

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年2月13日(13.02.2020)



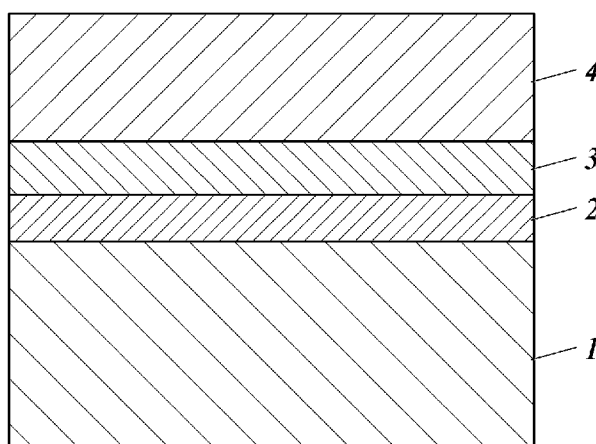
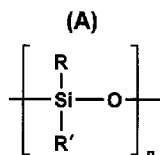
(10) 国際公開番号

WO 2020/031773 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/36 (2014.01) *H01L 23/29* (2006.01)
B05D 1/26 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *H01L 31/02* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C09D 11/38 (2014.01) *H05B 33/04* (2006.01)
H01L 21/56 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/029662
- (22) 国際出願日: 2019年7月29日(29.07.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-148749 2018年8月7日(07.08.2018) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 竹村 千代子 (TAKEMURA, Chiyoko); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 井 宏元 (II, Hiromoto); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 牧島 幸宏 (MAKISHIMA, Yukihiro); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM);

(54) Title: INKJET INK, METHOD FOR FORMING FILM USING SAME, INK COATING FILM, CURED SILICONE RUBBER FILM, AND POLYFUNCTIONAL FILM

(54) 発明の名称: インクジェット用インク、それを用いた膜形成方法、インク塗膜、硬化シリコンゴム膜及び多機能性膜



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: an inkjet ink having high discharge stability which can be directly applied when forming a protective layer containing a silicone rubber by inkjet printing on an organic electronic device, whereby no damage is done to the organic electronic device, and high gas barrier properties are also obtained even when a sealing layer is provided directly on the protective layer; a method for forming a film using the

〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番
3 号 東京宝塚ビル 17 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

inkjet ink; an ink coating film; a cured silicone rubber film; and a polyfunctional film. This inkjet ink contains a liquid silicone rubber, and is characterized by containing a liquid silicone rubber (A) having a unit structure represented by general formula (A), a catalyst (B), a volatile siloxane diluent (C), and a surface tension adjuster (D).

(57) 要約：本発明の課題は、有機電子デバイス上にインクジェットプリントによりシリコーンゴムを含有する保護層を形成する際に、直接塗布することができ、当該有機電子デバイスへのダメージがなく、さらに当該保護層上に直接封止層を設けても高いガスバリアー性が得られる、吐出安定性の高いインクジェット用インク、それを用いた膜形成方法、インク塗膜、硬化シリコーンゴム膜及び多機能性膜を提供することである。本発明のインクジェット用インクは、液状シリコーンゴムを含有するインクジェット用インクであって、少なくとも、一般式 (A) で表されるユニット構造を有する液状シリコーンゴム (A) と、触媒 (B) と、揮発性シロキサン希釈剤 (C) と、表面張力調整剤 (D) と、を含有することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

インクジェット用インク、それを用いた膜形成方法、インク塗膜、硬化シリコーンゴム膜及び多機能性膜

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット用インク、それを用いた膜形成方法、インク塗膜、硬化シリコーンゴム膜及び多機能性膜に関し、より詳しくは、有機電子デバイス上にインクジェットプリントにより硬化シリコーンゴムを含有する保護層を形成する際に、直接塗布することができ、当該有機電子デバイスへのダメージがなく、さらに当該保護層上に直接封止層を設けても高いガスバリアー性が得られる、吐出安定性の高いインクジェット用インク等に関する。

背景技術

[0002] 有機電子デバイスは水分に弱いため、封止加工は必須である。一般的に有機電子デバイス上に設けるガスバリアー性を有する封止層は化学気相成長法（以下、CVD: chemical vapor depositionという。）によって形成する無機膜が多い。

[0003] 前記封止層を設ける際には、有機電子デバイスの凹凸をある程度カバーしつつ、割れやすい硬すぎる膜ではなく、かつ、上層に設ける平滑層や封止層からの低分子成分（モノマー、重合開始剤や溶剤など）の拡散による有機機能層へのダメージや電極腐食を回避するために、有機電子デバイスに直接接する層としてミクロンオーダーの比較的厚い保護層が必要であり、当該保護層もCVDによって形成されているのが現状である。

[0004] しかしながら、前記保護層はCVDを採用しているにも関わらず、ガスバリアー性に寄与しないため、CVDではなく塗布によって形成する塗膜でその機能を代替できれば、真空装置や蒸着装置などの特殊な装置を必要としないため、CVD成膜由来の欠陥や異物の発生を低減できるため、製品収率の

向上が期待できる。

[0005] さらに、前記保護層を塗膜で代替えできれば、タクトタイムが短縮でき、大きなコストメリットとなる。

[0006] 加えて、前記保護層を塗膜で代替えできれば、前記平滑層の層厚を低減することができ、さらに従来の平滑化機能も付与することができれば、保護層と平滑層とが一体となり、層数削減に寄与することが可能となる。

[0007] また、前記塗布による保護層が平滑層を兼ねることができれば、その上に直接封止層を設ける際に、塗膜はCVD膜に比べて高いレベリング性能を有していることから、封止層自体の膜質向上にも寄与でき、ガスバリアー性のさらなる向上が見込める。

[0008] さらに、前記保護層が、封止層である硬いCVD無機膜に対する応力緩和性の高い有機樹脂膜に置き換えることができれば、有機電子デバイスの屈曲耐性も大幅に向上できる。

[0009] したがって、前記保護層を塗膜で代替えすることは、性能上及び生産上のメリットが大きい。

[0010] 従来、有機電子デバイス上に直接塗布によって封止層を設ける技術としては、以下の技術が知られている。

[0011] 特許文献1では、無溶媒でもインクジェットで吐出可能にするため、重合度を制御するなどして低粘度化したシロキサンを封止層用インクとして用いる技術が開示されているが、所望の粘度に調整するために架橋前のシロキサンの構造を最適化する必要があり、膜厚制御も容易ではない。また安定吐出に最適な低粘度化としては不十分な上に、シロキサン液の表面張力が低すぎるため、ヘッド吐出部に液が濡れ広がることで、液ダレを起こすなど吐出安定性に不安がある。

[0012] 特許文献2では、有機電子デバイスや電極にダメージを与えないとする非芳香族系の溶媒を用いたり、溶媒の含有量をなるべく少なくしたりすることが開示されているが、芳香族系の溶媒や非芳香族系であっても極性性の溶媒をわずかでも含有していると、拡散して有機電子デバイスや電極に悪影響を

与えることは明らかである。さらに拡散しても有機電子デバイスへの悪影響がない溶剤に関する開示はない。

[0013] また、特許文献2に開示されているエポキシ化合物を硬化するために、重合開始剤を必要とするが、このような低分子かつイオン性の酸発生剤である開始剤は有機電子デバイスへのダメージが懸念されるため、好ましくない。

[0014] 特許文献3では、有機電子デバイスに悪影響を及ぼす副生成物の懸念がない付加重合型のポリシロキサンからなる、インクジェット用インクを開示しており、希釈剤としても同様に悪影響の懸念がないシロキサン系溶剤の開示があるが、このように樹脂成分と溶媒の全てがシロキサン化合物からなる液の表面張力はたいへん低いため、安定なインクジェット吐出は望めず、そのままでは実用化レベルにない。また、当該文献にはインクの表面張力をインクジェット吐出に最適な範囲にまで上げて吐出安定性を高めることに関しての開示はない。一般的にシロキサンは表面張力を下げるためのレベリング剤として知られるほど表面張力が低い材料であり、このように表面張力の低い液の表面張力を上げることは困難を極める上に、表面張力を上げるように調整する添加剤についての知見はほとんどないと言ってよく、このような液の表面張力に関する課題を解決するような技術はこれまで全く開示されてこなかった。

[0015] したがって、インクジェットプリントを利用して、有機電子デバイスに直接塗布によって保護層を設けることができる、吐出安定性の高いインクジェット用インクの出現が期待されている。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：米国特許出願第2017／207419号明細書

特許文献2：国際公開第2016／170893号

特許文献3：特開2007－326994号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、有機電子デバイス上にインクジェットプリントにより液状シリコーンゴムを含有する保護層を形成する際に、直接塗布することができ、当該有機電子デバイスへのダメージがなく、さらに当該保護層上に直接封止層を設けても高いガスバリアー性が得られる、吐出安定性の高いインクジェット用インク、それを用いた膜形成方法、インク塗膜、硬化シリコーンゴム膜及び多機能性膜を提供することである。

