

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5990868号
(P5990868)

(45) 発行日 平成28年9月14日 (2016. 9. 14)

(24) 登録日 平成28年8月26日 (2016. 8. 26)

(51) Int. Cl.	F I
B 4 1 M 5/00 (2006. 01)	B 4 1 M 5/00 A
B 4 1 M 5/50 (2006. 01)	B 4 1 M 5/00 E
B 4 1 M 5/52 (2006. 01)	B 4 1 M 5/00 B
B 4 1 J 2/01 (2006. 01)	B 4 1 J 2/01 5 O 1
	B 4 1 J 2/01

請求項の数 18 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2011-43533 (P2011-43533)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成23年3月1日 (2011. 3. 1)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2011-230501 (P2011-230501A)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(43) 公開日	平成23年11月17日 (2011. 11. 17)	(74) 代理人	100116481
審査請求日	平成26年2月17日 (2014. 2. 17)		弁理士 岡本 利郎
(31) 優先権主張番号	特願2010-90842 (P2010-90842)	(72) 発明者	有賀 保
(32) 優先日	平成22年4月9日 (2010. 4. 9)		東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		会社リコー内
		(72) 発明者	妹尾 晋哉
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	小谷野 正行
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット法による膜の作製方法及び膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の活性エネルギー線硬化性液体（A 液）の液面に、目的の周期的信号に従って、インクジェット法で、25℃における静的表面張力が前記 A 液よりも小さい第 2 の液体（B 液）を吐出した後、A 液及び B 液に活性エネルギー線を照射して硬化させ、次の＜1＞～＜4＞のいずれかのパターンが形成された膜とする方法であって、A 液の静的表面張力が 35 mN/m（25℃）以上であり、＜1＞及び＜3＞のパターンについては、A 液を塗布した後、B 液を吐出するまでの間に、（A 液）の半硬化を行わないことを特徴とする膜の作製方法。

＜1＞液面と垂直方向に、滑らかで三角関数的な周期的振幅を有するパターン

10

＜2＞周期的な窪みを有するパターン

＜3＞周期的な平面パターン

＜4＞周期的な蒲鉾状形状を有するパターン

【請求項 2】

B 液が機能性材料を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の膜の作製方法。

【請求項 3】

B 液が活性エネルギー線硬化性液体であることを特徴とする請求項 2 に記載の膜の作製方法。

【請求項 4】

吐出滴の直径が吐出ドット間距離の 0.4 倍以下であることを特徴とする請求項 1～3

20

のいずれかに記載の膜の作製方法。

【請求項 5】

前記パターンが、B液の吐出部の中心部を中心として、隣接するB液の吐出部の中心との中間部分付近までB液が均一に広がったセル状のパターンであり、B液を吐出しない周辺部分及び、隣接するB液の吐出部の中間部分を除き、A液の液面の全面にB液が広がった状態のパターンであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の膜の作製方法。

【請求項 6】

前記パターンが<1>であり、A液の液面にB液が広がった状態であって、B液の吐出部分が凹部となり、かつ、隣接する凹部間の中間付近が凸部となる滑らかで三角関数的な $1\mu\text{m}$ 以上の周期的振幅を有するパターンであって、A液の粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)以上であり、B液の吐出から光硬化までの時間が 300ms 以内であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の膜の作製方法。

10

【請求項 7】

前記パターンが<2>であり、隣接するB液の吐出部の中間部分に窪みが周期的に形成されたパターンであり、A液の粘度が $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上であり、B液吐出後 300ms 以上経過してから活性エネルギー線を照射し硬化させることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の膜の作製方法。

【請求項 8】

前記パターンが<3>でありA液の粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)以上で、B液吐出後、 300ms 以上経過してから活性エネルギー線を照射し硬化させることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の膜の作製方法。

20

【請求項 9】

前記パターンが<3>であり、A液の粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)以下で、B液吐出後、 300ms 以内に活性エネルギー線を照射し硬化させることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の膜の作製方法。

【請求項 10】

前記パターンが<4>であり、A液の粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)以下かつ静的表面張力が $40\text{mN}/\text{m}$ (25°C)以上で、A液の膜厚が $10\mu\text{m}$ 以下であって、B液吐出後、 300ms 以上経過してから活性エネルギー線を照射し硬化させることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の膜の作製方法。

30

【請求項 11】

B液を吐出する際のX軸方向、Y軸方向のドット間距離を変えて、ドット間距離の短い方が蒲鉾状形状の長軸方向である前記<4>のパターンが形成された膜とすることを特徴とする請求項1に記載の膜の作製方法。

【請求項 12】

前記パターンが<1>～<3>のいずれかであり、A液の静的表面張力が $35\sim 40\text{mN}/\text{m}$ (25°C)で、A液の膜厚を $10\mu\text{m}$ 以下とすることにより蒲鉾状形状のできない薄膜パターンを形成することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の膜の作製方法。

40

【請求項 13】

A液を塗布する基体の算術平均粗さ(Ra)が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の膜の作製方法。

【請求項 14】

B液として、機能性材料を含むインクと機能性材料を含まないクリアインクを使用し、機能性材料を含むインクの吐出部の周りにクリアインクを吐出することにより、機能性材料の過剰な広がりを防止することを特徴とする請求項1に記載の膜の作製方法。

【請求項 15】

予め、B液の吐出の際にA液上にB液が円形に広がる速度を調べておき、その直径が、画素の一辺の長さの $\sqrt{2}\pm 50\%$ の大きさとなるタイミングで活性エネルギー線照射を行

50

うように、B液吐出から硬化までの時間を定めることにより、機能性材料の過剰の広がりを防止することを特徴とする請求項1に記載の膜の作製方法。

【請求項16】

予め、B液の吐出の際にA液上にB液が円形に広がる速度を調べておき、その直径が、画素の一辺の長さの1.5倍以上になるタイミングで活性エネルギー線照射を行うように、B液吐出から硬化までの時間を定めることにより、機能性材料が均一に広がった平滑な<3>の周期的な平面パターンを形成することを特徴とする請求項1に記載の膜の作製方法。

【請求項17】

異なる機能性材料を含む2種類以上のB液を使用し、各B液のドット広がり速度の違いを±50%以内とすることを特徴とする請求項1に記載の膜の作成方法。

10

【請求項18】

第1の活性エネルギー線硬化性液体（A液）の液面に、目的の周期的信号に従って、インクジェット法で、25℃における静的表面張力が前記A液よりも小さい第2の液体（B液）を吐出した後、A液及びB液に活性エネルギー線を照射して硬化させ、次の<1>のパターンが形成された膜とする方法であって、該<1>のパターンは、A液の液面にB液が広がった状態であり、B液の吐出部分が凹部となり、かつ、隣接する凹部間の中間付近が凸部となる滑らかで三角関数的な1μm以上の周期的振幅を有し、A液の静的表面張力が35mN/m（25℃）以上、A液の粘度が50mPa・s（25℃）以上で、B液の吐出から光硬化までの時間が300ms以内であることを特徴とする膜の作製方法。

20

<1>液面と垂直方向に、滑らかで三角関数的な周期的振幅を有するパターン

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット法により、ある特徴をもった周期的なパターンを形成することができる膜の作製方法及び該方法により作成された膜に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、紫外線硬化樹脂液体の液面上に紫外線硬化材料をインクジェット方式で吐出する各種の画像形成方法が数多く提案されている（特許文献1～6参照）。

30

特許文献1には、均一光沢でにじみがない一定のドット形状を得るために放射線硬化可能な液層上に着色滴を印字し硬化させる発明が開示されている。

しかし、この提案は、本発明のような液面全体に渡る特徴的な（セル）パターンを作成するものではない。また、その図1b及び図1cからみて、第2の吐出液である着色剤は液面に広がらずに内部に侵入している点でも本発明と大きく異なる。

特許文献2の発明は、着弾干渉を回避することを目的としており、本発明のような液面全体に渡る（セル）パターンを形成するものではない。

特許文献3の発明は、にじみ防止を目的とし半硬化工程を含むものである。

特許文献4の発明は、送風改良を含み、本発明のような（セル）パターンを形成するものではない。

40

特許文献5の発明は、下塗り液が高沸点有機溶剤を含み、本発明のような特徴的な（セル）パターンを形成するものではない。

【0003】

このように上記先行技術文献は、いずれも紫外線硬化材料液の液面に紫外線硬化液体を吐出する点では本発明と類似するが、いずれもにじみ防止及び光沢向上を目的としたものであり、本発明のような特徴的な（セル）パターンを形成するものではない。

さらに、特許文献6には、比較例としてB液よりもA液の表面張力が高い例が示されているが、A液の表面張力が比較的小さく、各パターンを作成するのに十分な値ではない。また、ドットが広がったという表現はあるが、本発明のように、液滴吐出部分を中心として隣のドットとの間まで着色剤が全面に広がった（セル）パターンを形成することについ

50

ては記載も示唆もされていない。

また、特許文献7には、A液にB液を吐出して形成したパターンをデバイス作成に応用することが開示されているが、A液はB液よりも表面張力が低く、B液がA液の液面に均一に広がったものではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

最近では、多くの機能性デバイス（例えば有機液晶のカラーフィルター、有機トランジスタ、有機太陽電池、有機電界発光素子、piezoヘッドなど）をインクジェット工法により作成することが盛んに試みられているが、これらに共通する課題として、噴射位置精度のばらつき又は基体表面の濡れ性のばらつきにより、ドットが融合したり、にじんだりして、目的位置に目的の形状を得ることが難しいことが挙げられる。この課題を解決するため、一般には、基体に親水性及び疎水性パターンを予め作成しているが、フォトリソグラフィ等の特殊な工程が必要とされ、確実に目的位置に吐出することは困難である。

このように、着色剤等の機能性材料をインクジェット工法により薄く均一に広げるのに適した簡易なパターン形成方法は知られていない。

また、壁等の装飾用に、周期的かつ美的な近似サインカーブの凹凸部を有するパターンをインクジェット工法により簡易かつ高速に作成する方法、ミクロンオーダーの周期的な窪みを有するパターンを平面部材上に精度よく作成する方法、にじみのない着色剤が均一に広がった周期的な平面パターンを有する理想的な画素を得る方法、周期的な蒲鉾状形状をインク滴吐出だけで簡易に得る方法は、いずれも知られていない。

したがって、前記課題を解決し、上記のような多様な目的に応用できるインクジェット工法が望まれている。すなわち、目的位置に精度よく機能性材料を配置でき、滑らかでかつ周期的な凹凸パターンを形成できる工法、着色性顔料、電荷発生剤などの機能性材料を均一に表面全体に塗布する工法、ミクロンオーダーの周期的な窪みを平面上に精度よく作成する工法、にじみのない着色剤が均一に広がった周期的な平面パターンを有する理想的な画素を得る方法、周期的な蒲鉾状形状をインク滴吐出だけで簡易に得る方法が望まれている。

本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、周期的なパターンが形成された膜を精度よく簡易に作製する方法、及び該方法により作製された膜の提供を目的とする。

さらに、この方法を使用することにより、例えば着色剤を含むインクのベタ画像の周辺に、該インクが滲んだり広がったりするのを防止する方法の提供も目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題は、基本的に、活性エネルギー線硬化性液体（A液）の層の表面に別の液体（B液）を吐出するインクジェット工法を用い、それぞれの液体の物性を調整することにより可能となる。ただし、吐出するB液は必ずしも光硬化性材料でなくても、表面張力の条件を満足する液体であれば、B液中の機能性材料を広げるという目的のための応用に展開可能である。

すなわち、上記課題は、次の1)～18)の発明により解決される。

1) 第1の活性エネルギー線硬化性液体（A液）の液面に、目的の周期的信号に従って、インクジェット法で25℃における静的表面張力が前記A液よりも小さい第2の液体（B液）を吐出した後、A液及びB液に活性エネルギー線を照射して硬化させ、次の<1>～<4>のいずれかのパターンが形成された膜とする方法であって、A液の静的表面張力が35mN/m（25℃）以上であり、<1>及び<3>のパターンについては、A液を塗布した後、B液を吐出するまでの間に、（A液）の半硬化を行わないことを特徴とする膜の作製方法。

<1>液面と垂直方向に、滑らかで三角関数的な周期的振幅を有するパターン

<2>周期的な窪みを有するパターン

< 3 > 周期的な平面パターン

< 4 > 周期的な蒲鉾状形状を有するパターン

2) B液が機能性材料を含有することを特徴とする1)に記載の膜の作製方法。

3) B液が活性エネルギー線硬化性液体であることを特徴とする2)に記載の膜の作製方法。

4) 吐出滴の直径が吐出ドット間距離の0.4倍以下であることを特徴とする1)～3)のいずれかに記載の膜の作製方法。

5) 前記パターンが、B液の吐出部の中心部を中心として、隣接するB液の吐出部の中心との中間部分付近までB液が均一に広がったセル状のパターンであり、B液を吐出しない周辺部分及び、隣接するB液の吐出部の中間部分を除き、A液の液面の全面にB液が広がった状態のパターンであることを特徴とする1)～4)のいずれかに記載の膜の作製方法。

10

6) 前記パターンが< 1 >であり、A液の液面にB液が広がった状態であって、B液の吐出部分が凹部となり、かつ、隣接する凹部間の中間付近が凸部となる滑らかで三角関数的な $1\mu\text{m}$ 以上の周期的振幅を有するパターンであって、A液の粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)以上であり、B液の吐出から光硬化までの時間が 300ms 以内であることを特徴とする1)～5)のいずれかに記載の膜の作製方法。

7) 前記パターンが< 2 >であり、隣接するB液の吐出部の中間部分に窪みが周期的に形成されたパターンであり、A液の粘度が $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上であり、B液吐出後 300ms 以上経過してから活性エネルギー線を照射し硬化させることを特徴とする1)～5)のいずれかに記載の膜の作製方法。

20

8) 前記パターンが< 3 >であり、A液の粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)以上で、B液吐出後、 300ms 以上経過してから活性エネルギー線を照射し硬化させることを特徴とする1)～5)のいずれかに記載の膜の作製方法。

9) 前記パターンが< 3 >であり、A液の粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)以下で、B液吐出後、 300ms 以内に活性エネルギー線を照射し硬化させることを特徴とする1)～5)のいずれかに記載の膜の作製方法。

10) 前記パターンが< 4 >であり、A液の粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)以下かつ静的表面張力が $40\text{mN}/\text{m}$ (25°C)以上で、A液の膜厚が $10\mu\text{m}$ 以下であって、B液吐出後、 300ms 以上経過してから活性エネルギー線を照射し硬化させることを特徴とする1)～5)のいずれかに記載の膜の作製方法。

