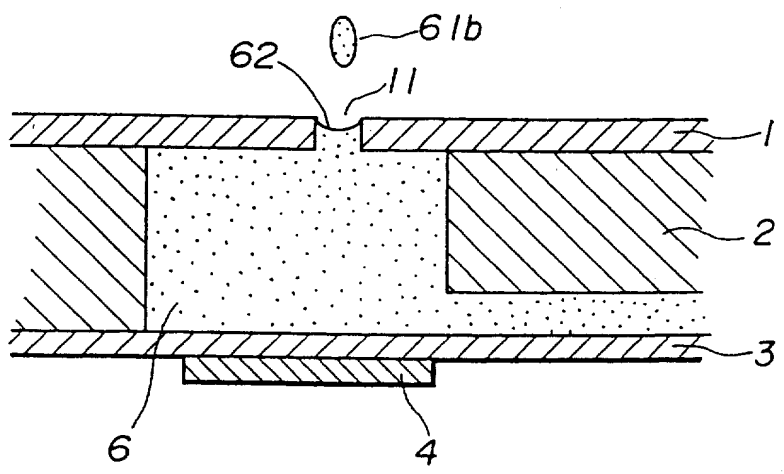


图 11

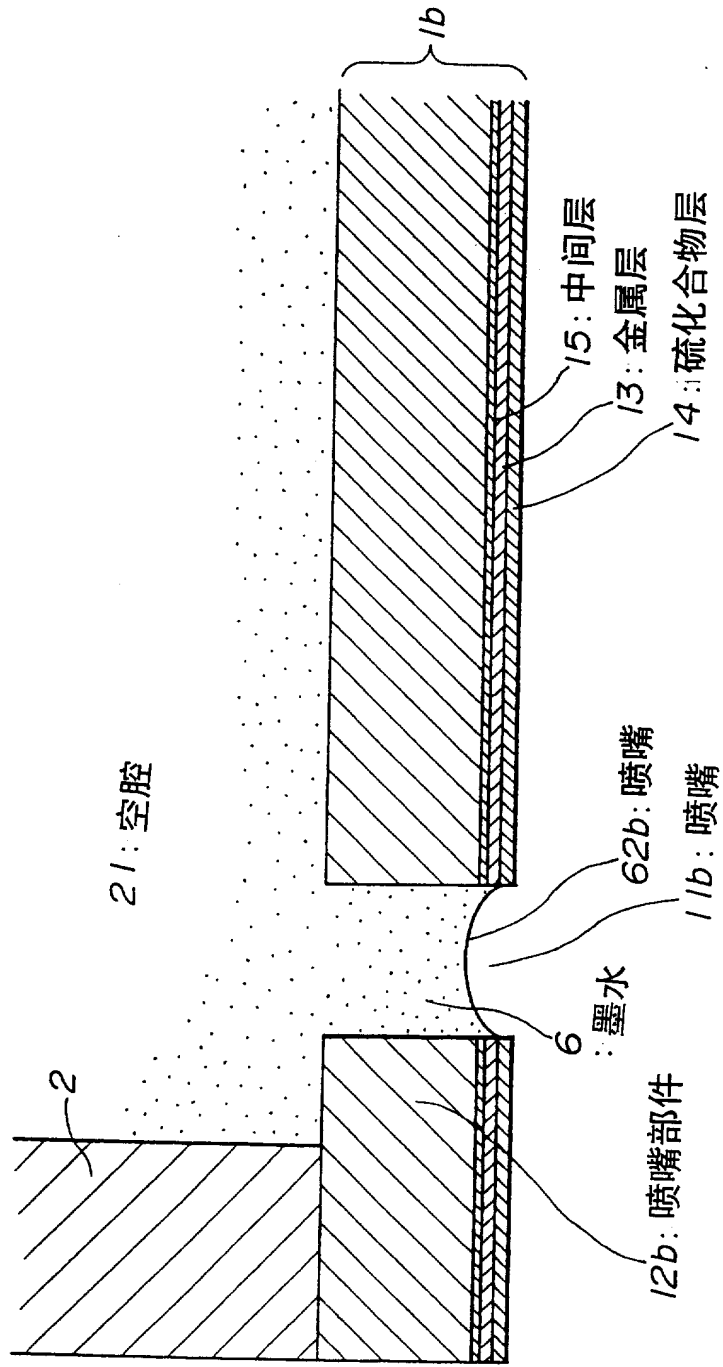


图 14