課題を解決するための手段

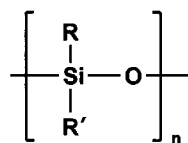
[0018] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、特定の付加重合型ポリシロキサンと特定の添加剤を含有するインクジェット用インクによって、有機電子デバイス上にインクジェットプリントにより硬化シリコーンゴムを含有する保護層を形成する際に、直接塗布することができ、当該有機電子デバイスへのダメージがなく、さらに当該保護層上に直接封止層を設けても高いガスバリアー性が得られる、吐出安定性の高いインクジェット用インク、それを用いた膜形成方法、インク塗膜、硬化シリコーンゴム膜及び多機能性膜が見出された。

[0019] すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

[0020] 1. 液状シリコーンゴムを含有するインクジェット用インクであって、少なくとも、一般式（A）で表されるユニット構造を有する液状シリコーンゴム（A）と、触媒（B）と、揮発性シロキサン希釈剤（C）と、表面張力調整剤（D）とを含有することを特徴とするインクジェット用インク。

[0021] [化1]

一般式(A)



[0022] （式中、Rは、炭素数1～8の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換

の一価炭化水素基を表す。R'は、Rと同義の置換基を表し、RとR'は同じでも異なってもよい。nは、1以上の整数を表す。)

- [0023] 2. 前記液状シリコーンゴム(A)が、分子内に2個以上のアルケニル基を有する第1のポリシロキサン(a₁)と、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有する第2のポリシロキサン(a₂)の混合物とからなり、前記触媒(B)がヒドロシリル化触媒であることを特徴とする第1項に記載のインクジェット用インク。
- [0024] 3. 前記表面張力調整剤(D)を添加後の20℃における表面張力が、20～35 mN/mの範囲内であることを特徴とする第1項又は第2項に記載のインクジェット用インク。
- [0025] 4. 前記揮発性シロキサン希釈剤(C)が、低分子シロキサン化合物を含有することを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載のインクジェット用インク。
- [0026] 5. 前記表面張力調整剤(D)が、光硬化性多官能モノマーであることを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載のインクジェット用インク。
- [0027] 6. 前記表面張力調整剤(D)が、金属酸化物微粒子であることを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載のインクジェット用インク。
- [0028] 7. 前記金属酸化物微粒子が、酸化ケイ素粒子又は酸化チタン粒子であることを特徴とする第6項に記載のインクジェット用インク。
- [0029] 8. 第1項から第7項までのいずれか一項に記載のインクジェット用インクを用いて、基体上にインク塗膜を形成する工程を有することを特徴とする膜形成方法。
- [0030] 9. 前記インク塗膜を乾燥して揮発性シロキサン希釈剤を除去する工程、次いで、当該インク塗膜に紫外線を照射することで、硬化シリコーンゴム膜を形成する工程を有することを特徴とする第8項に記載の膜形成方法。
- [0031] 10. 前記インクジェット用インクを、有機電子デバイスの上に直接吐出

することで、多機能性膜を形成する工程を有することを特徴とする第8項又は第9項に記載の膜形成方法。

[0032] 11. 第1項から第7項までのいずれか一項に記載のインクジェット用インクを用いて形成されたことを特徴とするインク塗膜。

[0033] 12. 第1項から第7項までのいずれか一項に記載のインクジェット用インクを用いて形成されたことを特徴とする硬化シリコーンゴム膜。

[0034] 13. 第1項から第7項までのいずれか一項に記載のインクジェット用インクを用いて形成されたことを特徴とする多機能性膜。

発明の効果

[0035] 本発明の上記手段により、有機電子デバイス上にインクジェットプリントにより硬化シリコーンゴムを含有する保護層を形成する際に、直接塗布することができ、当該有機電子デバイスへのダメージがなく、さらに当該保護層上に直接封止層を設けても高いガスバリアー性が得られる、吐出安定性の高いインクジェット用インク、それを用いた膜形成方法、インク塗膜、硬化シリコーンゴム膜及び多機能性膜を提供することができる。

[0036] 本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

[0037] 従来、有機電子デバイスに悪影響を及ぼす副生成物の懸念がない、液状シリコーンゴムを含有するインクジェット用インクは知られていたが、液の表面張力が低いため、安定なインクジェット吐出は望めず、液ダレなどが発生し、吐出安定性に欠けるためそのままでは実用化レベルになかった。また、前記特許文献3には吐出液の表面張力をインクジェットに最適な範囲にまで上げて吐出安定性を高めることに関する開示はなく、実際に表面張力の低い液の表面張力を上げることは困難を極める上に、表面張力を上げるような添加剤についての知見もほとんどないと言ってよかった。

[0038] 本発明のインクジェット用インクは、特定の液状シリコーンゴムと特定の添加剤、中でも特定の表面張力調整剤を含有するインクジェット用インクによって、インクの表面張力をインクジェット法に最適なレベルまで調整する

ことによって、前記吐出安定性の問題を解消したものである。当該インクジェット用インクにより、有機電子デバイス上にインクジェットプリントにより保護層を形成する際に直接塗布することができ、上層の塗膜（平滑層や塗布バリア層等）からの低分子拡散成分（モノマー、開始剤、溶剤）の拡散の抑制や、封止層をCVD製膜する際のプラズマによる電極や有機層へのダメージがなく、さらに当該保護層が平滑層を兼ねれば、当該保護の上に直接封止層を設けても高いガスバリアー性が得られる、吐出安定性の高いインクジェット用インクを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0039] [図1A]有機電子デバイスに本発明に係る保護層を形成したときの模式図
- [図1B]有機電子デバイスに本発明に係る別の保護層を形成したときの模式図
- [図2]インクジェットプリント方式の一例を示す概略図
- [図3A]本発明に適用可能なインクジェットヘッドを示す概略斜視図
- [図3B]インクジェットヘッドの底面図
- [図4]封止層の形成に用いられる真空プラズマCVD装置の一例を示す模式図

発明を実施するための形態

- [0040] 本発明のインクジェット用インクは、液状シリコーンゴムを含有するインクジェット用インクであって、少なくとも、前記一般式（A）で表されるユニット構造を有する液状シリコーンゴム（A）と、触媒（B）と、揮発性シロキサン希釈剤（C）と、表面張力調整剤（D）と、を含有することを特徴とする。この特徴は、下記実施態様に共通する又は対応する技術的特徴である。
- [0041] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記液状シリコーンゴム（A）が、分子内に2個以上のアルケニル基を有する第1のポリシロキサン（ a_1 ）と、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有する第2のポリシロキサン（ a_2 ）の混合物とからなり、前記触媒（B）がヒドロシリル化触媒であることが、好ましい。
- [0042] また、本発明のインクジェット用インクは、前記表面張力調整剤（D）を

添加した後の20℃における表面張力が、20～35 mN/mの範囲内であることが、吐出安定性を高める観点から、好ましい。

[0043] また、前記揮発性シロキサン希釈剤（C）が、低分子シロキサン化合物を含有することが、揮発性が高く塗膜を乾燥した際に残留希釈剤を低減できる観点から、好ましい。

[0044] 前記表面張力調整剤（D）が、光硬化性多官能モノマーであることが好ましく、また、金属酸化物微粒子であることが、他の材料に影響せずに表面張力を調整する効果が高く、好ましい。さらに、前記金属酸化物微粒子が、酸化ケイ素粒子又は酸化チタン粒子であることが、好ましい。

[0045] 本発明のインクジェット用インクを用いた膜形成方法は、前記インクジェット用インクを用いて、基体上にインク塗膜を形成する工程を有することを特徴とする。

[0046] さらに、前記インク塗膜を乾燥して揮発性シロキサン希釈剤を除去する工程、次いで、当該インク塗膜に紫外線を照射することで硬化シリコーンゴム膜を形成する工程を有することが、電子デバイス及び上層への悪影響を回避する観点から、好ましい。

[0047] また、本発明の膜形成方法によれば、前記インクジェット用インクを、有機電子デバイスの上に直接吐出することで、多機能性膜を形成することができる。多機能性膜としては、第1に保護層と平滑層を共通化した薄膜が例示され、層数の削減につながる。

[0048] 本発明のインクジェット用インクを用いることで、インク塗膜、硬化シリコーンゴム膜及び多機能性膜を得ることができる。

[0049] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

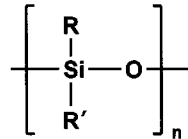
[0050] 《本発明のインクジェット用インクの概要》

本発明のインクジェット用インクは、液状シリコーンゴムを含有するインクジェット用インクであって、少なくとも、下記一般式（A）で表されるユ

ニット構造を有する液状シリコーンゴム（Ａ）と、触媒（Ｂ）と、揮発性シロキサン希釈剤（Ｃ）と、表面張力調整剤（Ｄ）と、を含有することを特徴とする。

[0051] [化2]

一般式(A)



[0052] 式中、Rは、炭素数1～8、好ましくは1～6の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の一価炭化水素基を表す。R'は、Rと同義の置換基を表し、RとR'は同じでも異なってもよい。nは、1以上の整数を表す。

[0053] シリコーンゴムは一般に液体状で市販されており、触媒を加えることでシリコーンの重合反応により硬化するゴム状の樹脂である。反応のタイプにより付加反応型と縮合反応型とに大別される。本発明に係るシリコーンゴムはどちらのタイプでもよいが、アウトガスの発生がない付加反応型が特に好ましい。付加反応型とは、ヒドロシル基を炭素間二重結合に付加反応させることにより重合するもので、付加反応で形成されたシリコーンゴムのことを付加反応型シリコーンゴム、又は付加重合型シリコーンゴムという。