30

11) B液を吐出する際のX軸方向、Y軸方向のドット間距離を変えて、ドット間距離の短い方が蒲鉾状形状の長軸方向である前記< 4 >のパターンが形成された膜とすることを特徴とする1)に記載の膜の作製方法。

12) 前記パターンが< 1 >～< 3 >のいずれかであり、A液の静的表面張力が $35\sim 40\text{mN}/\text{m}$ (25°C)で、A液の膜厚を $10\mu\text{m}$ 以下とすることにより蒲鉾状形状のできない薄膜パターンを形成することを特徴とする1)～4)のいずれかに記載の膜の作製方法。

13) A液を塗布する基体の算術平均粗さ(Ra)が $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする1)～12)のいずれかに記載の膜の作製方法。

40

14) B液として、機能性材料を含むインクと機能性材料を含まないクリアインクを使用し、機能性材料を含むインクの吐出部の周りにクリアインクを吐出することにより、機能性材料の過剰な広がり防止することを特徴とする1)に記載の膜の作製方法。

15) 予め、B液の吐出の際にA液上にB液が円形に広がる速度を調べておき、その直径が、画素の一辺の長さの $\sqrt{2}\pm 50\%$ の大きさとなるタイミングで活性エネルギー線照射を行うように、B液吐出から硬化までの時間を定めることにより、機能性材料の過剰の広がりを防止することを特徴とする1)に記載の膜の作製方法。

16) 予め、B液の吐出の際にA液上にB液が円形に広がる速度を調べておき、その直径が、画素の一辺の長さの1.5倍以上になるタイミングで活性エネルギー線照射を行うように、B液吐出から硬化までの時間を定めることにより、機能性材料が均一に広がっ

50

た平滑なく3>の周期的な平面パターンを形成することを特徴とする1)に記載の膜の作製方法。

17) 異なる機能性材料を含む2種類以上のB液を使用し、各B液のドット広がり速度の違いを±50%以内とすることを特徴とする1)に記載の膜の作成方法。

18) 第1の活性エネルギー線硬化性液体(A液)の液面に、目的の周期的信号に従って、インクジェット法で、25℃における静的表面張力が前記A液よりも小さい第2の液体(B液)を吐出した後、A液及びB液に活性エネルギー線を照射して硬化させ、次の<1>のパターンが形成された膜とする方法であって、該<1>のパターンは、A液の液面にB液が広がった状態であり、B液の吐出部分が凹部となり、かつ、隣接する凹部間の中間付近が凸部となる滑らかで三角関数的な1μm以上の周期的振幅を有し、A液の静的表面張力が35mN/m(25℃)以上、A液の粘度が50mPa・s(25℃)以上で、B液の吐出から光硬化までの時間が300ms以内であることを特徴とする膜の作製方法。

<1>液面と垂直方向に、滑らかで三角関数的な周期的振幅を有するパターン

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、周期的なパターンが形成された膜を精度よく簡易に作製する方法、及び該方法により作製された膜を提供できる。

また、紫外線硬化インクを利用したインクジェット画像を得る際に、着色剤濃度のばらつきの少ない画像を得ることができる。

また、この方法を使用することにより、例えば着色剤を含むインクのベタ画像の周辺に該インクがにじんだり広がったりするのを防止する方法〔請求項14〕も提供できる。

また、この方法を使用すれば、単にインクジェット滴を吐出するだけの簡易な操作で、光電変換素子の電荷発生層、カラーフィルターの顔料着色層、有機発光素子の発光層・電荷輸送層、有機トランジスタの電荷移動層、電極層など、機能材料含有層中の機能材料を薄く均一に塗布することが可能となる。

また、この方法を使用すれば、機能性材料の存在する場所間の距離を短く作製することも可能であり、機能性材料が導電性材料であれば、ソース・ドレイン電極間距離の短い有機トランジスタを作製することも原理的に可能であると思われる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1-1】 A液の液面にB液を吐出した場合に、まず<1>のパターンが形成される状態を示す模式図。

【図1-2】 <2>の周期的な窪みを有するパターンを示す模式図。

【図1-3】 <3>の周期的な平面パターンを示す模式図。

【図1-4】 <1>のパターンの凹部に機能性材料を内包させた状態を示す模式図。

【図1-5】 B液がA液の一部に潜り込んでしまった状態を示す模式図。

【図1-6】 <4>の周期的な蒲鉾状形状を有するパターンを示す模式図。

【図2-1】 実施例1で作製された、<1>のパターンが形成された膜のレーザー顕微鏡写真、及び膜の振幅の測定結果を示す図。

【図2-2】 比較例1で作製された、B液が部分的に沈み込みドット状になった膜の状態を示すレーザー顕微鏡写真。

【図2-3】 実施例2で作製された膜のレーザー顕微鏡写真。

【図3-1】 液面と垂直方向に、滑らかで三角関数的な周期的振幅を有するパターンが形成された膜のレーザー顕微鏡写真の3D画像。

【図3-2-1】 実施例3で作製された、規則的な窪みが形成された膜のレーザー顕微鏡写真。

【図3-2-2-1】 図3-2-1の3D画像。

【図3-2-2-2】 図3-2-2-1の縦を5倍拡大した画像。

【図3-2-3】 実施例3の、B-3液吐出後、70msのレーザー顕微鏡写真の3

10

20

30

40

50

D 画像。

【図 3-2-4】実施例 3 で時間が経過したときのレーザー顕微鏡写真の 3 D 画像。

【図 3-3】< 3 > の周期的な平面パターンが形成された膜のレーザー顕微鏡写真の 3 D 画像。

【図 3-4】比較例 3 の顔料が広がらないドットパターンが形成された膜のレーザー顕微鏡写真の 3 D 画像。

【図 3-5】実施例 4 のパターンが乱れた部分が多い膜のレーザー顕微鏡写真。

【図 4】着色インクの周辺をクリアインクで覆った膜の説明図。

【図 5-1】実施例 5-1 で、低粘度で高静的表面張力の A 液を用い、吐出後、短時間で周期的な平面パターンになる場合を示す図。

【図 5-2】実施例 5-2 で、低粘度で高静的表面張力の A 液を用い、A 液が 5 μm 以下の薄い膜厚で、周期的な蒲鉾状形状ができる場合を示す図。

【図 6】周期的な蒲鉾状形状ができる様子を示す模式図。

【図 7】B 液を一定にし、A 液の粘度を横軸にした場合のパターンの分類を示す図。

【図 8】実施例 7 の膜のレーザー顕微鏡写真の 3 D 画像。

【図 9】< 3 > の周期的な平面パターンを利用した有機トランジスタの創造図。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、上記本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明では、活性エネルギー線による硬化性を有する第 1 の活性エネルギー線硬化性液体 (A 液) の液面に、目的の周期的信号に従って、インクジェット法で第 2 の活性エネルギー線硬化性液体 (B 液) を吐出した後、前記 A 液及び B 液に活性エネルギー線を照射して硬化させ、次の< 1 >~< 4 >のいずれかのパターンが形成された膜を形成する。

< 1 > 液面と垂直方向に、滑らかで三角関数的な周期的振幅を有するパターン

< 2 > 周期的な窪みを有するパターン

< 3 > 周期的な平面パターン

< 4 > 周期的な蒲鉾状形状を有するパターン

上記< 1 >のパターンでは、B 液の吐出部分が凹部となり、かつ隣接する凹部間の中間付近が凸部となる。また、< 2 >のパターンは、周期的な窪みを有する。また、< 3 >のパターンでは、周期的な平面模様となる。いずれも、A 液の液面に B 液が広がった状態であることを特徴とする。ただし、パターンが形成される原因は、セルとセルの間が完全には連結されず極狭い A 液の層が存在する点にあると考えられる。このように機能性材料を含有した B 液層のセルと隣の B 液層のセルの間に極狭い境界が形成できることは利用可能性がある。例えば、電極と電極の間の距離を狭くする必要がある電子部品等に応用することが可能である。

ここで、< 1 >のパターンにおける「滑らか」とは数学用語における滑らかを意味し、微分係数を含めて連続しているという意味である。「三角関数的」については後述する。

なお、< 1 >~< 3 >のパターンは、後述する図に示すように、上方からみてセル状に規則正しく B 液の顔料が広がっているのでセルパターンという場合がある。これに対し、A 液の静的表面張力が低く、B 液が広がらずにドット状となる場合は、ドットパターンという場合がある。

【0009】

本発明は、単に機能性材料を含む液滴を一滴ごとに吐出するだけで、機能性材料を基体上に薄く均一に広げることができることが大きな特徴であり、機能性材料として、顔料・染料などの着色剤を使用すれば、インクジェット画像の理想的なドット形状が形成できる。すなわち、着色剤濃度の 2 次元面上のばらつきのない均一な画像ができる。これは液晶カラーフィルターに展開可能である。

また、機能性材料が光電荷発生機能 (例えばフタロシアニン、酸化チタン、酸化亜鉛、アモルファスシリコン) を有する顔料であれば、2 次元面上の光吸収ばらつきの少ない光電変換素子、感光体や太陽電池がインクジェット吐出するだけでできると思われる。

10

20

30

40

50

また、有機ELの発光材料に応用すれば、発光ばらつきが低減できると思われる。また、電荷輸送層膜の簡易な製造方法にも応用可能と思われる。

また、もしこの方法で導電性材料の液体を吐出すれば、簡易な電極製造方法になり、特にセル間の狭い隙間をソース・ドレイン電極間に利用して高速の有機トランジスタに結びつけることも原理的に可能と思われる。

また、機能性材料がサブミクロンより大きな光散乱可能な微粒子であれば、簡易に均一な反射防止膜が形成できる。

上記各目的には、前述した<1>～<4>のパターンのうち、特に<3>のパターンが有効であろう。

一方、<4>のパターンに関しては、その形状を利用して、レンチキュラーレンズ製造に応用可能と考えている。その場合、A液、B液は硬化後に透明な膜となる必要がある。

また、機能性材料が、DNAや各種抗体などであれば、各種バイオチップ、アレルギー検査チップの簡易な製造にも展開可能と思われる。

【0010】

上記<1>～<4>のパターンが形成された膜は、いずれもB液がA液の液面に比較的均一に広がっているのが特徴である。特にB液が着色剤である顔料などを含む場合には、顔料がA液の全液面に広がっていることが断面観察により確認されている（単独ドットでは広がりに限界があるが、150dpiで吐出した場合で充分硬化までの時間をかけたものは広がっているのが確認できる。）。硬化までの時間が充分でなく、平面になりきれない場合は、完璧に均一ではなく、特に<1>のパターンの縦振幅が大きい場合は、凹部中心の顔料がやや多めである。それに比べて<2><3>のパターンはかなり均一にB液中の機能材料（たとえば顔料）液が広がっている。

<1>～<4>のパターン及び比較例のドットパターンの中のどのパターンが形成された膜が得られるかは、A液とB液の物性、及びB液吐出後、活性エネルギー線を照射して硬化させるまでの時間により決まる。

<1>～<4>のいずれかのパターンが形成された膜を得るためには、A液とB液の物性が重要である。A液の静的表面張力がある程度高くないと〔35mN/m以上、好ましくは37mN/m（25℃）以上〕完全なセルパターンの膜は得られない。なお静的表面張力は、例えば静的表面張力計（協和界面科学社製、CBVP-Z型）を使用して25℃で測定することができる。

特にA液に界面活性剤が存在すると、<1>～<4>のパターンが形成された膜は得られず、B液がA液の一部に進入し留まって広がらない（ドットパターンとなる）。

A液の静的表面張力が30mN/m以上35mN/m未満の場合はセルパターンとドットパターンの中間的なものが得られる。セルパターンとしては不完全であるが場合により利用できないわけではない。

上記したのはB液の静的表面張力が20～25mN/mの場合であるが、B液の静的表面張力が30mN/mを超えて大きくなると、A液の広がりの程度は小さくなる。

【0011】

A液の静的表面張力が高く、<1>～<4>のいずれかのパターンが形成された膜が得られる条件を満足する場合でも、どの液体を用いても<1>～<4>の全てのパターンが形成された膜が得られるとは限らない。特に<2>の周期的な窪みを有するパターンが形成された膜は条件が揃わないと得られない。

<1>のパターンが形成された膜は、B液吐出後、活性エネルギー線照射までの時間が短いほど得やすい。

<3>のパターンが形成された膜は、B液吐出後、活性エネルギー線照射までの時間が長い方が得やすい。

ただし、A液が低粘度で高静的表面張力の場合は、<1>から<3>に変わる速度が速いためか、この周期的な平面パターンは照射直後（数十ミリ秒）で観測される。

<2>のパターンが形成された膜は、A液が高粘度（1000mPa s以上）の場合に得られることが確認されている。また、基体の平滑度と液滴吐出部分の位置精度が高くな

10

20

30

40

50

いと周期的な窪みを有するパターンが形成された膜は得難い。

<4>の周期的な蒲鉾状形状が形成された膜は、A液が低粘度で高静的表面張力であり、A液の膜厚が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄い場合で、縦横の解像度が異なる場合に、撥水現象が進行して形成されることが分かった。

また、A液の膜厚が数ミクロンより薄い場合は、<1>のパターンにおける完璧な三角関数的パターンを得難く、一部底面が現れた変則パターンになってしまう場合がある。

また、A液の膜厚が数ミクロン以上であると、近似的に三角関数的な周期的振幅を有するパターンが形成された膜が得られるが、さらに膜厚が厚いと、振幅の減衰が早くなり、B液吐出から活性エネルギー線照射までの時間が同一の場合には、膜厚が厚いほど振幅は小さくなってしまふ。すなわち<1>のパターンが形成された膜を得るには、A液の膜厚に反比例して吐出から照射までの時間を短くしなければならない。

逆に、A液の膜厚が厚い場合には、B液吐出から活性エネルギー線照射までが比較的短時間のときに、<3>の周期的な平面パターンが形成された膜が得やすい。ただし、前述したようにA液が低粘度で高静的表面張力であるとそれほど厚くなくても速やかに周期的な平面パターンになる。

【0012】

これらのパターンは、ミクロではあるがその形状が美しく装飾用途に使用可能である。また、通常は $150\text{ dpi} \times 150\text{ dpi}$ の縦横対称に吐出するが、それを周期的に変動させて装飾効果を上げることできる。また、<1>~<4>のパターンにより摩擦性が異なるため、目的に応じて形状を選ぶことができる。