[0054] 本発明のインクジェット用インクを用いて、電子デバイス上に本発明に係る保護層を形成したときの層構成を示す。

[0055] 図1は、電子デバイスに本発明に係る保護層を形成したときの模式図である。

[0056] 図1Aは、電子デバイス1上に、本発明のインクジェット用インクをインクジェットヘッドから吐出して、保護層2を形成し、その上に平滑層3を設けて、さらにその上に、例えば、CVDによる無機膜である封止層4を形成する。

[0057] 図1Bは、前記保護層が前記平滑層を兼ね、共通化した層を形成したとき

の模式図であり、電子デバイス 1 上に平滑化機能を有する保護層 2 を形成し、その上に直接封止層 4 を形成する。この場合は、層数や生産工数の低減につながる

また、本発明のインクジェット用インクの表面張力は、少なくとも前記液状シリコーンゴム (A) と、触媒 (B) と、揮発性シロキサン希釈剤 (C) と、表面張力調整剤 (D) まだが混合された組成物において、20℃において20～35 mN/mの範囲内に調製することが好ましいが、より好ましくは24～30 mN/mの範囲内である。

[0058] 表面張力の測定は以下に、方法の一例を挙げる。

[0059] <表面張力測定法>

本発明のインクジェット用インクの表面張力は、w i l h e l m y 法 (プレート法) により測定する。より詳しくは、w i l h e l m y 板と液体試料とを接触させて歪みを与え、w i l h e l m y 板を液中に引っ張ろうとする力を測定することにより算出する。測定装置としては、株式会社ユービーエム製の動的表面張力測定装置であるレオサーフを用いる。

[0060] なお、表面張力の測定は、インクの液温と室温とを一定にした後行う。具体的には、室温 (20℃) の環境下にインクを放置し、インクの液温が20℃になった時点で、インクの表面張力を測定する。

[0061] [1] インクジェット用インクの組成物

本発明のインクジェット用インクは、液状シリコーンゴムを含有するインクジェット用インクであって、少なくとも、前記一般式 (A) で表されるユニット構造を有する液状シリコーンゴム (A) と、触媒 (B) と、揮発性シロキサン希釈剤 (C) と、添加前より液の表面張力を上げることが可能な表面張力調整剤 (D) と、を含有することを特徴とする。

[0062] 前記液状シリコーンゴム (A) は、分子内に2個以上のアルケニル基を有する第1のポリシロキサン (a_1) と、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有する第2のポリシロキサン (a_2) の混合物とからなることが好ましい。

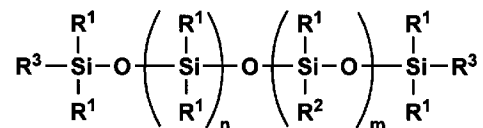
[0063] (1) 分子内に2個以上のアルケニル基を有する第1のポリシロキサン (

a₁)

第1のポリシロキサン (a₁) は、本発明のインクジェット用インクに含有されるベースポリマーであり、分子内に2個以上のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。このオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端又は分子鎖側鎖（分子鎖途中）のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン（特には、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサン）として、下記一般式（1）で示されるものが好ましく用いられる。

[0064] [化3]

一般式(1)



[0065] 式中、R¹は炭素数1～8、好ましくは1～6の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の一価炭化水素基である。R²は炭素数2～8、好ましくは2～4のアルケニル基である。R³はR¹又はR²と同義の炭化水素基であり、同じでも異なってもよい。mはR³とR¹が同義又は同一の炭化水素基である場合、2～50の整数を表す。R³がR²と同義又は同一の炭化水素基であるとき0～50の整数を表す。nは0～1000の整数である。

[0066] R¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基やシクロアルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換炭化水素基が挙げられ、好ましくはメチル基、フェニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基であり、特に好ましくはメチル基である。R²の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等のアルキル基やシクロアルケニル基が挙げられ、特に好ましくはビニル基

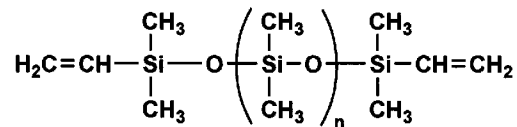
である。

[0067] m は、 R^3 が R^1 と同義又は同一の炭化水素基である場合、2～50、好ましくは2～20、より好ましくは2～10の整数である。 R^3 が R^2 と同義又は同一の炭化水素基である場合、0～50、好ましくは0～20、より好ましくは1～10の整数である。 n は、0～1000の整数、好ましくは20～500の整数、より好ましくは20～200の整数、特に好ましくは50～100の整数である。

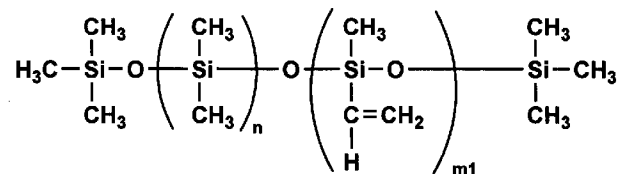
[0068] 液状シリコンゴム（A）としては、下記化合物（1）～（3）が例示される。

[0069] [化4]

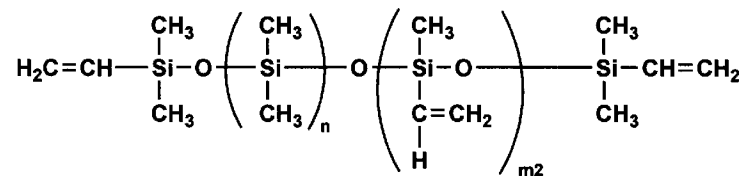
(1)



(2)



(3)



[0070] （式中、 m_1 は2～50の整数である。 m_2 は1～50の整数である。 n は0～1000の整数である。）

（2）分子内に2個以上のヒドロシル基を有する第2のポリシロキサン（ a_2 ）

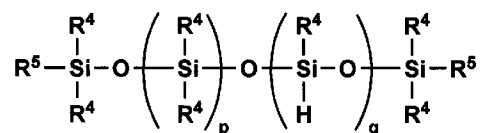
第2のポリシロキサン（ a_2 ）は、分子内に2個以上のヒドロシル基（S

i H基)を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、液状シリコンゴム(A)の架橋剤である。この場合、その分子構造に特に制限はなく、例えば直鎖状、環状、分岐状、三次元網状構造等の各種のものが使用可能であるが、1分子中に2個以上、好ましくは3個以上のケイ素原子に結合した水素原子(S i Hで表されるヒドロシリル基)を有する必要がある、通常2~200個、より好ましくは3~100個程度のS i H基を有することが望ましい。また、1分子中のケイ素原子数(又は重合度)が2~300個、特に3~150個程度のものが好適に使用される。

[0071] このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば分子鎖両末端及び／又は分子鎖側鎖(分子鎖途中)にヒドロシリル基を有する下記一般式(2)で表される、分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基封鎖オルガノハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基封鎖オルガノハイドロジェンシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジオルガノハイドロジェンシロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサン、分子鎖両末端ジオルガノハイドロジェンシロキシ基封鎖オルガノハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジオルガノハイドロジェンシロキシ基封鎖オルガノハイドロジェンシロキサン・ジオルガノシロキサン共重合体、1, 1, 3, 3-テトラオルガノジシロキサン等の直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(ここでオルガノ基は、好ましくは脂肪族不飽和基を有さない一価炭化水素基を意味する)などが好ましい。

[0072] [化5]

一般式(2)



[0073] 式中、R⁴は炭素数1~8の非置換又は置換の好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基である。R⁵は水素原子かR⁴と同義の炭化水素基であり、同じでも異なってもよい。pは0~100の整数である。qは

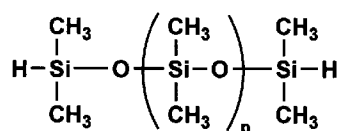
R⁵が水素原子のとき0～100の整数である。R⁵がR⁴と同義又は同一の炭化水素基であるとき2～100の整数となる。

[0074] R⁴の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基やシクロアルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換炭化水素基が挙げられ、好ましくはメチル基、フェニル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基であり、特に好ましくはメチル基である。pは0～100、好ましくは0～40の整数である。また、qは、R⁵が水素原子の場合、0～100、好ましくは1～40の整数である。R⁵がR⁴と同義又は同一の炭化水素基である場合、2～100、好ましくは3～40の整数である。

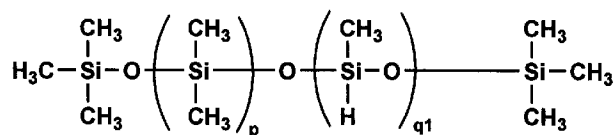
[0075] 第2のポリシロキサン（a₂）としては、下記化合物（4）～（6）が例示される。

[0076] [化6]

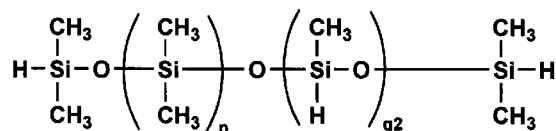
(4)



(5)



(6)



[0077] (式中、pは0～100の整数である。q₁は2～100の整数である。q₂は0～100の整数である。)