一方、B液中に機能性材料の顔料が含まれている場合、それが、比較的均一に広がり、A液の液面に、比較的均一な層を形成するため、様々な応用展開が可能である。

たとえば、画像として使う場合、顔料が一部に非効率に偏析することがなく、同じ単位面積あたりの顔料濃度でも画像濃度が飛躍的に向上する。すなわち理想的な画素となる。また、セル毎に独立しているため、セル間を越えての所謂にじみがなく、理想的な画素が得られる。ベタ周辺のように隣にドットがない場合は広がりすぎてしまうが、外周のドットを着色されていないクリアインクとすれば問題ない。その場合、クリアインクと着色インクの吐出は、ほぼ同時刻である方が好ましい。それを可能とするためには、クリアインクと着色インクをほぼ同一時刻に同一場所に吐出できるように、ヘッドの吐出方向制御を必要とする場合がある。これは、ヘッドの方向を微妙にずらすか、ノズルの形状を変えることで可能となる。もちろん高速操引の場合は問題にならない。実際に吐出時間ずれが1秒以内であればそれほど問題ではない。また、予め広がる速度を調べておき、画素の大きさまで広がったら活性エネルギー線硬化させるようにタイミングを合わせれば、広がりすぎることにはなくなる。

<2>の周期的な窪みを有するパターンの場合は、隣のドットとの吐出時間差はより短い方が好ましい。また、このパターンを得るためにはドット位置制御が正確でなければならないし、基体の平滑性が必要である。この<2>のパターンは窪みの場合もあるし、窪みの中に突起が見える場合もあり、まだその形成メカニズムはよく分かっていないが、4ドットの中心部分に特異点のように現れる。時間が経過すれば平面パターンに変化すると考えられ、活性エネルギー線硬化を利用してその遷移過程が固定されたものと思われる。

【0013】

一方、これらの各種パターンは、画像作成の目的のみでなく、インクジェットを使用した各種デバイスの作成においても有効である。例えば、<1>のパターンの場合、数ミクロン以上の凹部があるため、機能性材料を目的の位置に収納する基体として利用できる。また、感光体や有機太陽電池の電荷発生層として使用する場合、均一に塗布できているため電荷発生が効率的になる。また、それぞれのセルが狭い境界で分離しているため、感光体や光電変換素子の感光層として使用する場合、横方向の抵抗低下による電子写真画像のにじみが防止できる。もちろん、液晶用のカラーフィルターには容易に利用可能である。

また、本発明の膜の上に更に機能性材料を含む液を吐出すると機能性材料を確実に収納させることができる。

また、＜1＞のパターンは、例えばコンビナトリアルケミストリーにおいて、微小領域の反応場として、このパターンのセル構造をもつ基体を利用できる。また、バイオチップにおける生体材料の反応場（例えば抗原抗体反応）としても利用できる。このようにインクジェット方式を利用したデバイスの様々な基体として利用可能である。

また、＜3＞の周期的な平面パターンは、インクジェットにより機能性材料を平滑に均一に塗布可能な方法としておそらく最も好ましい方法であり、従来の煩雑なスピコートやフォトレジストに変るものとして極めて有用である。

さらに＜4＞の周期的な蒲鉾状形状を有するパターンは、後述する実施例5-2に示すように、縦方向、横方向のドット間距離が異なる場合に、ドット間距離の長いところにA液が寄ってきてそれが連続して繋がることにより断面が蒲鉾上のラインが形成されるものであり、基体に対し、凸状のラインのため、電子デバイス印刷のスタンプとして利用可能である。また、A液が導電性であれば導電性のラインが形成可能となる。この蒲鉾状形状の形成のためにはB液吐出部でA液が基体に対して撥水する必要があるが、例えばA液が高静的表面張力（40 mN/m以上）かつB液が低静的表面張力（25 mN/m以下）で、A液の膜厚が薄い（数μm以下）場合に観察される。もちろん基体が極めて接着性の高い材質であればこのような撥水は起こらない可能性があるが、実施例で用いたスライドガラスでは撥水により蒲鉾状形状が形成された。このような一時的に形成される蒲鉾状形状は、通常では利用可能性はないと思われるが、本発明のように活性エネルギー硬化性液体を用いれば、その形状が固定できるので様々な利用可能となる。

【0014】

図1-1は、A液の液面にB液を吐出した場合に、まず＜1＞のパターンが形成される状態を示す模式図である。

まずガラスプレートなどの平面基体の上にA液を塗布して層を形成する。その上に顔料などの機能性材料を含有させたB液をインクジェットで吐出する。すると、吐出部が凹部となり、吐出部と吐出部の境界付近が凸部となる＜1＞のパターンが得られる。顔料含有層はA液層の液面に薄く広がっているのが断面観察で観察されている。完全に均一ではなく中心付近が厚い傾向もあるが、かなり均一である。

このような＜1＞のパターンが形成されるエネルギーとしては、運動エネルギーというよりも、高静的表面張力のA液が有する表面エネルギーが利用されと考えられる。その理由は、A液が低静的表面張力の場合は液面と垂直方向の振幅が得られないし、このような滑らかで三角関数的な周期的振幅を有するパターンは、運動エネルギーのような散逸的なエネルギーで形成されとは考えられず、高静的表面張力のA液が、中間にB液が吐出されることにより面積を小さくしようと丸まって形成されと考えられるからである。B液の顔料がA液の液面に均一に広がったのは、A液の高い静的表面張力がB液を引っ張ったものと思われる。実際にB液を単一ドットで印写するとB液が高速で広がる様子が高速カメラで観察された。したがって、B液を不連続なドット状で吐出しても、滑らかな形状を得ることができる。

【0015】

A液層の膜厚が数ミクロン以下と薄い場合、振幅がA液層の膜厚より大きくなってしまい、三角関数の下半分が切れたような不完全な形状になる。この場面で活性エネルギー線照射すれば、このまま固定されるが、ある程度時間が経過（300 msec以上）してから活性エネルギー線照射すれば、振幅は減少し、図1-3に示す＜3＞の周期的な平面パターンが得られる。この場合もB液の顔料層がA液の液面に薄く広がっている。この振幅減少の速度はA液層の膜厚が厚いほど速いことが分かった。

一方、A液の粘度がかなり高い場合において、図1-2に示す＜2＞の周期的な窪みを有するパターンが形成される。おそらく図1-1と図1-3の中間程度の時間において形成されるものと思われるが詳細は不明である。

窪みは、例えば150 dpi × 150 dpiでB液を吐出した場合、最も近接したセルの最も個数の大きい点に発生する。

このパターンを得るには基体の平滑性が重要であり、できるだけ平滑であることが望ま

しく、算術平均粗さ（ R_a ）が $1\mu m$ 以下であることが望ましい。＜1＞～＜4＞のどのパターンも基体の平滑性がいいほど整った形状となる。

なお、図1－4に示すように、＜1＞のパターンの凹部を利用して、さらに機能性材料を含む液滴を吐出し、凹部に機能性材料を内包させることもできる。図中に、「下引き層（A）＋（B）」とあるのは、A液とB液により＜1＞のパターンが形成された膜のことである。

【0016】

一方、A液に界面活性剤を添加して静的表面張力を低くした場合は、＜1＞～＜3＞のようなパターンは得られない。すなわち、図1－5に示すように、B液はA液の一部に潜り込んでしまい、A液の液面全体にB液が広がったパターンは得られない。

このような場合と違って、顔料がA液の液面に広がったパターンは顔料の遮蔽性が完璧になり、同じ液滴量を吐出しても、画像濃度向上が可能である。

ただし、連続したドット吐出の場合はよいが、画像の周辺のドットは隣のドットがないため着色画像が周囲に広がってしまう。

そこで、着色インクとクリアインクとを組み合わせ、画像の周辺のドットにクリアインクを使用すれば、周辺でにじむのはクリアインクであるため、画像のにじみを防止できる。すなわち、図4に示したように、これらのセルは隣のセルまで侵害しないため、インクジェットの画素としては、画像濃度の濃い、にじみのない、理想的な画素が得られる。

ただし、このようなことを可能にするためには、着色インクとクリアインクの吐出時間に大きなずれがあってはならない。吐出方向をずらすなどの工夫が必要である。それができない場合は、着色インクとクリアインクの着弾時間のずれが狭まるように高速搬送・高速吐出を行う必要がある。しかし、実際に行ってみると、隣のドットの吐出時間のずれが 500 msec 以内であれば、隣同士が異なる色のセルパターン形成が可能であった。

【0017】

本発明者らの検討によれば、＜1＞又は＜3＞のパターンは、B液がA液の液面に均一に広がった場合のみで、B液が部分的にドットとなる場合は、大きな周期的振幅パターンは形成されない。

前記＜1＞のパターンは、B液の吐出前は平面であったA液の液面が、B液の吐出により、ほぼ全面に渡って弾性的に変形し（A液の静的表面張力により丸まって）、隣接する凹部同士を結んだ線が三角関数的振幅を有することとなったものと推測される。

ここでいう「三角関数的」とは、三角関数に近似した曲線を意味する。形成された実際のパターンにはある程度のノイズや歪みが常に含まれているため、純粋に数学的な三角関数のカーブにはならない。また、該三角関数とは、断面計測図（後述する図2－1参照）から、B液吐出部を凹部とし、一つの凹部とその隣の凹部の間にある凸部の高さ（凹凸の液面と垂直方向の距離）を振幅、B液吐出部間の水平方向の距離（つまり印字時の解像度による距離）を波長とした近似的な正弦波のことである。図2－1に示した近似サインカーブが実際の表面形状として観測される。この時、上方からみると、液滴吐出部を中心としたセル状のパターンになっている。

【0018】

本発明により形成されるパターンが、通常のインクジェットにより得られるパターンと異なるのは、A液の液面へのB液の吐出により、B液の一つのドットと隣のドットの間部分にまでB液を吐出した影響が及んでいて、上方からみると各ドットを中心としたセルパターンを形成していることである。その影響はA液のほぼ全液面に渡っており（ただし印字していない部分は除く）、断面からみると、ドット間を結んだ線が三角関数的周期を有しており、A液の液面にB液が薄く広がった状態が活性エネルギー線照射で固定化されている。

ただし、セルとセルの間部分にはセル同士が繋がっておらず、極めて狭いA液の層が存在しているものと思われる。この狭い層は例えば電極間距離が極めて短い電極の作製などに利用できる可能性がある。

このように、液面に液滴を吐出して得られるパターンは、通常は時間経過と共に崩れて

しまう短時間だけ形成可能なパターンであるが、活性エネルギー線硬化性液体を使用してそのパターンを固定化することにより、半永久的なパターンとして固定化できる点が本発明の特徴である。

【0019】

前記振幅は、B液吐出後、速やかに活性エネルギー線照射して硬化させれば、＜1＞のパターンの振幅を数 μm 以上の大きさに形成できる。B液吐出後、300ms以上経過後に活性エネルギー線照射して固定化すれば、振幅のかなり小さいものが形成できる（ただし、上方からみたセルパターンは観測できる）。なお低粘度（50mPa以下）で高静的表面張力（40mN/m以上）のA液の場合は、吐出直後（100ms以内）から＜3＞の周期的な平面パターンであった。かなり振幅の減少が速いと思われる。

10

いずれのパターンが望ましいかは目的により異なる。即ち、振幅が大きければ、凹凸パターンの装飾として、あるいは、機能性材料を確実な位置に内包させるための収納用基体として利用可能である。また、振幅が小さくなくても、B液がA液の液面に薄く広がった＜3＞の周期的な平面パターンが装飾として利用できる。B液に着色剤が含まれていれば、均一に薄く着色した＜3＞の周期的な平面パターンが形成可能である。着色剤以外に電荷発生剤など各種機能性材料の均一塗布にも利用可能である。

前記凹部の深さはレーザー顕微鏡により測定することができる。＜2＞の周期的な窪みを有するパターンは常に観測されるわけではなく、比較的高粘度のA液の場合に観測される。このような鋭い窪みができる数学的根拠はまだ不明であるが、規則的な高精度の周期的な突起を有するパターンが形成可能である。なお、＜2＞のパターン形成には、基体の平滑性、吐出液滴の位置精度が影響する。ガラススライド上には形成可能であるが、紙面上には形成困難である。

20

次に、＜4＞の周期的な蒲鉾状形状を有するパターンは、スライドガラス基盤で、A液が低粘度（50mPa以下）で高静的表面張力（40mN/m以上）の場合で、A液の膜厚が10 μm 以下の場合に観測された。膜厚が薄い場合に吐出滴の打ち込みにより撥水現象が起こり、ドット間距離の短い場合にそれが連なって、ライン状にうまくつながり蒲鉾状形状が形成されたものと思われる（図1-6）。これも種々の応用の可能性がある。

なお、＜1＞や＜3＞のセルパターンは、B液がA液面に薄く広げられるものを光照射で固定化したものだとすると、薄膜化が究極まで進行すれば、例えばLB膜のような単分子膜を作製し固定化するのにも利用可能であるかもしれない。

30

【0020】

＜A液＞

A液としては、活性エネルギー線による硬化性を有し、B液がA液の液面に吐出されたときに該液面の形状が変化し、それが活性エネルギー線照射により固定できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としてはUVインクジェットに用いられる材料、オフセットUVインクに用いられる材料などが挙げられる。ただし、本発明のようなパターンを作成するためにはその物性が制限される。

具体的には、A液は、活性エネルギー線硬化性樹脂液及び開始剤を含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有する。

前記活性エネルギー線硬化性樹脂液としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。例えばラジカル系光硬化性樹脂液、カチオン系光硬化性樹脂液、アニオン系光硬化性樹脂液、などが挙げられる。具体例としては、ラジカル系としては各種ラジカル反応性アクリルモノマー又はオリゴマーにラジカル系開始剤を添加したもの、カチオン系としては脂環式エポキシ、オキセタン、ビニルエーテル等のカチオン硬化性モノマー・オリゴマーに酸発生開始剤を添加したもの、などが挙げられる。

40

【0021】

前記開始剤も特に制限はなく、公知のラジカル系開始剤やカチオン系開始剤の中から、目的に応じて適宜選択することができる。

前記ラジカル系開始剤としては市販品を用いることができ、例えばイルガキュア127、907、184、1173、2959、369、379、754（いずれもCiba社

50

製)などが挙げられるが、なるべく黄変の少ないものが好ましい。

前記カチオン系開始剤としては、酸発生剤である各種置換芳香族スルホニウム化合物などが挙げられる。

なお、A液の静的表面張力をあまり下げると、本発明のパターンを形成できないため、界面活性剤の添加を少量に抑えるか、殆ど添加しないことが好ましい。ただし、ドットの広がりがある程度抑制するために、少量の界面活性剤を添加してもよい。