第2のポリシロキサン（a₂）の組成量は、第1のポリシロキサン（a₁）のケイ素原子に結合したアルケニル基1モルに対して前記第2のポリシロキ

サン (a_2) 中の SiH 基 (即ち、ケイ素原子に結合した水素原子) が 0.5 ~ 20 モル、特に 1.5 ~ 12 モルとすることが好ましい。または、前記第 1 のポリシロキサン (a_1) 100 質量部に対して 0.1 ~ 100 質量部、特に 0.1 ~ 50 質量部とすることができる。

[0078] 前記一般式 (A) で表されるユニット構造を有する液状シリコーンゴム (A) は、市販品を用いることもでき、KER-4500、KER-4600、KER-4410、KER4690-A/B、KER-4691-A/B、KER-4530、KER-4531、KE-1031-A/B、KE-103、KE-106F、KE-109E-A/B、KE-1282-A/B、KE-1283-A/B、KE-1204-A/B (以上、信越シリコーン社製)、TSE3250 (モメンティブ社製)、TSCE4000、TSCE5000、TSCE6000、TSCE7000、TSCE8000 (以上、富田マテックス社製) 等を挙げることができる。

[0079] (3) 触媒 (B)

触媒 (B) はヒドロシリル化触媒であることが好ましい。

[0080] 触媒 (B) は上記組成物の付加反応 (ヒドロシリル化) による硬化を促進するための触媒であり、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒等の周知のヒドロシリル化反应用触媒が例示される。特に、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体等の白金系触媒が、反応速度が良好であることから好ましい。

[0081] 好ましい触媒 (B) である白金系触媒は、塩化白金酸のアルコール溶液が挙げられる。これは塩化白金 (IV) 酸六水和物をエタノールやイソプロパノール (IPA)、n-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール等に溶解したもので、金属白金濃度を 0.1 ~ 5 質量% 程度、好ましくは 0.5 ~ 2 質量% に調整したものである。また、これらの塩化白金酸アルコール溶液を中和し、ジエン化合物を配位させ、適当な溶媒に置換した白金錯体化合物溶液も好適に用いられる。このジエンの例としては、1,3-ブタジエン、1

、5-ヘキサジエン、1,9-デカジエン、シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、ビニルノルボルネン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,5-ジビニル-1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルトリシロキサン等が挙げられる。溶媒の例としては上記アルコール類の他に、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、アセトン、メチルエシツケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、酢酸エチル、酢酸ブチル等が、また、オルガノポリシロキサン（シリコーンオイル）類も挙げられる。

[0082] 触媒（B）の配合量は触媒量であり、通常、液状シリコーンゴム（A）の合計量に対して白金金属として1～1000ppm、特に5～200ppmである。

[0083] （4）揮発性シロキサン希釈剤（C）

揮発性シロキサン希釈剤（C）は、揮発性が高く塗膜を乾燥した際に残留希釈剤量を低減できる観点から、前記揮発性シロキサン希釈剤が、低分子シロキサン化合物を含有することが、好ましい。

[0084] 揮発性シロキサン希釈剤（C）としては、特に制限されるものではないが、例えば、鎖状シロキサン（例えばアルキルシロキサン）、環状シロキサン、ポリエーテル変性シロキサン等が挙げられる。当該揮発性シロキサン希釈剤（C）は、有機電子デバイスに拡散してもダメージを与えない性質を有する。

[0085] 鎖状シロキサンとしては、ヘキサメチルジシロキサン、ジメチコン、メチルトリメチコン等の低分子揮発性シロキサン化合物が挙げられ、環状シロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が挙げられる。

[0086] 揮発性シロキサン希釈剤（C）としては、インク塗膜を乾燥して揮発性シロキサン希釈剤を除去することが好ましい。低分子シロキサンの分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましく、800以下であることが特に好ましい。

[0087] また、揮発性シロキサンの沸点は、80℃～250℃が好ましく、90℃から210℃がより好ましい。沸点が80℃より低くなると常温常圧で取り扱いにくくなり、250℃より高くなると塗膜の乾燥で除去することが困難になるため好ましくない。

[0088] 前記揮発性シロキサン希釈剤（C）の含有量（質量）を、前記ポリシロキサンに対して1～30倍の範囲内にすることが、ポリシロキサン含有塗布液の粘度調整の観点から、好ましい。より、好ましくは2～15倍の範囲である。

[0089] （5）表面張力調整剤（D）

表面張力調整剤（D）は、光硬化性多官能モノマー又は金属酸化物微粒子であることが好ましい

（5. 1）光硬化性多官能モノマー

光硬化性モノマーは、光硬化性官能基（例えば、（メタ）アクリレート基、ビニル基等の、光照射により重合反応、または架橋反応等を進行させて、硬化させることができるような官能基を意味する。）モノマーを意味する。光硬化性多官能モノマーは、光硬化性官能基を有する非シリコン系光硬化性モノマーであると好ましい。

光硬化性モノマーは、単官能モノマー及び多官能モノマーがあるが、本発明に効果的に用いられるのは、より架橋構造を形成しやすいという観点から、多官能モノマーである。但し、効果を阻害しない範囲で単官能モノマーとの混合物でもよい。本明細書において「単官能モノマー」とは、1個の光硬化性官能基を有するモノマーを意味する。本明細書において「多官能モノマー」とは、2個以上の光硬化性官能基を有するモノマーを意味する。

[0090] 光硬化性多官能モノマー（以下、光硬化性モノマーともいう。）は、反応性等を考慮すると、光硬化性官能基を2～30個有していると好ましく、2～20個有しているとより好ましく、2～5個有しているとさらに好ましい。

[0091] 光硬化性モノマーとしては、以下のモノマーが挙げられる。すなわち、光

硬化性モノマーは、置換若しくは非置換のビニル基を有する炭素数6～20の芳香族化合物；炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20の芳香族基、又はヒドロキシ基及び炭素数1～20のアルキル基を有する不飽和カルボン酸エステル；炭素数1～20のアミノアルキル基を有する不飽和カルボン酸エステル；炭素数1～20の飽和又は不飽和カルボン酸のビニルエステル；炭素数1～20の不飽和カルボン酸グリシジルエステル；シアン化ビニル化合物；不飽和アミド化合物；モノアルコール又は多価アルコールの単官能（メタ）アクリレート；モノアルコール又は多価アルコールの多官能（メタ）アクリレートの一つ以上でもよい。なかでも、本発明の効果をより向上させるために、光硬化性モノマーは、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、及びモノアルコール又は多価アルコールの単官能または多官能（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種を含んでいると好ましい。前記「多価アルコール」とは、ヒドロキシ基を2個以上有するアルコールであって、ヒドロキシ基を2～20個を有していると好ましく、2～10個有しているとさらに好ましく、2～6個有していると特に好ましい。本明細書において「多官能（メタ）アクリレート」とは、2個以上の（メタ）アクリレートを有するモノマーを意味する。

[0092] 光硬化性モノマーは、上述したモノマーの中でも、炭素数1～30のモノアルコールの（メタ）アクリレート及びポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種と、；炭素数2～20のジオールのジ（メタ）アクリレート、炭素数3～20のトリオールトリ（メタ）アクリレート、及び炭素数4～20のテトラオールのテトラ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種と；を含んでいると好ましい。なお、本明細書中、「モノアルコールの（メタ）アクリレート」とは、モノアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルを指す。また、本明細書中、「多価アルコールの（メタ）アクリレート」とは、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルを指す。なお、上記炭素数は、

それぞれモノアルコール、ジオール、トリオール、テトラオールの炭素数を指す。

[0093] ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートを用いることにより組成物の粘度を下げるができる。

[0094] 光硬化性モノマーとしては、以下のモノマーを用いることができる。すなわち、光硬化性モノマーとしては、スチレン、アルファメチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルエーテル、ビニルベンジルメチルエーテル等のビニル基を含むアルケニル基を有する炭素数6～20の芳香族化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル；2-アミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル；ビニルアセテート、ビニルベンゾエート等の飽和または不飽和カルボン酸ビニルエステル；グリシジル（メタ）アクリレート等の炭素数1～20の不飽和カルボン酸グリシジルエステル；（メタ）アクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物；（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド化合物を含んでもよい。

[0095] 上記の中でも、本発明の効果をより向上させるために、以下の化合物を用いることが好ましい。上記ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートは、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、トリ（プロピレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、及びポリ（プロピレングリコール）ジ（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも一種で

あると好ましい。

[0096] また、上記多価アルコールの（メタ）アクリレートは、1，8－オクタジオールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10－デカンジオールジアクリレート、1，11－ウンデカンジオールジ（メタ）アクリレート、1，12－ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、及びペンタエリスリトールテトラアクリレートからなる群から選択されると好ましい。

[0097] さらに、本発明の効果をより向上させるため、光硬化性モノマーは、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート及び1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレートを含んでいると好ましく、さらに、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートを含んでいるとより好ましい。

[0098] 具体例において、光硬化性モノマーはモノアルコールまたは多価アルコールの単官能（メタ）アクリレート；モノアルコールまたは多価アルコールの多官能（メタ）アクリレート中の一つ以上を含んでもよい。

[0099] より具体的には、光硬化性モノマーはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デカニル（メタ）アクリレート、ウンデカニル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート等の炭素数1～30のモノアルコールのモノ（メタ）アクリレート；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリ（プロピレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール）ジ（メタ）アクリレート等を含む、モノアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートまたはポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートまたはこれらの混合物；1，4－ブタン

ジオールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ウンデカンジオールジ（メタ）アクリレート、ドデカンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート等を含む、炭素数2～20の、ジオール、トリオール、テトラオール、ペンタオール、またはヘキサオールのジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等を含む炭素数3～20の、トリオール、テトラオール、ペンタオール、またはヘキサオールのトリ（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等を含む炭素数4～20の、テトラオール、ペンタオールまたはヘキサオールのテトラ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等を含む炭素数4～20の、ペンタオールまたはヘキサオールのペンタ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等を含む炭素数4～20のヘキサオールのヘキサ（メタ）アクリレート；ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート；ノボラックエポキシ（メタ）アクリレート等を含んでもよい。

[0100] 光硬化性モノマーは、単独または2種以上混合して含んでもよい。光硬化性モノマーは、同じ種類についても単独または2種以上混合して含んでもよい。

[0101] 光硬化性モノマーは、多官能（メタ）アクリレート、例えば、2官能（メタ）アクリレート、3官能（メタ）アクリレート、4官能（メタ）アクリレートのうち一つ以上を含むことが、表面張力を好ましい範囲に調整する観点から、好ましい。

[0102] 光硬化性モノマーは、a) 2官能（メタ）アクリレート；及びb) 3官能

(メタ) アクリレート、4 官能 (メタ) アクリレートのうち一つ以上の混合物を含んでもよい。

[0103] また、本発明の一例において、光硬化性モノマーは、下記 i)、ii)、iii)、iv)、v) のうち一つ以上を含んでもよい：

i) 炭素数 1 ～ 30 のモノアルコールのモノ (メタ) アクリレート、

ii) モノアルキレングリコールジ (メタ) アクリレートまたはポリアルキレングリコールジ (メタ) アクリレートまたはこれらの混合物、

iii) 炭素数 2 ～ 20 の、ジオール、トリオール、テトラオール、ペンタオール、またはヘキサオールのジ (メタ) アクリレート、

iv) 炭素数 3 ～ 20 の、トリオール、テトラオール、ペンタオール、またはヘキサオールのトリ (メタ) アクリレート、

v) 炭素数 4 ～ 20 の、テトラオール、ペンタオールまたはヘキサオールのテトラ (メ 前記 i)、ii)、iii)、iv)、v) は、それぞれ単独または 2 種以上混合してインク組成物に含まれてもよい。

[0104] 光硬化性モノマーは、前記インク組成物に 0.5 ～ 50 質量% の範囲で含有することが好ましく、2 ～ 20 質量% の範囲であるとより好ましい。

[0105] (5.2) 金属酸化物微粒子

表面張力調整剤 (D) としては、金属酸化物粒子を含有することが好ましい。金属酸化物粒子は、所定の表面修飾剤によって表面修飾が施された金属酸化物微粒子であってもよい。

[0106] 金属酸化物微粒子は、遷移金属も含めた金属の酸化物であればよく、例えば、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化アルミニウム (アルミナ)、酸化タンタル、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化イットリウム、酸化コバルト、酸化銅、酸化マンガン、酸化セレン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化バナジウムなどが挙げられる。

[0107] 未処理金属酸化物微粒子は、表面張力を調整する観点から、酸化ケイ素粒子又は酸化チタン粒子であることが好ましい。

- [0108] 未処理の金属酸化物微粒子は、気相法、塩素法、硫酸法、プラズマ法、電解法などの一般的な製造方法で作製されたものを用いることができる。
- [0109] 未処理金属酸化物微粒子の数平均一次粒径は、1～300nmの範囲内であることが好ましく、3～100nmの範囲内であることがより好ましい。数平均一次粒径が1nm以上の場合、表面張力調整能が十分となり、数平均一次粒径が300nm以下の場合、分散性が良好となり、塗布液中で沈降しにくい。また、粒子がインク塗膜の光硬化を阻害することなく、耐摩耗性が良好となる。
- [0110] 未処理金属酸化物微粒子の数平均一次粒径は、走査型電子顕微鏡（日本電子製）により10000倍の拡大写真を撮影し、ランダムに300個の粒子をスキャナーにより取り込んだ写真画像（凝集粒子は除いた）を自動画像処理解析装置（商品名：「LUZEX AP」、（株）ニレコ製）ソフトウェアバージョン Ver. 1.32を使用して数平均一次粒径を算出した値とする。
- [0111] 表面修飾された金属酸化物微粒子を作製するための表面修飾剤は、特に限定されるものではなく、Siを含有することが好ましい。表面修飾量は、表面修飾後の金属酸化物微粒子を550℃で3時間熱処理し、その強熱残分を蛍光X線にて定量分析し、Si量から分子量換算で求められる。
- [0112] 具体的には、シランカップリング剤によって表面修飾されていることが好ましく、例えば、ビニルシラザン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられ、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が好ましく用いられる。
- [0113] 表面修飾は、湿式メディア分散型装置を用いることができる。湿式メディア分散型装置とは、容器内にメディアとしてビーズを充填し、さらに回転軸と垂直に取り付けられた攪拌ディスクを高速回転させることにより、金属酸

化物微粒子の凝集粒子を砕いて粉碎・分散する工程を実行できる装置であり、その構成としては、未処理金属酸化物微粒子に表面修飾を行う際に未処理金属酸化物微粒子を十分に分散させ、かつ、表面修飾できる形式であれば特に問題はなく、例えば、縦型・横型、連続式・回分式など、種々の様式が採用できる。具体的にはサンドミル、ウルトラビスコミル、パールミル、グレンミル、ダイノミル、アジテータミル、ダイナミックミルなどを使用できる。これらの分散型装置は、ボール、ビーズなどの粉碎媒体（メディア）を使用して衝撃圧壊、摩擦、剪断、ズリ応力などにより微粉碎、分散が行われる。分散型装置で用いるビーズとしては、ガラス、アルミナ、ジルコン、ジルコニア、スチール、フリント石などを原材料としたボールが使用可能であるが、特にジルコニア製やジルコン製のものが好ましい。また、ビーズの大きさとしては、通常、直径1～2 mm程度のものを使用するが、本実施形態では0.3～1.0 mm程度のものを用いることが好ましい。

[0114] 前記金属酸化物微粒子は、前記揮発性シロキサン希釈液に対して0.1～50体積部の範囲内で含有されることが好ましく、1～30体積部の範囲内であることがより好ましい。

[0115] (6) その他の組成物

本発明のインクジェット用インクでは、上記説明した以外に、必要に応じて、出射安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができる。

[0116] (7) インクジェット用インクの調製

本発明のインクジェット用インクの調製は、少なくとも、分子内に2個以上のアルケニル基を有する第1のポリシロキサン(a_1)と、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有する第2のポリシロキサン(a_2)と、ヒドロシリル化触媒(B)と、揮発性シロキサン希釈剤(C)と、表面張力調整剤(D)とを混合した後、フィルターを通して異物を除去することでインクジェット

用インクとすることができる。

[0117] 上記構成からなる本発明のインクジェット用インクの表面張力は、前述の測定方法にしたがって、 20°C において、 $20\sim 35\text{ mN/m}$ の範囲内であり、特に $24\sim 30\text{ mN/m}$ の範囲内であることが好ましい。表面張力が 20 mN/m 未満であると、インクジェットヘッドのノズルプレートにインクが付着したり、ノズル内でメニスカス形成をしにくくしたりして、吐出安定性が劣化する。また、表面張力が 35 mN/m を超えると、所望する基体へのぬれ性が得られない。粘度は、 $1\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは、 $2\sim 20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲である。粘度が上記範囲を超えるとインクジェットでの吐出性が低下する。

[0118]〔2〕インクジェットプリント法

本発明に係る保護層の膜形成方法は、本発明のインクジェット用インクを用いて、基体上にインク塗膜を形成する工程を有することを特徴とする。

[0119] また、前記インク塗膜を乾燥して揮発性シロキサン希釈剤を除去する工程、次いで、当該インク塗膜に紫外線を照射することで、硬化シリコーンゴム膜を形成する工程を有することが、好ましい。

[0120] さらに、前記インクジェット用インクを、有機電子デバイスの上に直接吐出することで、多機能性膜を形成する工程を有することが好ましい。

[0121] 多機能性膜とは、本発明の主目的である、保護層と平滑層の共通化を図る保護層以外に、表面張力を上げる調整剤として金属酸化物を用いた場合は、得られる多機能性膜の機能のひとつに、「光散乱機能」が期待でき、有機発光素子デバイスに有効である。また、「多機能性膜」が有する機能として、上記平坦化、積層時のプロセスダメージから保護、応力緩和等の機能があるが、例えば、UV吸収剤や赤外線吸収剤を添加することでUV吸収機能や赤外線吸収機能をさらに追加付与することもできる。

[0122] 本発明に係るインク塗膜である保護層の乾燥後の層厚は、 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、 $0.2\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。したがって、インク塗膜のウェット層厚は前記乾燥後

の層厚を勘案して適宜調整されることが好ましい。

[0123] 以下、インクジェットプリント法に使用するインクジェットヘッド、インク液滴の吐出条件、インクジェットプリント方法と装置について、図を交えて説明する。

[0124] (インクジェットヘッド)