前記活性エネルギー線とは、開始剤を添加したアクリレート、オキセタン等の反応性化合物を重合させることが可能な光エネルギー線であり、紫外線、電子線、可視光線等が挙げられる。これらの中でも、Aバルブ光、LED発光の単色紫外線(365nm、385nmなど)が実用上特に好ましい。

10

【0022】

A液の粘度はセルパターンになるには特に制限はないが、膜厚及び硬化までの時間によって<1>のパターンになるか、<3>のパターンになるかは異なってくる。目的に応じて適宜選択することができるが、薄い膜厚でも利用可能にするためには、25℃で5~10,000mPa sであることが好ましく、30~1,000mPa sであることがより好ましい。しかし、A液が30mPa s未満の低粘度でも、その膜厚が10μm以上あれば、<3>の周期的な平面パターンが形成できる。その場合、<1>の振幅パターンは速やかに<3>の周期的な平面パターンに変化するため、<3>のパターン>を得るには、吐出後100msec以内に硬化させる必要がある。

A液の塗布もインクジェット塗布する場合には、ヘッド加熱時の粘度がノズル吐出可能な20mPa s以下の粘度になることが好ましい。

20

一方、A液の粘度があまり高すぎると振幅の大きなパターンが得られないことがある。<2>の周期的な窪みを有するパターンは粘度の比較的高い(1000mPa s以上)場合に得られる。

上記粘度は、例えば回転粘度計(東機産業社製、ビスコート TV22)を使用して、25℃で測定することができる。

また、B液の静的表面張力が23mN/m(25℃)未満の場合、セルパターン形成のためには、A液の静的表面張力は25℃で約35mN/m以上である必要があり、37mN/m以上が好ましい。静的表面張力が35mN/m未満であると、B液のインクジェット吐出液滴は広がり小さくなり、35mN/mよりかなり低いと、後述する比較例1のようにA液の液面に広がらないで内部に入ってしまう、ドット状のパターンになってセルパターンが現れない場合がある。30mN/m以上35mN/m未満ではセルパターンとドットパターンの中間的なものができ、セルパターンとしては不完全である。なお、有機溶媒の静的表面張力は大きくても60mPa s程度である。

30

B液の静的表面張力が23mN/m(25℃)以上の場合には、同じA液を用いても、A液面上でのB液の広がり遅くなる。ただし、A液の静的表面張力が40mN/m以上であれば、B液の静的表面張力が40mN/m近くまで高くてもある程度B液は広がる。要するに、A液の静的表面張力が高いほど、またB液の静的表面張力が低いほど、B液のA液面上での広がり速度が大きくなる。

【0023】

40

—基体—

A液は、基体上に付与されることが好ましい。基体としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばA液が硬化した場合に定着する基体であればいずれも使用可能であり、例えば紙、フィルム、ガラス、セラミック、金属などが挙げられる。

紙を使用する場合、液体が浸透し易い普通紙でもA液が目止め機能を発揮する。

また、液体が浸透しにくく水性インクでは乾燥に問題のあるオフセット用紙においても、本発明の方法は活性エネルギー線硬化乾燥方式であるため何ら問題はない。ただし、いずれのセルパターンも、形状の均一化には平滑な基体が望ましい。

フィルムの場合、高表面張力のA液を塗布するためには表面をコロナ処理などで活性化しておく必要がある。

50

【0024】

< B液 >

B液としては、A液の液面にパターンを形成することができる活性エネルギー線硬化性液体であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。基本的にA液と同じようにラジカル系、カチオン系、アニオン系いずれも使用できる。画像形成が目的であればB液には着色剤である顔料・染料を含有させる。

また、目的に応じて、その他の機能性材料を含有させてもよく、たとえば、感光体、光電変換デバイス・太陽電池作成のためには、電荷発生材料（フタロシアニン系顔料など）の分散液が用いられる。B液に導電性材料を加えれば電極間距離の短い電極が形成可能であると思われる。また、B液としては、特に活性エネルギー線硬化性液体でなくても、機能性材料を有した油性の液体であって十分に表面張力が低ければ、機能性材料を薄く広げる目的のためには有効である。その場合、最終形態を固体にするためには、油性の液体の沸点が低ければなお好ましい。

本発明の方法により、インクジェット方式による< 1 > < 3 >のパターン形成が可能となる。また、< 1 >のパターンは各種機能性材料の収納場所として有効である。

【0025】

B液の粘度はインクジェット吐出可能な範囲を選択する。通常、加熱吐出温度で20 mPa s以下が好ましい。高粘度液体が吐出可能なインクジェット方式の場合には制限はない。一般には25℃で、5～100 mPa sであることが好ましく、10～60 mPa sであることがより好ましい。ただし、130℃くらいまで加熱可能なヘッドであれば、室温でかなりの粘度のものも吐出可能である。

B液の静的表面張力は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、25℃で、15～35 mN/mであることが好ましい。

B液がA液の液面に広がり、全体が振幅をもった三角関数的カーブを形成するためには、A液の静的表面張力（25℃）が、B液の静的表面張力（25℃）よりも大きいことが好ましい。ただし、今のところ確かなのは、A液に界面活性剤を添加して静的表面張力を30 mN/m未満に下げると< 1 >～< 3 >のセルパターンは形成できなくなることである。

更に、A液の密度とB液の密度とは近い値である方が好ましい。B液の密度がA液の密度よりもあまり高いとセルパターンは形成しにくいと思われる。ただし、密度が殆ど変わなくても、界面活性剤を添加すると（添加前はセルパターンであっても）セルパターンが形成されなくなる。

A液及びB液の密度は1.0～1.2（25℃）程度の範囲では各パターンの形成の有無にあまり大きく影響しないようであるが、これは液滴が極めて小さいため、静的表面張力の方が重力よりも大きく影響しているためであると考えられる。

なお、本発明ではB液として活性エネルギー線硬化性材料を使用しているが、活性エネルギー線硬化性でなく熱硬化性でも各パターンが得られる可能性はある。

【0026】

B液を吐出するインクジェット方式としては、ピエゾ方式とサーマル方式のいずれも使用可能であるが、比較的高粘度のB液を吐出させるため、ピエゾ方式が好ましい。なお、装飾用であれば目的に応じてその印字パターンを使い分けることができる。

前記B液からなる液滴の吐出におけるY軸方向の周期及びX軸方向の周期の少なくとも一方を変化させて、パターンを形成することにより、周期的な凹凸を有する様々な幾何学的模様を形成することができる。前記周期の調整は、例えば主操作方向、副操作方向のパターン形成用B液のインクジェット印写解像度を周期的に変化させればよい。

例えばX軸方向及びY軸方向に一定周期のドット吐出した場合には、四角形のセル状のパターンが得られる。またX軸方向解像度X dpi、Y軸方向解像度Y dpiで吐出した場合は、1/Xインチ、1/Yインチの大きさの四角形のセル状のパターンが得られると思われる。

B液の吐出解像度は、150 dpi × 150 dpi（170 μm幅）、300 dpi ×

10

20

30

40

50

300 dpi (85 μm 幅)であれば全く問題ないが、1200 dpi $\times$ 1200 dpi (21 μm 幅)になると、液滴の大きさ(7 pL = 20 μm)に近づくため、吐出位置精度の問題もあってパターン形成が難しくなる。安定にパターン形成するには、吐出液滴の直径を吐出ドット間距離の0.4倍以下とする方が好ましい。

ちなみに、計算してみると、150 dpi $\times$ 150 dpiで1滴が8 ngの滴の場合、ドット直径/セルの1辺の長さの比が0.14、機能性材料を含むB層の高さが0.3 μm くらい、300 dpi $\times$ 300 dpiの場合は、比が0.28、高さが1 μm 程度、1200 dpi $\times$ 1200 dpiの場合は、比が1.13、高さが16 μm となる。

【0027】

<1>のパターンを形成するためには、すなわちパターン振幅が大きいままで硬化及び固定化させるためには、B液の液滴の吐出後、300 msec経過する以前に活性エネルギー線を照射することが好ましく、0.1~100 msecであることがより好ましい。ただし、粘度が大きいほど、ドット間距離が長いほど、静的表面張力が小さいほど、A液の膜厚が薄いほど、振幅減少は遅くなり、数秒経過しても振幅が残る場合もある。

<3>のパターンを形成するためには、すなわち、振幅が小さいセルパターンが必要とされる場合には、B液の液滴吐出後、300 msec以上経過後に活性エネルギー線を照射することが好ましく、300 msec~数秒であることがより好ましい。ただし、粘度が小さいほど、ドット間距離が短いほど、静的表面張力が大きいほど、A液の膜厚が厚いほど振幅減少は速く、粘度50 mPa s以下、静的表面張力40 mN/m (25 $^{\circ}\text{C}$)以上では100 msec以内に周期的な平面セルパターンになっていた。

また、A液の膜厚が数ミクロン以内の場合には、<1>のパターンが崩れてしまい、まるで三角関数の下側を平らに切ってしまったかのような不完全な形状となる。

<2>のパターンは常に形成されとは限らないが、A液の粘度がかなり高い場合に観測される。ただし、吐出位置精度を上げれば低粘度でも形成される可能性はある。また、窪みを有する場合も、窪みの中に突起らしきものが見える場合もある。

いずれにしてもB液としては、所定の照射時間で硬化が終了するように硬化速度の十分速いものが好ましい。

【0028】

本発明によれば、活性エネルギー線照射なくしては、1秒間以内に崩れてしまう<1>のパターンを、活性エネルギー線照射により硬化させて固定化することにより半永久的に維持できる。そのままだでもインクジェット工法によるセルパターン形成方法として利用可能であるが、その凹部はその後に機能性材料を付与して機能性材料を目的位置に収納させるのに有効である。

B液には、機能性材料を含有させることが可能であり、該機能性材料を周期的なパターンに目的の信号に従って吐出する。

画像として利用する場合には、B液に機能性材料としての着色剤を含有させる。また、着色剤の代わりに各種機能性材料を含有させれば、A液の液面全体に薄く機能性材料の膜を設けることが可能となる。機能性材料としては、B液に含有させることができれば特に制限はない。

なお、A液、B液には着色剤等の機能性材料を添加せずに活性エネルギー線硬化性樹脂液と開始剤又は界面活性剤のみとし、形成された<1>のパターンの硬化膜上に機能性材料を別途吐出させてもよい。膜表面に凹凸があるので、その凹部に印字すれば機能性材料の吐出位置安定性を向上させることができる。

【0029】

<機能性材料>

機能性材料としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば着色剤、ホール導電性材料、発光性材料、光電荷発生材料、生体材料などが挙げられる。

B液に着色剤が含まれていれば、着色パターンを形成できる。着色剤としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば油性染料、顔料、酸化チタンなど

10

20

30

40

50

が挙げられる。

前記油性染料としては、例えばインクジェット油性インク又はソリッドインク等に使用される各種油性染料などが挙げられる。

前記顔料としては、例えば通常インクジェットインクに使用される各種顔料が使用できる。黒色であればカーボンブラック、マゼンタ色であればキナクリドン系顔料、シアン色であればフタロシアニン系顔料、イエロー色であればアゾ系顔料が代表例である。また、表面が有機溶媒に分散しやすいように加工してあってもよい。通常は、各種分散剤で紫外線硬化性樹脂液体に分散される。無機顔料としては酸化チタンが代表的である。

【0030】

機能性材料として着色剤を用いれば、本来のインクジェットの目的である画像形成に有効な手段となる。例えば従来技術のように着色インクがプレコート表面に広がらない場合には、ドットの融合を防ぎ、ドット半径が小さくなるが、この場合、ベタ部を印字するのに非常に多くのドットが必要となる。しかし、本発明のように、セルパターンを形成した上に着色インクを吐出すれば、セルの部分の面積は確実に着色し、セルを越えた部分まではにじまないため、必要十分な面積にだけ正確に着色剤を付与可能である。

10

また、セルパターンを形成する吐出液滴自体を着色剤としても、着色剤が全面に広がるためベタ画像を作成するのに有効である。また、単一ドットでのドットの広がりや射出後の硬化までの時間を調整すること、あるいは、液体A液の静的表面張力を微調整することにより調整可能である。

単一ドットでない場合は、セルの大きさはセル形成過程のB液の吐出時の解像度で調整することができる。その場合、隣のドットのない端部は多少広がってしまう点に注意が必要である。

20

また、最小面積が四角形になるように吐出すれば、四角の凹凸パターンが得られるし、その他の様々なパターンも形成可能である。また、様々なn角形（ただし、 $n = 3, 4, 6$ である）の周期模様パターンも形成可能である。また、X軸方向及びY軸方向の吐出周期を変化させていけば様々な凹凸模様を得られる。

このような周期的な模様は3D印刷として壁紙などに有用である。

【0031】

前記ホール導電性材料としては、例えば有機EL素子等に使用するホール移動剤、例えばトリフェニルアミン系の材料などが挙げられる。これらの材料を均一かつ薄層にインクジェット工法により形成するのに有効である。また、固定化した凹パターンの上に更に吐出する場合は、その吐出位置の確実性が保障されるため、電子デバイスの作成にも有効である。

30

前記電流発光性材料としては、例えば有機EL素子の発光性材料などが挙げられる。

前記光電荷発生材料としては、例えばフタロシアニン、アモルファスシリコン等の電荷発生材料などが挙げられる。電子写真感光体、太陽電池等に用いられる電荷発生材料をインクジェット工法で均一塗布することが望まれる場合に有効である。

前記生体材料としては、例えばアレルギー検査チップ作成の場合の抗原を確実な位置に吐出するための基体などに利用できるものなどが挙げられる。

【0032】

40

－用途－

本発明の膜の作製方法は、例えば、有機EL素子、太陽電池、有機TFE、液晶カラーフィルター等の作製のためのインクジェット工法の一つとして使用可能である。またインクジェット方式によるバイオチップ、アレルギー検査チップなどの作製においても有効である。もちろん、通常のインクジェット記録画像としても、着色剤を均一に広げた理想的な画素を形成するのに有効である。ただし、単一ドットで広がり過ぎないようにするため周辺はクリアインクで印写するとか、予め決められた広がり量となるようにA液の静的表面張力を調整しておく必要がある。

【0033】

本発明の用途案の一つとして有機トランジスタへの応用可能性について図9により説明

50

する。

図9はボトムゲート・トップコンタクト型有機トランジスタのイメージ図であり、1は基板、2はゲート電極、3はゲート絶縁膜、4はソース電極、5はドレイン電極、6は有機半導体膜である。

基板1は絶縁性を示し、電界効果トランジスタ、その上に作製される表示素子、表示パネル等を支持できるものであればよい。ゲート電極2は、導電性を有するものであればよく、導電性ペースト、金、銀、パラジウム及び銅の金属粉とナノメタルとを混合したもの、銀、パラジウム合金粉とナノメタルとを混合したもの、p-トルエンスルホン酸(TSO)をドーブしたポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)およびポリスチレンスルホン酸(PSS)をドーブしたPEDOTなどの有機導電性材料が考えられる。ゲート電極2はスクリーン印刷法、インクジェット法、蒸着法などによって形成される。

10

このゲート電極の上に、ゲート絶縁膜とソース・ドレイン電極を作製するところに本発明が応用できるのではないかと考える。すなわち、ゲート電極2の上に、絶縁性材料となる紫外線硬化性の液体(A液)を塗付し、そのA液面上に、電極になる材料を含有したB液をインクジェットにより吐出する。その際、A液の静的表面張力をB液よりも高く設定して、B液がA液面上にセルパターンとして薄く広がるようにする。

【0034】

A液の材料としては、硬化後に高い絶縁性を有する材料が好ましい。B液としては導電性材料を含有する液体ならば特に限定されない。ただし、A液面上に広がった後、乾燥後に低抵抗である必要があり、PEDOTとPSSを低沸点アルコール系溶媒に分散した塗料がインクジェット吐出に好ましいと考えられる。その表面張力はA液の絶縁性材料を含む光硬化性液体よりも低くする必要がある。

20

さらにその上に、有機半導体の膜をインクジェット又はスピンコートにより作製する。有機半導体は高分子系やペンタセン、ルブレンなど低分子系、前駆体を使用するものなど各種材料が知られている。

これによりソース・ドレイン電極間距離の極狭い有機トランジスタが形成できるものと予想される。

【0035】

以下、本発明のメカニズムについて推測の説明をする。

30

本発明の各種パターンの形成条件は主にA液の静的表面張力とB液の静的表面張力の差によって決まる。この差が大きいほどB液はA液面上に広がりやすく、 $\langle 1 \rangle \sim \langle 3 \rangle$ のパターン(セルパターン)が形成される。差が小さいか又は逆転すると、B液はA液内部に球のまま侵入しA液に包まれてしまう(ドットパターン)。従って、その画像ドットの大きさは、この静的表面張力の差を小さくすれば小さくなる。静的表面張力の差はA液に1%以下の少量の界面活性剤を添加することにより調整可能である(界面活性剤の種類により異なる)。

また、 $\langle 1 \rangle$ の三角関数的な周期的振幅を有するパターンの振幅が減少し、 $\langle 3 \rangle$ の周期的な平面パターンになる時間は、A液の粘度が低いほど、A液の膜厚が厚いほど速い。

一般に液面上に発生する波の振幅の時定数は、スケーリング則 τ (時定数) $= \eta \lambda^4 / (\gamma e_0^3)$ に従う。(粘度 η が低いほど、ドット間距離 λ が短いほど、静的表面張力 γ が大きいほど、膜厚 e_0 が厚いほど振幅減少は速い)。本発明のように液面の上に液を吐出する場合は知られていないが、同様の規則に従うのではないかと考えられる。

40

【0036】

また、液膜が基体から撥水するときの臨界膜厚(e_c)は下記の式に従うのではないかと考えられる。臨界膜厚とは、これ以下の膜厚では撥水してしまう膜厚である。

本発明はスケールが毛管長さより小さいため必ず合致するとは言えないが、後述する静的表面張力の大きなA-9液は撥水が起きやすく膜厚の薄い周期的な平面パターンは得難い。膜厚の薄い周期的な平面パターンを得るには、後述する静的表面張力が適度な値のA-10液又はA-5液($\gamma = 38$)を使用し、B液の静的表面張力を低めにして(25以

50

下)、B液吐出後、長時間(300 msec以上)経過してから活性エネルギー線照射することが好ましい。

【数1】

$$e_c = 2k^{-1} \sin\left(\frac{\theta_E}{2}\right)$$

$\theta_E \ll 1$ の場合は $e_c = k^{-1} \theta_E$

(ただし、 e_c は臨界膜厚、 k^{-1} は下記〔数2〕で表される毛管長さといわれる特性値、 θ_E は接触角) 10

【数2】

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

(ただし、 γ は静的表面張力、 ρ は液体の密度、 g は重力加速度)

なお<2>の周期的な窪みを有するパターンについてはまだメカニズムは不明である。 20

B液吐出後300 msec以前では隣同士のドットが重なり中間部は凸である場合でも、B液吐出後1秒近くなると窪みとなる理由も分からない。また、窪みの中に突起が観測される場合もある。いずれにせよ、長時間経過すれば<3>の周期的な平面パターンになると思うが、その途中経過として、4ドットの重なる部分に、特異的な形状が一時的にできるものと思われる。通常は消えてなくなるものであるが、紫外線硬化性材料は紫外線照射によりその形状を固めてしまう点に面白さがある。

B液吐出後、<1>の振幅を有するパターンができ、時間経過とともに<3>の周期的な平面パターンができ、A液の膜厚が薄く、静的表面張力が大きく、粘度が低い場合に撥水が起こり、周期的な蒲鉾状形状ができる様子を図6の模式図に示した。

【0037】

30

次に、B液を一定にし、A液の粘度を横軸にした場合のパターンの分類を図7に示す。なお、図7はあくまでも本発明自身のデータのみから大まかに分類したものであり、実際にはドットパターンでも多種様々な微細構造を有しており、平面セルパターンも微細構造は多種様々な存在する。また、本実験は、基体として主にスライドガラスを使用しているが、基体によっても微細構造は微妙に変化する。

紫外線硬化液体を使用した場合、下層A液の静的表面張力が(活性剤添加により)低ければ、B滴がA液内に入り込むドットパターンができ、A液の静的表面張力が大きければ、B液がA液上に広がったセルパターンができる。A液の粘度が高く、A液の膜厚がそれほど厚くない場合は、縦振幅パターンの寿命が長く、周期的な平面セルパターンになるのに時間がかかる。一方、低粘度・高静的表面張力で膜厚が厚い場合は、速やかに周期的な 40

平面セルパターンになるが、膜厚が薄いと撥水が起こり蒲鉾状形状が形成される。一方、A液が紫外線硬化性材料でなく、より低粘度の水の場合も、その静的表面張力が大きければ、B液は水面に広がり硬化する。その静的表面張力が小さければ、B液は水内部に浸入し、紫外線硬化で水中に微粒子が形成される。

なお、B液についてはその静的表面張力が小さいほどA液面上に広がりやすい。

<4>周期的な蒲鉾状形状の応用としてはレンチキュラーレンズが考えられる。

レンチキュラー(lenticular)とは、シート状のレンチキュラーレンズを用いて、見る角度によって絵柄が変化したり立体感が得られたりする印刷物のことである。数cm角の小型のものから、建物の壁面に取り付けられている広告板などの大型のものまである。裸眼式の3次元ディスプレイにも用いられる。A液、B液いずれも着色剤のない 50

透明な材料を用いれば、このレンチキュラーレンズ製造に本発明は最適であり、非常に簡易なインクジェット方法で製造できると思われる。

【実施例】

【0038】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

なお、インクジェット方式の吐出には自作のピエゾ方式の装置を使用し、B液を40～60℃に加熱し吐出可能な粘度にして行った。活性エネルギー線照射は、メタルハライドランプ（インテグレーション社製、Aパルプ光）を使用し、十分硬化する光量で目的の形状の硬化膜を作成した。また、レーザー顕微鏡はキーエンス社製のVK9500を用いた。また、静的表面張力、粘度、密度は、以下のようにして測定した。

10

<静的表面張力>

静的表面張力計（協和界面科学社製、CBVP-Z型）を使用し、25℃で測定した。

<粘度>

回転粘度計（東機産業社製、ビスコート TV22）を使用し、25℃で測定した。

<密度>

密度測定用秤量ビンを使用して測定した。

【0039】

<A液及びB液の調製>

下記表1-1及び表2-1に示す材料を混合攪拌し、活性エネルギー線硬化性材料液（A液=A-1～A-8液）及び活性エネルギー線硬化性材料液（B液=B-1～B-4液）を調製した。顔料を含有するB液の場合には、公知の微細ミリング装置（ダイノミル）を使用して調製した。

20

A液及びB液の物性を表1-2及び表2-2に示す。

*A液（下塗り液）

【表 1 - 1】

	重合性化合物	重合性化合物	開始剤	界面活性剤
A-1	ポリエトキシ化テトラメチ ロールメタンテトラアクリ レート(商品名: NKエステ ル ATM35E、新中村化 学工業株式会社製)・・・1 00質量部		Ciba社製、 商品名: イルガキュア 379・・・3質量部	なし
A-2	ポリエトキシ化テトラメチ ロールメタンテトラアクリ レート(商品名: NKエステ ル ATM35E、新中村化 学工業株式会社製)・・・1 00質量部		Ciba社製、 商品名: イルガキュア 379・・・3質量部	ビッグケミー・ジャ パン株式会社、 商品名: BYK-U V3510・・・1重 量部
A-3	(2-メチル-2-エチル -1, 3-ジオキソラン-4 -イル)メチルアクリレート (商品名: MEDOL-10、 大阪有機化学工業株式 会社製)・・・70質量部	デンドリチックアク リレート(大阪有 機化学工業株式 会社製、商品名: ビスコート#100 0)・・・30質量部	光開始剤(Ciba社製、 商品名: イルガキュア 379・・・10質量部	なし
A-4	(2-メチル-2-エチル -1, 3-ジオキソラン-4 -イル)メチルアクリレート (商品名: MEDOL-10、 大阪有機化学工業株式 会社製)・・・70質量部	デンドリチックアク リレート(大阪有 機化学工業株式 会社製、商品名: ビスコート#100 0)・・・30質量部	光開始剤(Ciba社製、 商品名: イルガキュア 379・・・10質量部	ビッグケミー・ジャ パン株式会社、 商品名: BYK-U V3510・・・1重 量部
A-5	ジペンタエリスリトール・カ プロラクトンのアクリル酸 エステル(商品名 KAYARAD DPCA- 60(日本化薬株式会 社))・・・100重量部		光開始剤(Ciba社製、 商品名: イルガキュア 379・・・3重量部	
A-6	ジペンタエリスリトール・カ プロラクトンのアクリル酸 エステル(商品名 KAYARAD DPCA- 60(日本化薬株式会 社))・・・100重量部		光開始剤(Ciba社製、 商品名: イルガキュア 379・・・3重量部	ビッグケミー・ジャ パン株式会社、 商品名: BYK-U V3510)・・・0.13 重量部
A-7	アクリロイルモルフォリン (株式会社興人 商品名: ACMO)・・・100重量部		光開始剤(Ciba社製、 商品名: イルガキュア 379・・・3重量部	
A-8	アクリロイルモルフォリン (株式会社興人 商品名: ACMO)・・・100重量部		光開始剤(Ciba社製、 商品名: イルガキュア 379・・・3重量部	ビッグケミー・ジャ パン株式会社、 商品名: BYK-U V3510)・・・0.3 重量部

* A 液の物性

【表 1 - 2】

	静的表面張力 (mN/m)(25°C)	粘度 (mPas)(25°C)	密度 (g/cm ³)(25°C)
A-1	43	357	1.127
A-2	21	364	1.128
A-3	32	21	1.084
A-4	22	22	1.083
A-5	38	1222	1.134
A-6	24	1361	1.133
A-7	45	11	1.112
A-8	22		

* B 液（吐出液）

【表 2 - 1】

	重合性化合物	重合性化合物	開始剤	顔料	その他添加剤
B-1	ラジカル反応系 アクリレート・・・8 0-90重量部		ラジカル発生材・・・ 5-10%	カーボンブラック・・・ 1-5%	エステル系有機 溶媒・・・1-5%
B-2 (A-3と 同じ)	(2-メチル-2- エチル-1, 3- ジオキソラン -4-イル)メチ ルアクリレート (商品名:MEDO L-10、大阪有 機化学工業株式 会社製)・・・70 質量部	デンドリチックア クリレート(大阪 有機化学工業 株式会社製、商 品名:ビスコート #1000)・・・ 30質量部	光開始剤(Ciba社 製、イルガキュア 379)・・・10質量 部	なし	なし
B-3	プロポキシ化ネ オペンチルグリ コールジアクリ レート CAS 84170-74-1・・・7 0重量部	ジペンタエリス リトール・カプロ ラク톤のアクリ ル酸エステル CAS 89800- 10-2・・・10重 量部	ラジカル発生剤 (商品名:イルガ キュア374、商品 名:イルガキュア1 89、商品名: DAROCUR TPO (株式会社チバ・ ジャパン)の混 合・・・10重量部	カーボンブラック・・・ 7重量部	高度分散剤ポリ マー商品名:ソ ルスバースS32 000(アビシア 社)・・・3重量部
B-4	プロポキシ化ネ オペンチルグリ コールジアクリ レートCAS 84170-74-1・・・76 重量部	ジペンタエリス リトール・カプロ ラク톤のアクリ ル酸エステル CAS 89800- 10-2・・・10重 量部	ラジカル発生剤 (商品名:イルガ キュア374、商品 名:イルガキュア1 89、商品名: DAROCUR TPO (株式会社チバ・ ジャパン)の混 合・・・10重量部	カーボンブラック・・・ 3重量部	高度分散剤ポリ マー商品名:ソ ルスバースS32 000(アビシア 社)・・・1重量部

* B 液の物性

【表 2 - 2】

	静的表面張力 (mN/m)(25°C)	粘度 (mPas)(25°C)	密度 (g/cm ³)(25°C)
B-1	23	20.37	1.064
B-2 (A-3同じ)	32	21	1.084
B-3	32	54	1.064
B-4	32	41	1.047

10

【0040】

実施例 1

スライドガラス上に、A-1 液をコーティング塗布し、厚さ約 15 μm の層を形成した。次いで A-1 液の液面に、前記吐出装置を使用して、B-1 液を下記の条件で吐出した。