インクジェットプリント法で用いられるインクジェットヘッドとしては、オンデマンド方式でもコンティニュアス方式でもよい。また、吐出方式としては、電気-機械変換方式（例えば、シングルキャビティー型、ダブルキャビティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアードウォール型等）、電気-熱変換方式（例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット（登録商標）型等）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）、放電方式（例えば、スパークジェット型等）などを具体的な例として挙げることができるが、いずれの吐出方式を用いてもよい。また、印刷方式としては、シリアルヘッド方式、ラインヘッド方式等を制限なく用いることができる。

[0125] (インク液滴サイズ)

各構成層の形成において、インクジェットヘッドから吐出するインク液滴の体積は、0.5～100 pLの範囲内とすることが好ましい。形成層の塗布ムラが少なく、かつ印刷速度を高速化できる観点から、2～20 pLの範囲であることが、より好ましい。なお、インク液滴の体積は、印加電圧の調整等によって、所望の条件に適宜調整が可能である。

[0126] (印刷方法)

インクジェットプリント法による印刷方法には、ワンパス印刷法とマルチパス印刷法がある。ワンパス印刷法は、所定の印刷領域に複数のインクジェットヘッドを固定配置し、1回のヘッドスキャンで印刷する方法である。これに対し、マルチパス印刷法（シリアルプリント方式ともいう。）は、所定の印刷領域を複数回のヘッドスキャンで印刷する方法である。

[0127] ワンパス印刷法では、所望とする塗布パターンの幅以上の幅にわたってノ

ズルが並設された広幅のヘッドを用いることが好ましい。同一の基材上に、互いにパターンが連続していない独立した複数の塗布パターンを形成する場合は、少なくとも各塗布パターンの幅以上の広幅ヘッドを用いればよい。

[0128] 図2は、ワンパス印刷法のインクジェットプリント方式を用いた保護層の膜形成方法の一例を示す概略図である。

[0129] 図2は、インクジェットヘッド30を具備したインクジェットプリンターを用いて、基体F上に本発明に係る保護層を形成する方法の一例を示してある。基体Fは有機電子デバイスであってもよい。

[0130] 図2に示すように、フレキシブル基材（F）を連続的に搬送しながら、インクジェットヘッド30により保護層形成材料を含有するインクを、インク液滴として順次吐出して、インク塗膜ELを形成する。

[0131] 本発明の製造方法に適用可能なインクジェットヘッド30としては、特に限定はなく、例えばインク圧力室に圧電素子を備えた振動板を有しており、この振動板によるインク圧力室の圧力変化でインク液を吐出させる剪断モード型（ピエゾ型）のヘッドでもよいし、発熱素子を有しており、この発熱素子からの熱エネルギーによりインク液の膜沸騰による急激な体積変化によりノズルからインク液を吐出させるサーマルタイプのヘッドであってもよい。

[0132] インクジェットヘッド30には、吐出用のインク液の供給機構などが接続されている。インク液の供給はタンク38Aにより行われる。インクジェットヘッド30内のインク液圧力を常に一定に保つようにこの例ではタンク液面を一定にする。その方法としては、インク液をタンク38Aからオーバーフローさせてタンク38Bに自然流下で戻している。タンク38Bからタンク38Aへのインク液の供給は、ポンプ31により行われており、吐出条件に合わせて安定的にタンク38Aの液面が一定となるように制御されている。

[0133] なお、ポンプ31からタンク38Aへインク液を戻す際には、フィルター32を通してから行われている。このように、インク液はインクジェットヘッド30へ供給される前に絶対濾過精度又は準絶対濾過精度が0.05～5

0 μ m の濾材を少なくとも 1 回は通過させることが好ましい。

[0134] また、インクジェットヘッド 30 の洗浄作業や液体充填作業などを実施するためにタンク 36 よりインク液が、タンク 37 より洗浄溶媒がポンプ 39 によりインクジェットヘッド 30 へ強制的に供給可能となっている。インクジェットヘッド 30 に対してこうしたタンクポンプ類は複数に分けても良いし、配管の分岐を使用しても良い、またそれらの組み合わせでもかまわない。図 2 では配管分岐 13 を使用している。さらにインクジェットヘッド 30 内のエアーを十分に除去するためにタンク 36 よりポンプ 39 にてインクジェット 30 へインク液を強制的に送液しながら下記に記すエアー抜き配管からインク液を抜き出して廃液タンク 34 に送ることもある。

[0135] 図 3 は、インクジェットプリント方式に適用可能なインクジェットヘッドの構造の一例を示す概略外観図である。

[0136] 図 3 A は、本発明に適用可能なインクジェットヘッド 30 を示す概略斜視図であり、図 3 B は、インクジェットヘッド 30 の底面図である。

[0137] 本発明に適用可能なインクジェットヘッド 30 は、インクジェットプリンター（図示略）に搭載されるものであり、インクをノズルから吐出させるヘッドチップと、このヘッドチップが配設された配線基板と、この配線基板とフレキシブル基板を介して接続された駆動回路基板と、ヘッドチップのチャンネルにフィルターを介してインクを導入するマニホールドと、内側にマニホールドが収納された筐体 56 と、この筐体 56 の底面開口を塞ぐように取り付けられたキャップ受板 57 と、マニホールドの第 1 インクポート及び第 2 インクポートに取り付けられた第 1 及び第 2 ジョイント 81 a、81 b と、マニホールドの第 3 インクポートに取り付けられた第 3 ジョイント 82 と、筐体 56 に取り付けられたカバー部材 59 とを備えている。また、筐体 56 をプリンタ本体側に取り付けるための取り付け用孔 68 がそれぞれ形成されている。641、651、661 及び 671 はそれぞれ取り付け用の凹部を示す。

[0138] また、図 3 B で示すキャップ受板 57 は、キャップ受板取り付け部 62 の

形状に対応して、外形が左右方向に長尺な略矩形板状として形成され、その略中央部に複数のノズルが配置されているノズルプレート61を露出させるため、左右方向に長尺なノズル用開口部71が設けられている。また、図3Aで示すインクジェットヘッド内部の具体的な構造に関しては、例えば、特開2012-140017号公報に記載されている図2等を参照することができる。

[0139] 図3にはインクジェットヘッドの代表例を示したが、そのほかにも、例えば、特開2012-140017号公報、特開2013-010227号公報、特開2014-058171号公報、特開2014-097644号公報、特開2015-142979号公報、特開2015-142980号公報、特開2016-002675号公報、特開2016-002682号公報、特開2016-107401号公報、特開2017-109476号公報、特開2017-177626号公報等に記載されている構成からなるインクジェットヘッドを適宜選択して適用することができる。

[0140] 塗膜形成後は、塗膜を乾燥して揮発性シロキサン希釈剤を除去する工程、次いで、当該インク塗膜に紫外線を照射することで、硬化シリコーンゴム膜を形成する工程を有することが、好ましい。

[0141] 塗布の乾燥条件等は特に制限されるものではないが、温度50～250℃の範囲で10秒～10分程度の時間おこなうことが好ましい一例である。乾燥は加熱装置を具備した加熱ゾーン又は加熱チャンバー内で行うことが好ましい。

[0142] この工程において、揮発性シロキサン希釈剤をインク塗膜から除去する。揮発性シロキサン希釈剤の残留量ができるだけ少ないことが好ましく、100体積ppm以下であることが好ましく、10体積ppm以下であることがより好ましく、1体積ppm以下であることが特に好ましい。

[0143] 次いで、当該インク塗膜に紫外線を照射することで、硬化シリコーンゴム膜を形成する工程に移行する。

[0144] 前記インク塗膜に紫外線を照射することは、付加重合を進めて硬化シリコ

ーンゴム膜を形成することと、薄膜表面の平滑性を向上することのために好ましい。

[0145] 紫外線処理における紫外線の発生手段としては、前述のとおり、例えば、メタルハライドランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンアークランプ、カーボンアークランプ、エキシマランプ、UV光レーザー等が挙げられる。

[0146] 紫外線照射は、バッチ処理にも連続処理にも適合可能であり、使用する基材の形状によって適宜選定することができる。基材が長尺フィルム状である場合には、これを搬送させながら上記のような紫外線発生源を具備した乾燥ゾーンで連続的に紫外線を照射することにより行うことができる。紫外線照射に要する時間は、使用する基材や塗布液の組成、濃度にもよるが、一般に0.1秒～10分間であり、好ましくは0.5秒～3分間である。

[0147] 塗膜面が受けるエネルギーとしては、均一で堅牢な薄膜を形成する観点から、 1.0 J/cm^2 以上であることが好ましく、 1.5 J/cm^2 以上であることがより好ましい。また、同様に、過度な紫外線照射を避ける観点から、 14.0 J/cm^2 以下であることが好ましく、 12.0 J/cm^2 以下であることがより好ましく、 10.0 J/cm^2 以下であることが特に好ましい。

[0148] また、紫外線を照射する際の、酸素濃度は300～10000体積ppm（1体積％）とすることが好ましく、更に好ましくは、500～5000体積ppmである。

[0149] 紫外線照射時にこれら酸素以外のガスとしては乾燥不活性ガスを用いることが好ましく、特にコストの観点から乾燥窒素ガスにすることが好ましい。

[0150] これらの紫外線処理の詳細については、例えば、特開2012-086394号公報の段落0055～0091、特開2012-006154号公報の段落0049～0085、特開2011-251460号公報の段落0046～0074等に記載の内容を参照することができる。