- 吐出条件 -

- ・解像度：X 軸方向 150 dpi、Y 軸方向 150 dpi
- ・1 列のノズルでライン方式 1 パス印字

吐出は B-1 液を 40 °C まで加熱して行った。1 滴の大きさは 7 pL、液滴の吐出速度は 7 m/sec とした。

20

次いで、メタルハライドランプを使用し、B-1 液吐出後、70 msec 経過してから、一軸方向の後部に設けられた装置により光照射による硬化を行った。ヘッドの送り速度は 500 mm/sec、吐出周波数 2.9 kHz とした。光照射量は、A-1 液及び B-1 液が十分硬化する量とした。

図 2-1 に、レーザー顕微鏡写真、及び凸部のピークと凹部の底との間の長さ（振幅）の測定結果を示す。図中のカーブが振幅を表すが、解像度パターンに従ってきれいな近似サインカーブが認められ、上方からみると四角形の規則的なセル状のパターンが形成されていることが分かった。ドット吐出部が凹部となり、非吐出部が凸部となり、面全体に渡って近似サインカーブになっており、非常に綺麗なセルパターンを形成していた。これが

30

なお、顔料の濃い部分があると通常は画像に表れるが、本発明のこのようなセルパターンは、図 2-1 のように濃い部分はなく着色剤が均一に広がっている。単に画素に 1 滴印写するだけでこのように均一に広がるのは、A 液の上に B 液を印写して初めて可能になったもので、固体の基体の上に液滴を印写してもこうはならない。また A 液の静的表面張力や基体の平滑性に注意しないとうはならない。

【0041】

A-1 液からなる層の膜厚が 15 μm の場合、振幅は 7.3 μm と十分深い距離であった。

40

ピーク間距離は 150 dpi 吐出に相当する 170 μm であり、この近似サインカーブは解像度に忠実に面全体に渡っている。なお、B-1 液に含まれている着色剤のカーボンブラックは表面全面に薄く広がっていることが断面観察により認められた。厳密にいうとドット吐出部付近の顔料量がやや多めであるが、A-1 液の表面全体に薄く広がっている。なお、<1>の振幅を有するパターンは、その振幅のためか、微妙に B 液の顔料が画素の中心に偏る場合もあるが（かなり均一ではあるが）、<3>の周期的な平面パターンになると完全に均一に着色剤が広がっていると思われる。

これらの結果から、ドットが連続していない端面を除けば、全面にわたって精度の高い近似サインカーブの高さをもったセルパターンが得られていることが分かった。

また、A-1 液からなる層の膜厚を約 19 μm と厚くすると、振幅は 5.3 μm と小さ

50

くなった。

更に、A-1液からなる層の膜厚を約 $26\mu\text{m}$ と厚くすると、振幅は $3.7\mu\text{m}$ と更に小さくなった。

【0042】

以上の結果から、B-1液を $150\text{dpi} \times 150\text{dpi}$ で吐出した場合、A-1液からなる層の表面にB-1液が全面に渡って薄く広がり、ドット間隔で正確に、液体面に垂直方向に、近似サインカーブの周期的なセルパターンを形成できた。その振幅はA-1液からなる層の膜厚が薄いほど大きく、 $10\mu\text{m}$ 近い深さになった。

A-1液からなる層の膜厚が薄いほど振幅が大きくなる理由はまだ不明であるが、A液からなる層の膜厚が薄いほど振幅の減衰が遅いためではないかと推測される。

10

なお、B-1液吐出後、光照射までの時間を 350ms と長くすると、振幅は $1\mu\text{m}$ 未満になった。この場合、ヘッド移動速度は 100m/s 、吐出周波数は 0.59kHz となった。また、振幅が $0.1\mu\text{m}$ 以下まで小さくなると、ほぼ凹凸がなくなることが分かった。これは断面観察でも確認できた。

これらの結果から、液面と垂直方向の振幅はいらないが、セル状に均一に着色剤が広がった状態を得たい場合には、B液吐出後、光照射までの時間を長くすればよいことが分かった。このようにして得られるのが<3>の周期的な平面パターンが形成された膜に相当する。

ただし、後述するように低粘度($50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下)で高静的表面張力(40mN/m 以上)のA液の場合は、 100ms 以内に周期的な平面セルパターンが形成されることが分かった。

20

【0043】

以上、図2-1のように、断面からみると、非常に規則的で滑らかな近似サインカーブの表面形状であり、上方からみると、これもまた整然とした四角形のセルパターンが簡易に形成可能であることが分かった。このパターンは光硬化で半永久的に固定化されているため、装飾用の板、機能性材料の収納用の基体として有効である。

このように、本発明の方法は着色剤などの機能性材料を比較的均一に広げるのに非常に適している。加えて周期的な振幅を得たい場合には、B液吐出後、光照射までの時間を短くし、平滑なパターンを得たい場合には、B液吐出後、光照射までの時間を長くすればよい。

30

本実施例1においては、B-1液に含まれる顔料が、A-1液からなる層の表面に薄く広がっていることが確認できた。従って、ベタ画像が必要な場合、白抜け(非印字部)のない均一画像濃度の画像が得られることが分かった。なお、隣にドットがなく単一液滴の場合は円状にドットが広がってしまうが、B液吐出後、速やかに(19ms 以内に)光照射すれば、広がりとは $200\mu\text{m}$ 径以内(吐出解像度 $150\text{dpi} \times 150\text{dpi}$ の場合)に収まることが分かった。

また、この広がりとはA液の静的表面張力を多少低くすれば調整可能であることが分かった。

【0044】

比較例1

40

A-1液をA-2液(A-1液に界面活性剤を添加した液)に変えた点以外は、実施例1と同様にしてB-1液の吐出を行った。

その結果、実施例1のようなセルパターンは得られず、B液は部分的に沈み込んでしまった(図2-2)。図のように、上方からみた形状は、B液が広がらずドット状のままである(ドットパターン)。ここで沈み込むと言ったが、B液の吐出部分が他に比べて微小($1\mu\text{m}$ 以下)であるという意味であり、必ずしもB液の上部をA液が覆うとは限らない。光照射までの時間が長いとA液の内部に沈み込む場合もある。いずれにせよ実施例1のようなA液の表面全面にB液が広がり、上部からみてセル状になったような状態ではない。

ドット吐出した部分にだけ $1\mu\text{m}$ 以下の僅かな窪みはできるものの、B-1液に含まれ

50

ている着色剤が全面に広がることもなく、近似サインカーブの周期的な振幅パターンは現れなかった。ドット部のB-1液の広がりも微小面積であり深さも僅かであった。ドット吐出部以外は影響を受けていないため、近似サインカーブの綺麗な周期的な凹凸は得られなかった。実際に、断面観察の結果、B-1液に含まれる顔料はA-2液からなる層の内部に沈み込んでいるのが確認された。この場合、実施例1で用いたA-1液の粘度と、比較例1で用いたA-2液の粘度は殆ど変わらず、界面活性剤の添加により静的表面張力が小さくなっていた。

上記の結果から、A液に少量の界面活性剤を添加して静的表面張力を変えるだけで、粘度、密度が殆ど変わらなくても、大きな現象の違いが現れることが分かった。

このように、A液の静的表面張力が小さいと、 $<1>\sim<4>$ のパターンは形成できない。 $<1>\sim<4>$ のパターンを得るにはA液の物性が重要であり、A液の静的表面張力は、 35 mN/m (25°C) 以上が好ましい。ただし、 30 mN/m 以上 35 mN/m 未満でも、不完全・不安定ではあるがセルパターンができる場合はある。

なお、以上はB液の静的表面張力が 25 mN/m 以下の場合であり、B液の静的表面張力がそれ以上に高い場合は、それに合わせてA液の静的表面張力も多少高く (40 mN/m 以上) しなければ同様の結果にはならない。

【0045】

比較例2

A-1液をA-3液に変えた点以外は、実施例1と同様にしてB-1液の吐出を行った。

本比較例2では、実施例1のようにB液が全面に広がった $<1>$ や $<3>$ のパターンでもなく、また、比較例1のようにB液の液滴が殆ど広がらないで沈み込むパターンでもなく、その中間の状態であった。すなわち、A液の静的表面張力が 30 mN/m 以上 35 mN/m 未満の範囲では、B液が全面に広がった $<1>\sim<3>$ のパターンではなく、不完全な広がり方であり好ましくない。

一方、A-3液をA-4液 (A-3液に界面活性剤を添加した液) に変えると、A-3液の場合と異なり、全くB液が広がらないドット状のパターンになった。

【0046】

実施例2

吐出液をB-1液からB-3液に変えた点以外は実施例1と同様にして吐出を行った。

その結果、セルパターンが形成された膜が得られた。図2-3に、A-1液の層の膜厚と、B液吐出後、光照射して硬化させるまでの時間を変えた場合の結果 (レーザー顕微鏡写真) を示す。横軸が膜厚、縦軸が時間である。

図から、B液吐出後、 68 msec 以内に硬化させた場合には有効な $<1>$ のパターンが得られることが分かる。また、B液吐出後、 342 msec 経過してから硬化させた場合には有効な $<3>$ のパターンが得られることが分かる。これはA-1液の層の膜厚にもよるが、三角関数的な周期的振幅における振幅を大きくするには、適切な膜厚及び硬化タイミングがあることを示している。

また、レーザー顕微鏡写真の3D画像を図3-1、図3-3に示す。

図3-1は、 $<1>$ のパターンの例であり、A液の層の膜厚が $11\text{ }\mu\text{m}$ で、B液吐出後、 19 msec 経過してから光硬化させた場合である。

図3-3は、 $<3>$ のパターンの例であり、B液吐出後、 342 msec 経過してから硬化させた場合である。機能性材料である顔料が均一に薄く広がっているのが分かる。平滑さが求められる場合はこちらが有利である。縦の振幅は殆ど残っていない。このようにインクジェットUV工法で、簡易に機能性材料を薄く塗布することが可能となった。

なお、本実施例の場合も、A-1液を、界面活性剤を添加したA-2液に変えるとセルパターンが形成された膜は得られなかった。

【0047】

実施例3

A-1液をA-5液に変え、B-1液をB-3液に変えた点以外は、実施例1と同様に

10

20

30

40

50

して吐出を行った。

本実施例はA-5液の粘度が高いのが特徴である。図3-2-1に、A-1液の膜厚が約10 μ mで、B-3液吐出後、350ms経過してから硬化させた場合のレーザー顕微鏡写真を示すが、定規で線を引いたかのように乱れのない規則的なセルパターンが形成された膜を作製できた。

また、これを3D画像(x、y、z比率同じ)にすると、図3-2-2-1、図3-2-2-2に示すように、高さが20~30 μ m程度の乱れのない周期的な窪みが形成されていた。図3-2-2-2は、図3-2-2-1の縦を5倍拡大したものである。なお、窪みの中に突起のようなものが見える場合もある。

B-3液吐出後、70msの時点では図3-2-3(レーザー顕微鏡写真の3D画像)のように4隅は盛り上がっているが、350msの時点では、前記図3-2-2-1、図3-2-2-2のように窪みになっている。

さらに時間が経過すると図3-2-4(レーザー顕微鏡写真の3D画像)のように全く窪みのない平面で正確に正方形のセルができる。着色剤の色は完全に均一に広がっている。また白い狭い境界は、着色剤のない所と思われる。もしも着色剤が導電性であれば電極間の距離が極めて短いものが作製できる。これは有機トランジスタのソース・ドレイン間の距離としては理想的であると思われる。

【0048】

比較例3

A-5液を、A-6液(A-5液に界面活性剤を添加した液)に変えた点以外は、実施例3と同様にしてB-3液の吐出を行った。

その結果、実施例3のようなセルパターンは得られず、図3-4(レーザー顕微鏡写真の3D画像)に示すように、顔料が広がらないドットパターンが形成された膜になった。

本比較例の組合せでは、吐出後の硬化時間や、A-6液の膜厚を変化させても<1>~<4>のパターンが形成された膜は得られなかった。

【0049】

実施例4

A-1液をA-7液に変え、B-1液をB-3液に変えた点以外は、実施例1と同様にして吐出を行った。

本実施例の場合、A-7液の静的表面張力が37mN/m以上であるため、セルパターンは観測されるものの、図3-5(レーザー顕微鏡写真)に示すように、パターンが乱れた部分が多かった。この乱れは、B液吐出後、光照射による硬化までの時間が長いほど多くなるため、A-7液が低粘度であることにより発生したものと思われる。

なお、後述するように、この一見、乱れたパターンは、実はA液の膜厚が薄く、A液の静的表面張力がかかなり高いため、B液吐出により、A液が基体から離れた(水ではないが撥水現象とここでは呼ぶ)ためであることが分かった。この撥水した部分は時間の経過とともに広がっていく。

ただし、本実施例のような低粘度・高静的表面張力であっても、吐出後、速やかに光硬化させれば<1>又は<3>のセルパターンが形成された膜は作製できる。また、膜厚が厚ければこのような撥水は起こらない。

【0050】

比較例4

A-7液を、A-8液(A-7液に界面活性剤を添加した液)に変えた点以外は、実施例4と同様にしてB-3液の吐出を行った。

その結果、実施例4のようなセルパターンは得られず、A-8液の膜厚や光照射のタイミングによらず、ドットが広がらないパターンが形成された膜になった。

【0051】

実施例5-1(低粘度で高静的表面張力のA液を用い、B液吐出後、短時間で周期的な平面セルパターンになる場合)

下記表3-1、表3-2に示すA-9液と表4-1、表4-2に示すB-6液を用い、

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様にしてスライドガラス上に A－9 液を塗布し、その液面に B－6 液を吐出した。

A 液の膜厚を $10\ \mu\text{m}$ 及び $15\ \mu\text{m}$ として、B 液吐出後、 $28\ \text{msec}$ 経過してから光照射し硬化させると、図 5－1（レーザー顕微鏡写真の 3D 画像）に示すように周期的な平面セル状のパターンが得られた。

顕微鏡観察の結果、顔料は比較的均一にセル全面に広がっていた。ただしドットとドットの間部分の狭いラインは A 液が残留している箇所と思われる。 $150\ \text{dpi} \times 150\ \text{dpi}$ のパターンでも、 $150\ \text{dpi} \times 75\ \text{dpi}$ のパターンでも同じように、周期的な平面セル状のパターンが得られた。このように、A 液が低粘度（ $50\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下）で高静的表面張力（ $40\ \text{mN}/\text{m}$ 以上）の場合には、B 液吐出後、比較的短時間で周期的な平面セルパターンが得られる。このパターンは B 液吐出後、40 秒経過してから光照射しても得られたので比較的安定である。