[0151] 〔3〕封止層

本発明に用いられる封止層は、ガスバリアー性を有することが好ましく、J I S K 7 1 2 9 - 1 9 9 2 に準拠した方法で測定された、水蒸気透過度 ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (90 ± 2) %RH) が $0.01 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下のガスバリアー層であることが好ましく、さらには、J I S K 7 1 2 6 - 1 9 8 7 に準拠した方法で測定された酸素透過度が、 $1 \times 10^{-3} \text{ mL} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下、水蒸気透過度が、 $1 \times 10^{-5} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 以下の高ガスバリアー層であることが、電子デバイス用途のために、好ましい。

[0152] 封止層を構成する材料としては、水分や酸素等の電子デバイスの劣化をもたらすものの浸入を抑制する機能を有する材料であれば特に限定は無く、例えば金属酸化物、金属酸炭化物、金属酸窒化物又は金属窒化物等の無機物、有機物、又はその両者のハイブリッド材料等を用いることができる。

[0153] 金属酸化物、金属酸窒化物又は金属窒化物としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、インジウム・スズ酸化物 (ITO)、酸化アルミニウム等の金属酸化物、窒化ケイ素等の金属窒化物、酸窒化ケイ素、酸窒化チタン等の金属酸窒化物、酸化炭化ケイ素等の金属酸炭化物等が挙げられる。

[0154] さらに、当該封止層の脆弱性を改良するために、これら無機層と有機材料からなる層の積層構造を持たせることがより好ましい。無機層と有機層の積層順については特に制限はないが、両者を交互に複数回積層させることが好ましい。

[0155] 封止層を設ける方法は、特に限定されず、いかなる方法でもよいが、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法 (DCスパッタリング又はRFスパッタリング)、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシー法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、大気圧プラズマ重合法、CVD法 (例えば、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法など)、コーティング法、ゾル・ゲル法等を用いることができる。

[0156] これらのうち、緻密な膜を形成できる点から、一例として大気圧又は大気

圧近傍でのプラズマCVD処理による方法を好ましい例として挙げることができる。例えば、特開2004-68143号公報に記載の構成の大気圧プラズマ放電処理装置を用いて、 SiO_x からなる無機物の封止層を形成することができる。

[0157] また別の封止層の例として、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）を原料としたプラズマCVD法によって封止層の成膜をすることも好ましく、その場合、真空プラズマCVD法によって薄膜を形成する、対向ローラー型のロール・to・ロール成膜装置を使用して、封止層を製造することが好ましい。

[0158] 図4は、本発明に用いられる封止層の形成に用いられる真空プラズマCVD装置の一例を示す模式図である。

[0159] 図4に示すとおり、成膜装置200は、送り出しローラー210と、搬送ローラー211～214と、第1及び第2成膜ローラー215、216と、巻取りローラー217と、ガス供給管218と、プラズマ発生用電源219と、磁場発生装置220及び221と、真空チャンバー230と、真空ポンプ240と、制御部241と、を有する。送り出しローラー210から繰り出された分子変換層が形成された基材201aは、当該分子変換層上にガスバリアー層が形成されて基材201b～201cとなり、搬送されて巻取りローラー217によって巻き取られる。

[0160] 第1及び第2成膜ローラー215、216の内部には、磁場発生装置220及び221が、各々設置されている。このような磁場発生装置を設けることにより、各成膜ローラーの対向側表面付近に磁力線が膨らんだ磁場の形成を促進することができ、その膨出部にプラズマが収束されやすくなるため、成膜効率を向上させることができる。

[0161] 第1成膜ローラー215と第2成膜ローラー216とにはプラズマ発生用電源219により、プラズマ発生用の高周波電圧が印加される。それにより、第1成膜ローラー215と第2成膜ローラー216との間の成膜部Sに電場が形成され、ガス供給管218から供給される成膜ガスの放電プラズマが

発生し基材上にガスバリアー層を成膜する。

- [0162] 原料ガスには、ケイ素化合物を使用することができる。ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジシラザン、トリメチルジシラザン、テトラメチルジシラザン、ペンタメチルジシラザン、ヘキサメチルジシラザン、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。
- [0163] 成膜ガスとしては、原料ガスの他に反応ガスが使用されてもよい。反応ガスとしては、原料ガスと反応して酸化物、窒化物などのケイ素化合物となるガスが選択される。薄膜として酸化物を形成するための反応ガスとしては、例えば、酸素ガス、オゾンガスを使用することができる。なお、これらの反応ガスは、2種以上を組み合わせ使用してもよい。
- [0164] 成膜ガスとしては、原料ガスを真空チャンバー230内に供給するために、さらにキャリアガスが使用されてもよい。また、成膜ガスとして、プラズマを発生させるために、さらに放電用ガスが使用されてもよい。キャリアガス及び放電ガスとしては、例えば、アルゴンなどの希ガス、及び水素や窒素が使用される。
- [0165] 封止層の厚さは、15～1500nmの範囲であることが好ましく、20～1000nmの範囲であることがより好ましく、30～500nmの範囲であることがさらに好ましい。この範囲であれば、生産性とガスバリアー性との両立という利点が得られる。封止層の厚さは、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope; TEM）観察により測定することができる。
- [0166] また、本発明に係る保護層は、インクジェットプリント法という湿式形成

法で作製することができる特徴があるため、封止層も湿式形成法を採用することも、装置の簡易化の点で好ましく、当該湿式形成法としては、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、インクジェットプリント法を含む印刷法などのパターンニングによる方法などを挙げることができる。中でも、前述のインクジェットプリント法で形成することが好ましい。

[0167] 湿式形成法で作製する封止層は、少なくともポリシラザン（以下、P H P Sという場合がある。）を含有する塗布液を塗布して乾燥した層に改質処理を施してなる層であることが好ましい。

[0168] ポリシラザンの改質体を含有するガスバリアー層の乾燥後の層厚としては、好ましくは30～1000nmの範囲内、より好ましくは50～800nmの範囲内、特に好ましくは100～500nmも範囲内であることが、ガスバリアー性とフレキシブル性を両立する観点から、好ましい。

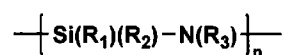
[0169] 〈ポリシラザン〉

ポリシラザンとは、ケイ素－窒素結合を有するポリマーであり、S i－N、S i－H、N－H等の結合を有するS i O₂、S i₃N₄、及び両方の中間固溶体S i O_xN_y等のセラミック前駆体無機ポリマーである。

[0170] 具体的には、ポリシラザンは、好ましくは下記一般式（3）の部分構造を有する。

[0171] [化7]

一般式(3)



[0172] 上記一般式（3）において、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ独立して、水素原子、置換又は非置換の、アルキル基、アリール基、ビニル基又は（トリアルコキシシリル）アルキル基である。この際、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ、同じであっても又は異なるものであってもよい。ここで、アルキル基とし

ては、炭素原子数 1 ～ 8 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基が挙げられる。より具体的には、メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、イソプロピル基、*n*－ブチル基、イソブチル基、*sec*－ブチル基、*tert*－ブチル基、*n*－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*－ヘキシル基、*n*－ヘプチル基、*n*－オクチル基、2－エチルヘキシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などがある。また、アリール基としては、炭素原子数 6 ～ 30 のアリール基が挙げられる。より具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基などの非縮合炭化水素基；ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナфтаセニル基などの縮合多環炭化水素基が挙げられる。（トリアルコキシシリル）アルキル基としては、炭素原子数 1 ～ 8 のアルコキシ基で置換されたシリル基を有する炭素原子数 1 ～ 8 のアルキル基が挙げられる。より具体的には、3－（トリエトキシシリル）プロピル基、3－（トリメトキシシリル）プロピル基などが挙げられる。上記 $R_1 \sim R_3$ に場合によって存在する置換基は、特に制限はないが、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基（ $-OH$ ）、メルカプト基（ $-SH$ ）、シアノ基（ $-CN$ ）、スルホ基（ $-SO_3H$ ）、カルボキシ基（ $-COOH$ ）、ニトロ基（ $-NO_2$ ）などがある。なお、場合によって存在する置換基は、置換する $R_1 \sim R_3$ と同じとなることはない。例えば、 $R_1 \sim R_3$ がアルキル基の場合には、さらにアルキル基で置換されることはない。これらのうち、好ましくは、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*－ブチル基、フェニル基、ビニル基、3－（トリエトキシシリル）プロピル基又は 3－（トリメトキシシリルプロピル）基である。

[0173] また、上記一般式（3）において、 n は、整数であり、一般式（3）で表

される構造を有するポリシラザンが150～150000 g／モルの数平均分子量を有するように定められることが好ましい。

[0174] 上記一般式(3)で表される構造を有する化合物において、好ましい態様の一つは、 R_1 、 R_2 及び R_3 の全てが水素原子であるパーヒドロポリシラザンである。

[0175] ポリシラザンは有機溶媒に溶解した溶液状態で市販されており、市販品をそのままガスバリアー層形成用塗布液として使用することができる。ポリシラザン溶液の市販品としては、AZエレクトロニックマテリアルズ株式会社製のアクアミカ(登録商標)NN120-10、NN120-20、NAX120-20、NN110、NN310、NN320、NL110A、NL120A、NL120-20、NL150A、NP110、NP140、SP140等が挙げられる。