10

【0052】

【表 3－1】

	重合性化合物	開始剤
A－9	ACMO・・100部	IC379・・5部
A－10	V#1000・・100部	IC379・・3部

20

上記表中の略号の詳細は次のとおりである。

ACMO：アクリロイルモルフォリン

V#1000：デンドリチックアクリレート（大阪有機化学工業社製、商品名：ビスコート#1000

IC379：光開始剤（Ciba社製、商品名：イルガキュア379

【表 3－2】

	静的表面張力 (mN/m) (25°C)	粘度 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) (25°C)
A－9	43	13
A－10	38	520

30

【表 4－1】

	重合性化合物	顔料	開始剤	その他
B-5	PO-A・・・23. 6部、 ACMO・・・24. 5部、 TMPEOTA・・・29部	SpecialBlack350・・・7部	IC379・・・14部	Solseperse32000・・・1. 4部 Solseperse5000・・・0. 4部 4-MNT・・・0. 01部
B-6	PO-A・・・23. 6部、 ACMO・・・24. 5部、 TMPEOTA・・・29部	SpecialBlack350・・・7部	IC379・・・14部	Solseperse32000・・・1. 4部 Solseperse5000・・・0. 4部 4-MNT・・・0. 01部 BYK-UV-3510・・・0. 0 2部
B-7	PO-A・・・23. 6部、 ACMO・・・24. 5部、 TMPEOTA・・・29部	SpecialBlack350・・・7部	IC379・・・14部	Solseperse32000・・・1. 4部 Solseperse5000・・・0. 4部 4-MNT・・・0. 01部 BYK-UV-3510・・・0. 1 5部

上記表中の略号の詳細は次のとおりである。

PO-A：フェノキシエチルアクリレート

TMPEOTA：トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート

ACMO：アクリロイルモルフォリン

4-MNT：4-メトキシ-1-ナフトール

IC379：イルガキュア379

【表 4－2】

	静的表面張力 (mN/m)(25℃)	粘度 (mPas)(25℃)
B-5	39	58
B-6	24	58
B-7	22	58

【0053】

実施例5-2（低粘度で高静的表面張力のA液を用い、A液の膜厚が5 μm以下で、周期的な蒲鉾状形状ができる場合）

A液の膜厚を2 μmにした点以外は実施例5-1と同様にして、150 dpi×75 dpiでB液を吐出した結果、吐出後の時間経過とともに円形状のパターンが広がり、吐出後、300 msec以上経過してから光硬化させたものは、図5-2（レーザー顕微鏡写真の3D画像）に示すように周期的な蒲鉾状形状となった。

なお、図5-2は時間の経過に伴い撥水から周期的な蒲鉾状形状になる様子を示しているが、同じ場所を見ている訳ではない。B液吐出後、63 msec経過した時点ではまだ撥水過程の途中で、周期的な蒲鉾状形状は未完成である。

周期的な蒲鉾状形状はドット間距離の短い方向に長軸を有する。従って75 dpi×150 dpiでの印字と、150 dpi×75 dpiの印字では、形成される周期的な蒲鉾状形状の長軸の方向が90度異なった角度になる。

上記実施例5-1、5-2の場合、レーザー顕微鏡による確認ではB液の顔料がA液面にほぼ均一に広がっており、B液は極めて短時間でA液面上に広がり、平面（セル）パタ

ーンが形成されたものと思われる。(ただし、レーザー顕微鏡で見る限り、セル間の極めて薄い部分はB液が繋がっていないと思われる。)一方、A液の薄い部分は、基体のスライドガラスとの距離が短いため、基体から離れる撥水現象が生じ、撥水部分が円形状に広がって、静的表面張力の大きなA液はセルの隅に追いやられ、時間経過とともに丸まり、ドット間距離の短い所は隣のA液同士が繋がって、A液の周期的な蒲鉾状形状が形成されたものと思われる。この場合もB液は、周期的な蒲鉾状形状の上及び撥水部分にも薄く広がっているものと推測される。A液の周期的な蒲鉾状形状と基体の間にもB液が浸透している(つまりB液がA液を包む)可能性があるが未確認である。このように、ドット間距離をX軸、Y軸で変化させることにより、任意の方向に周期的な蒲鉾状形状のラインを作製できるため、任意の周期的な蒲鉾状形状が作製可能である。

10

蒲鉾状形状のラインを作製したくない場所は、B液を吐出しないか、X軸、Y軸の解像度を同じにするか、その部分のB液をもっと静的表面張力の高い液としてB液が広がらないパターンとするか、予めその部分だけ界面活性剤の液を打ち込んでおき、その部分のA液のみを低静的表面張力としておく等の手段をとることが可能である。

このようなパターンが単に液体の上に液滴を印写するだけで簡易に作製できるのは驚きである。これらは様々な用途に応用可能と思われる。

【0054】

比較例5-1

実施例5-1において、A-9液に界面活性剤BYK-UV3510(ビュッケーミージャパン社製)を添加し、静的表面張力の低い液として使用した点以外は、実施例5-1と同様にしてB-6液を吐出した。

20

その結果、実施例5-1のようなB液の広がった周期的な平面セルパターンは得られず、B液のドットがA液内部に沈み込んだパターンが得られた。なお、界面活性剤の添加量はモノマー比0.2重量%であれば完全にドットパターンになる。

【0055】

実施例6

実施例5-2において、粘度が50mPa・s以上のA-10液(表3-1、3-2参照)を使用した点以外は、実施例5-2と同様にしてB-6液を吐出した。

その結果、A液の膜厚が2μmでも周期的な蒲鉾状形状は得られなかった。このように撥水⇒蒲鉾状形状の形成を防ぐためには、A液の粘度が大きいか、A液の膜厚が厚いことが必要である。ただし、本実施例の結果は、静的表面張力が40mN/mを超えない35~40mN/mの範囲の適度な値であることによる可能性もある。

30

なお、上記各比較例のように界面活性剤を0.2重量%以上添加してドットが広がらずに沈み込むパターンと、本発明のB液がA液面に広がるパターンの大きな違いは、前者の場合、A液の膜厚がB液のドットの量に比べて厚いと、B液がA液内に沈み込むパターン(B液吐出部が低い位置)となり、A液の膜厚が薄いと、B液がA液面上に積もったパターン(B液吐出部の位置が高い)となるが、後者の場合、A液の膜厚が薄くても、B液吐出直後はB液吐出部は位置が低く、A液を丸めた状態で盛り上がらせる点に明瞭な違いがあり確認できる。

【0056】

40

実施例7

A-5液又はA-10液と、B-5液又はB-7液を使用した場合の、ドットの広がり速度を測定した結果を下記表5に示す。図8はそのレーザー顕微鏡写真の3D画像であり、A液の膜厚は約60μmである。

図8のようにB液の表面張力が低い方がドットが広がりやすくサンプル移動速度100mm/sec〔B液吐出後約350msecで光照射〕においてB-7液が均一に広がった<3>の周期的な平面パターンになっているのが分かる。ドット間距離を完全に埋めないと、速度の速い場合のようにB液の顔料の濃度差が見えるのが分かる。このように顔料が完全に均一に広がるためには、ドットがセルを埋めるまで広がった後に光照射をする方が好ましい。なお、繰り返すが、低粘度で高静的表面張力のA液は短時間で平滑・均一に

50

なる。

ただし、このようにドットが詰まっている所はよいが、単独ドットの場合、隣のドットにぶつからないとドットが広がりすぎてしまう。特にインクジェット画像を形成する場合が問題である。その場合には、広がったドット円の直径が画素の一片の $\sqrt{2}$ 倍からそれほど離れていない所で光照射することにより、単独ドット印写でもドットが極端に広がらないで、しかも平面の均一セルパターンを得ることが可能となる。150dpiの場合、240 μm の直径まで広がるようにすれば画素は埋められて、なおかつ単独ドットでも広がりは少なくなる。ただし、図8でみる限り、着色剤が完全に均一になるには、ドット径が280 μm 以上、即ち、150dpi $\times$ 150dpiの画素1辺の $\sqrt{2}$ (=1.41)倍よりやや大きめの1.66倍程度広がった状態まで待った方がよさそうである。

【0057】

【表5】

(A)種類	(A)静的表面張力 (mN/m)	(A)粘度 (mPas)	(B)種類	(B)静的表面張力 (mN/m)	(B)粘度 (mPas)	経過時間 (msec)	ドット直径 (μm)
A-10	38	520	B-5	39	58	70	125
						350	265 150dpi $\times$ 150dpiがぎりぎり埋まる (濃度差あり)
			B-7	22	58	70	203
						350	315 150dpi $\times$ 150dpiが完全に埋まる (濃度差なし)
A-5	38	1222	B-5	39	58	70	92
						350	161
			B-7	22	58	70	162
						350	280 150dpi $\times$ 150dpiが完全に埋まる (濃度差なし)

【0058】

実施例8

実施例1と同様にしてA-1液の層を設けた後、B-2液を吐出した。

本実施例5では、B-2液が着色剤を含まないため、透明なセルパターンの近似サインカーブの凹凸を有する硬化膜が得られた。

この硬化膜上に機能性材料を含む液滴をインクジェット吐出すれば、疎水性及び親水性パターンを設けなくても、確実にセルの凹部位置に機能性材料を収納することができる。

【0059】

実施例9

実施例1のB-1液の着色剤を、レッド(R)、グリーン(G)、ブルー(B)に変えて交互にB-1液を吐出することにより、セルパターンに着色した液晶表示用に使用可能なカラーフィルターを得ることができた。

この方法であれば、通常の固体面にインクジェット塗布する場合に比べて、着色剤が極めて均一に塗布できる。また、セル状画像は欲しいが、液面と垂直方向の振幅が不要な場合は、光照射による硬化のタイミングを遅くすれば(例えば、B-1液吐出後300msec)、 $\langle 3 \rangle$ の周期的な平面パターンが形成された膜が得られる。

吐出後、1秒以上放置してから光照射して硬化させると、表面の振幅は実用上ほぼ問題なくなった。

【0060】

実施例10

吐出液を顔料の入っている着色インクB-3液とし、その他に顔料の入っていないクリアインクB-2液を用意し、B-3液をベタ部になるように吐出した後、その周辺をクリアインクで図4のように覆った。これにより、着色剤が周囲ににじみ出ることをクリアインクが防止し、画像ににじみを防止できた。インクジェット画像に使用する場合は、着色剤が均一に広がった理想的な画素ができる。

また、実施例7で使用した、A-10液とB-7液の組み合わせ、A-5液とB-7液の組み合わせにおいても、B-7液の着色剤を除いたクリアインクを用意し、着色剤部のベタ部の周囲をクリアインクで図4のように囲めば、着色剤ベタ部の周囲に着色剤が過剰に広がるのを防止できる（にじみの防止）。これは有機エレクトロニクスインクジェット製膜への応用にも有効である。

10

【0061】

実施例11

光電荷発生能力のあるオキシチタニウムフタロシアニン顔料を低表面張力のモノマー液に高濃度分散させ、これをB液として、A-1液の液面上に吐出すれば、電荷発生剤が均一に広がったパターンが形成された膜が得られる。これは光電変換素子の感光層をインクジェットで簡易に作製する方法になる。

【0062】

実施例12

実施例1と同様にして、ドット間距離を変えてセルパターン作製を検討した。

セル間の形状ばらつきの少ない周期的セルを作製するためには、吐出ドット間距離と吐出滴の直径の関係が重要である。

1滴の重量が約7～8ngの吐出滴を、150dpi×150dpiで印射する（吐出滴直径／セルの1辺の長さ＝0.15）と、セルパターンの形状はばらつきが少ないが、300dpi×300dpiで印射する（吐出滴直径／セルの1辺の長さ＝0.3）と、画素の大きさに比べ、吐出滴が大きすぎて、セルの形状ばらつきが多少大きくなった（正方形から離れる）。さらにドット間距離が狭まると、一層形状が悪くなり、セルパターンとして好ましくなくなる。このような検討から、少なくとも吐出滴直径／ドット間距離は0.4以下が好ましかった。

20

30

【0063】

実施例13

実施例1と同様にして基体としてスライドガラスS7213（算術平均荒さRa＝0.04μm以下）、ポリエチレンフィルム（Ra＝0.04以下）、各種オフセット印刷用コート紙（Ra＝0.29μm、0.25、0.46）、上質紙（Ra＝1.6～2μm）を用いて行った。

その結果、好ましいセルパターンの形成には算術平均荒さが1μm以下である必要があることが分かった。

算術平均荒さはレーザー顕微鏡で求めた。

【0064】

以上の結果から現時点で整理できる各セルパターンが形成されるための大まかな物性条件を表6に示す。

40

〔B液の静的表面張力（25℃）が20～30mN/m（25℃）の場合〕

ただし、あくまでも本実験結果からの類推であって、A液が25～30mN/mの場合も、ドットパターン・セルパターンの中間と捉えることもできる。また、＜1＞～＜4＞及びドットパターンは大まかな分類であって、各パターンの中でも微細に構造は異なるものが存在する。

【表 6】

A液の表面張力 (25℃) (mN/m)	A液の粘度 (25℃) (mPa·s)	A液の膜厚 (μm)	吐出後照射までの時間 (msec)	パターン
35以上	50以上	制限なし	300以下	<1>
35以上	50以上	制限なし	300以上	<3>
40以上	50以下	10以上	制限なし	<3>
40以上	50以下	10以下	300以上	<4>
35以上	1000以上	制限なし	300以上	<2>
35～30				ドットパターン・セルパターンの中間
30以下	制限なし	制限なし	制限なし	ドットパターン

10

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明の膜及び膜の作製方法は、インクジェット工法が利用可能なすべての分野に適用することができ、例えば有機EL素子、太陽電池、有機TFT、液晶カラーフィルター、バイオチップ、アレルギー検査チップなどの作成に好適に用いられる。また、顔料が均一に全面に広がった理想的な画素を有する画像の形成方法にも利用可能である。

20

【符号の説明】

【0066】

- 1 基板
- 2 ゲート電極
- 3 ゲート絶縁膜
- 4 ソース電極
- 5 ドレイン電極
- 6 有機半導体膜

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0067】

【特許文献1】特開2006-137185号公報

【特許文献2】特開2007-261203号公報

【特許文献3】特開2008-105387号公報

【特許文献4】特開2008-105382号公報

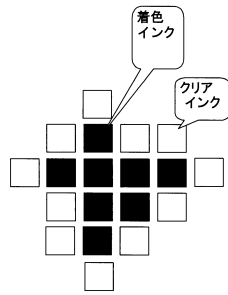
【特許文献5】特開2008-137156号公報

【特許文献6】特許2007-231206号公報

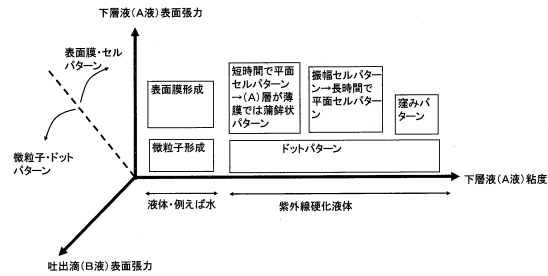
【特許文献7】特許2008-62372号公報

40

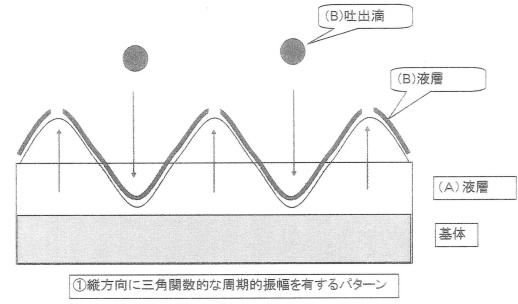
【図 4】



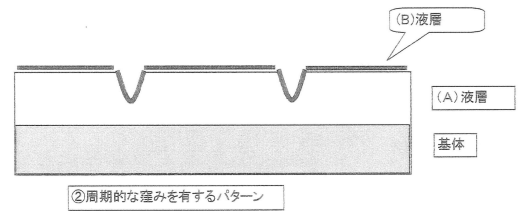
【図 7】



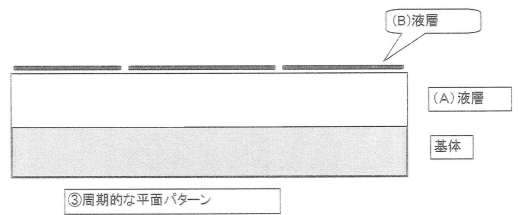
【図 1 - 1】



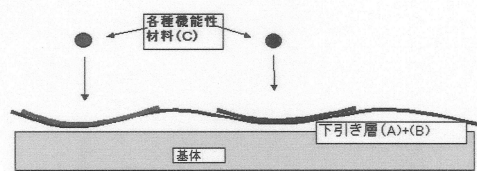
【図 1 - 2】



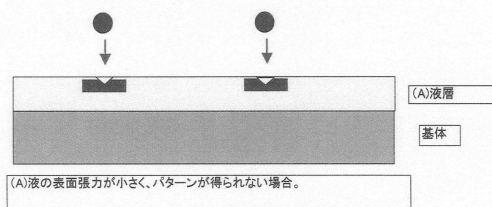
【図 1 - 3】



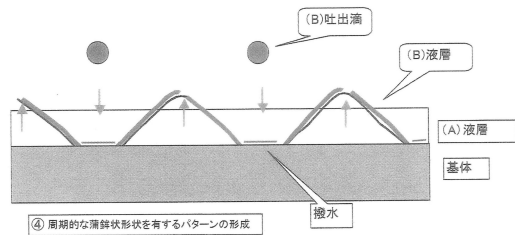
【図 1 - 4】



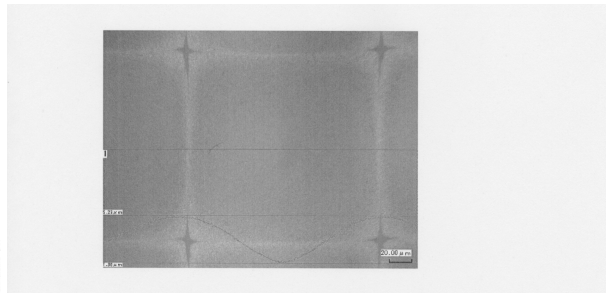
【図 1 - 5】



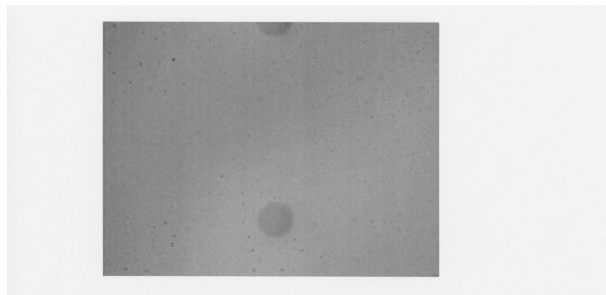
【図 1 - 6】



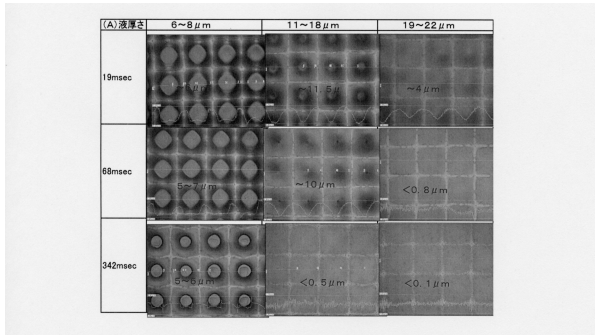
【図 2 - 1】



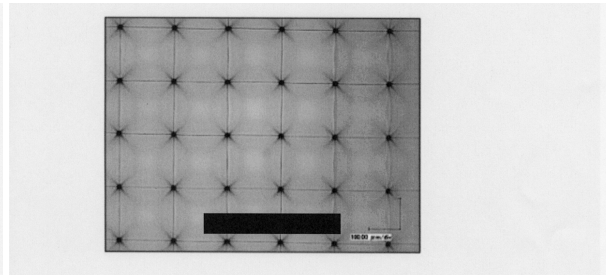
【図 2 - 2】



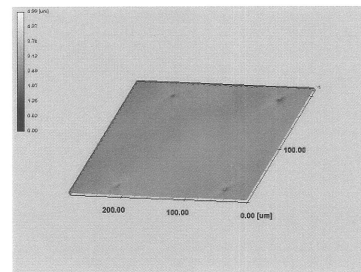
【図 2 - 3】



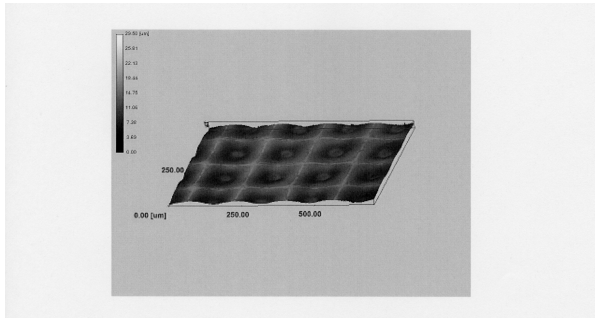
【図 3 - 2 - 1】



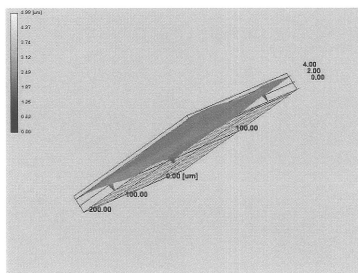
【図 3 - 2 - 2 - 1】



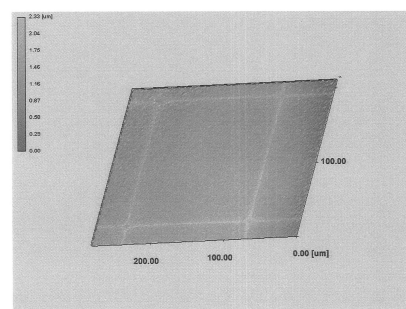
【図 3 - 1】



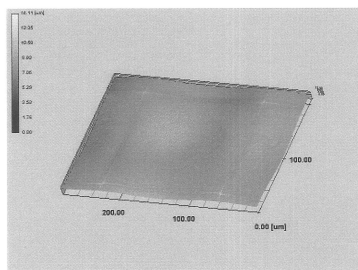
【図 3 - 2 - 2 - 2】



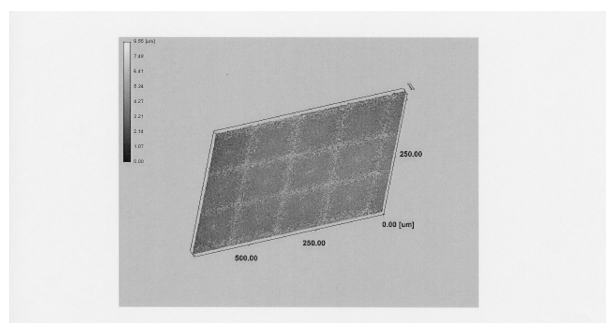
【図 3 - 2 - 4】



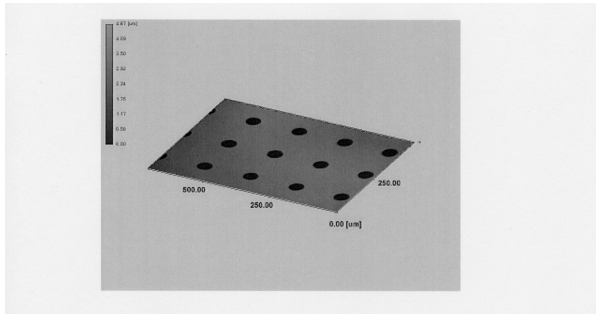
【図 3 - 2 - 3】



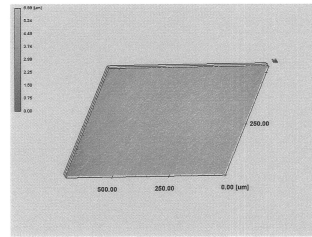
【図 3 - 3】



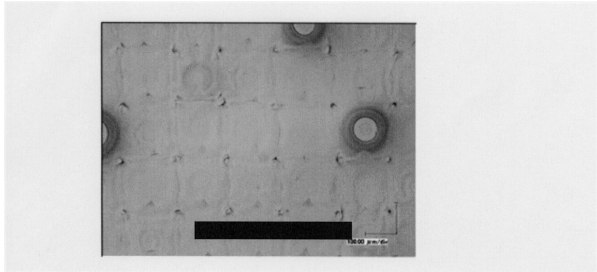
【図 3 - 4】



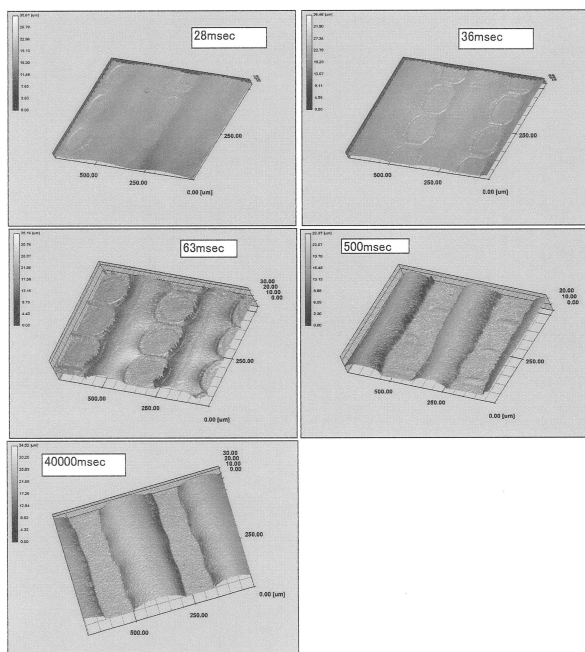
【図 5 - 1】



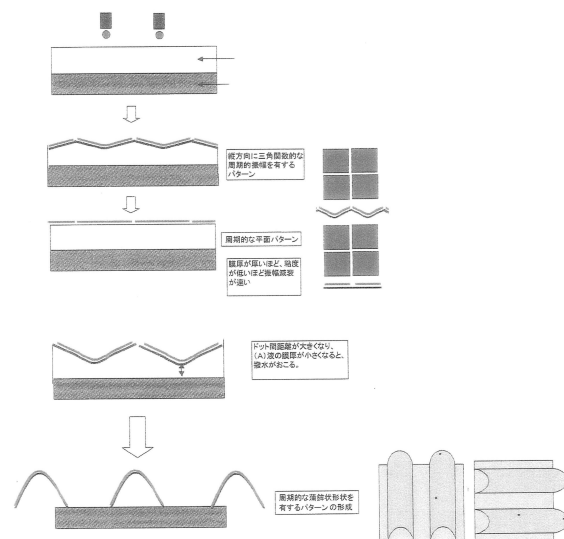
【図 3 - 5】



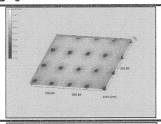
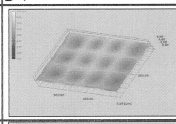
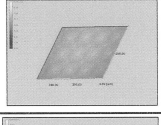
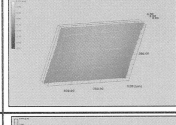
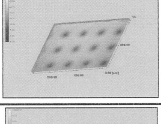
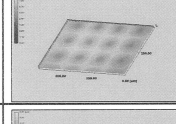
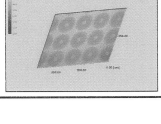
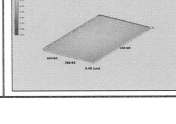
【図 5 - 2】



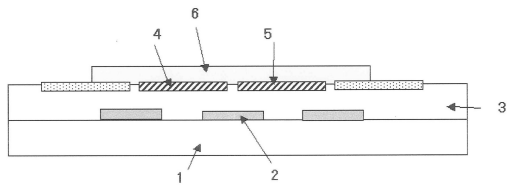
【図 6】



【図 8】

(A)液	(B)液	B-5	B-7
A-10	搬送速度 (500mm/sec): 吐出後光硬化 まで70msec		
	搬送速度 (100mm/sec): 吐出後光硬化 まで350msec		
A-5	搬送速度 (500mm/sec): 吐出後光硬化 まで70msec		
	搬送速度 (100mm/sec): 吐出後光硬化 まで350msec		

【図 9】



フロントページの続き

- (72)発明者 野田 英治
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 竹内 則康
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 前川 勉
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 平岡 孝朗
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 長谷川 智子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 木村 興利
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 野口 宗
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 野田 定文

- (56)参考文献 特開2010-076138 (JP, A)
特開2008-062372 (JP, A)
特開2008-100501 (JP, A)
特開2008-105378 (JP, A)
特開2007-021886 (JP, A)
特開平07-101139 (JP, A)
特開2008-105382 (JP, A)
特開2008-246837 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M	5/00	—	5/52
B41J	2/01	—	2/21