[0176] ポリシラザンを用いる場合、改質処理前のガスバリアー層中におけるポリシラザンの含有率としては、ガスバリアー層の全質量を100質量%としたとき、100質量%でありうる。また、ガスバリアー層がポリシラザン以外のものを含有する場合には、層中におけるポリシラザンの含有率は、10質量%以上99質量%以下であることが好ましく、40質量%以上95質量%以下であることがより好ましく、特に好ましくは70質量%以上95質量%以下である。

[0177] また、低温でセラミック化するポリシラザンの他の例としては、上記一般式(3)で表される単位からなる主骨格を有するポリシラザンに、ケイ素アルコキシドを反応させて得られるケイ素アルコキシド付加ポリシラザン(例えば、特開平5-238827号公報参照。)、グリシドールを反応させて得られるグリシドール付加ポリシラザン(例えば、特開平6-122852号公報参照。)、アルコールを反応させて得られるアルコール付加ポリシラザン(例えば、特開平6-240208号公報参照。)、金属カルボン酸塩を反応させて得られる金属カルボン酸塩付加ポリシラザン(例えば、特開平6-299118号公報参照。)、金属を含むアセチルアセトナート錯体を

反応させて得られるアセチルアセトナート錯体付加ポリシラザン（例えば、特開平 6－306329 号公報参照。）、金属微粒子を添加して得られる金属微粒子添加ポリシラザン（例えば、特開平 7－196986 号公報参照。）等が挙げられる。

[0178] 本発明に用いられる封止層はポリシラザンとその改質体を含有することが好ましく、改質体は、例えば、インクジェットプリント法によって形成されたポリシラザン含有層中のポリシラザンを改質処理することで得られる。改質処理とは、ポリシラザンの一部又は全部を、酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素へ転化させる反応をいう。

[0179] 改質処理は、前述の公知文献に記載された方法にて、真空紫外線照射処理を行うことが好ましい。

[0180] 〔4〕電子デバイス

本発明のインクジェット用インクは有機電子デバイスに適用することが好ましいが、当該有機電子デバイスとしては、有機エレクトロルミネッセンス素子、光電変換素子及び太陽電池等を例示することができる。

実施例

[0181] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。

[0182] 〔硬化シリコーンゴム膜の作製〕。

[0183] <基材の準備>

厚さ 100 μ m のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東レ社製、ルミラー U48）の片面に厚さ 100 nm のアルミニウム膜を蒸着にて設けることで、実施例に用いる基材を準備した。

[0184] <硬化シリコーンゴム膜を設けたフィルムサンプル 1～5 の作製（本発明）>

（フィルムサンプル 1 の作製）

本発明に係る第 1 のポリシロキサン（ a_1 ）（表中、シロキサン a_1 と表記

）：一般式（１）の例示化合物（２）１０ｇと、本発明に係る第２のポリシロキサン（ a_2 ）（表中、シロキサン a_2 と表記）：一般式（２）の例示化合物（５）１ｇと、触媒（Ｂ）として塩化白金酸の n -ブタノール溶液（白金濃度２％）を０．１ｇと、揮発性シロキサン希釈剤（Ｃ）としてヘキサメチルジシロキサン（HMDSOと表記）８５ｇと、表面張力調整剤（Ｄ）として、平均粒径２０nmのシリカ微粒子４ｇを混合・攪拌した後、５ μ mのフィルターにて濾過することで、本発明のインク１を調製した。このインク１を用いて、前述したPET基材のアルミニウム蒸着膜面側にインクジェットプリンター（DMP-2850、富士フィルム社製）にて吐出膜を形成し、室温で３０分風乾後、１５０℃にて１０分間加熱することで、硬化シリコーンゴム膜を設けたフィルムサンプル１を作製した。

[0185] なお、調製したインクの表面張力を下記測定法にて測定したところ、４０mN/mであった。

[0186] ＜表面張力測定法＞

インクジェット用インクの表面張力は、w i l h e l m y法（プレート法）により測定した。より詳しくは、w i l h e l m y板と液体試料とを接触させて歪みを与え、w i l h e l m y板を液中に引っ張ろうとする力を測定することにより算出する。測定装置としては、株式会社ユービーエム製の動的表面張力測定装置であるレオサーフを用いた。

[0187] なお、表面張力の測定は、インクの液温と室温とを一定にした後行う。具体的には、室温（２０℃）の環境下にインクを放置し、インクの液温が２０℃になった時点で、インクの表面張力を測定した。

[0188] （フィルムサンプル２の作製）

フィルムサンプル１の作製において、シリカ微粒子を酸化チタン微粒子（ TiO_2 ）に変えた以外はフィルムサンプル１の作製と同様にして、フィルムサンプル２を作製した。

[0189] （フィルムサンプル３の作製）

フィルムサンプル２の作製において、酸化チタン微粒子を２ｇに、かつ、

ヘキサメチルジシロキサンを87gに変えた以外はフィルムサンプル2の作製と同様にして、フィルムサンプル3を作製した。

[0190] (フィルムサンプル4の作製)

フィルムサンプル1の作製において、シリカ微粒子をテトラエチレングリコールジアクリレート（両末端ジアクリルと表記）に変え、150℃にて10分間加熱後、さらに高圧水銀ランプを用いて照射エネルギー量0.5J/cm²で紫外線を照射した以外はフィルムサンプル1の作製と同様にして、フィルムサンプル4を作製した。

[0191] (フィルムサンプル5の作製)

フィルムサンプル4の作製において、テトラエチレングリコールジアクリレートをジエチレングリコールジビニルエーテル（両末端ジビニルと表記）2gに、かつ、ヘキサメチルジシロキサンを87gに変えた以外はフィルムサンプル4の作製と同様にして、フィルムサンプル5を作製した。

[0192] <フィルムサンプル6～8の作製（比較）>

(フィルムサンプル6の作製)

フィルムサンプル1の作製において、シリカ微粒子を添加せず、ヘキサメチルジシロキサンを89gに変えた以外はフィルムサンプル1の作製と同様にして、フィルムサンプル6を作製した。

[0193] (フィルムサンプル7の作製)

フィルムサンプル1の作製において、ヘキサメチルジシロキサンと、シリカ微粒子を添加しない以外はフィルムサンプル1の作製と同様にして、フィルムサンプル7を作製した。

[0194] (フィルムサンプル8の作製)

トリシクロデカンジメタノールジアクリレート10gと、IRGACURE 184（BASFジャパン社製）を0.2gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル90gを混合・攪拌することで作製したインクを用いて、前述したPET基材のアルミニウム蒸着膜面側にインクジェットプリンターにて吐出膜を形成し、80℃にて10分間乾燥後、高圧水銀ランプを用いて

照射エネルギー量 0.5 J/cm^2 で紫外線を照射することで、アクリル樹脂膜を設けたフィルムサンプル 8 を作製した。

[0195] 《評価》

[インクジェット吐出性評価]

各フィルムサンプル 1～8 の作製に用いたインクジェット用インクについて、前記インクジェットプリンターにおけるインクジェット吐出性を下記の基準で評価した。

○：ノズル目詰まり、ノズルプレートへのインク付着がなく、安定に吐出ができる

△：ノズルプレートへのインク付着が見られ、不安定な吐出が観察される

×：ノズル目詰まりのため、吐出できない

なお、フィルムサンプル 7 においては、揮発性シロキサン希釈剤（C）を添加しなかったことにより、粘度上昇がみられ、インク吐出ができなかった。

[0196] [インクジェット塗膜性評価]

各フィルムサンプル 1～8 について、インクジェット塗膜性を下記の基準で評価した。

[0197] ○：全塗膜エリアにおいて、膜厚が均一なベタ膜が形成できる

△：一部、膜厚が不均一な領域が形成される

×：膜厚ムラが許容範囲を超える、あるいは、膜が形成できない

[0198] [密着性評価]。

各フィルムサンプル 1～8 について、基材との密着性を下記の基準で評価した。密着性評価は、次の手順にて行った。

[0199] 1) 評価フィルムを作業台上にテープで固定する

2) 膜の一部に切り込みを入れた後、切り込みを含むようにセロテープ（登録商標）をしっかりと貼り付ける。そのとき手前側のテープは完全には基材に貼り付けず、手で持っている

3) 貼り付けていない手前側のテープの端を持って、上面奥側にすばやく

引き剥がす

○：全く剥離しない

△：一部切り込みを起点にした剥離が見られる

×：テープ接着部全てが剥離する

[0200] [ガスバリアーフィルムの作製]

<上層ガスバリアー層の形成>

[0201] 各フィルムサンプル1～8の上層にさらにCVD膜からなるガスバリアー層を設けることで、ガスバリアーフィルムサンプル1-1～1-8を作製した。

[0202] (CVD膜の形成)

[0203] 下記条件にてプラズマCVD法により無機膜からなるガスバリアー層(100nm)を形成した。

[0204] 原料ガス(ガス流量)：シランガス(100sccm)、アンモニアガス(200sccm)、窒素ガス(500sccm)、水素ガス(500sccm)

圧力：50Pa

周波数：13.5MHz

電力：3000W

チャンバー内温度：100℃

[ガスバリアー性評価]

[0205] 各ガスバリアーフィルムサンプル1-1～1-8について、ガスバリアー性を評価した。ガスバリアー性の評価は、MOCON社製AQUATRANを用い、38℃、100%RH条件下において数値が安定するのを待って水蒸気透過度($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$)を測定し、下記の基準で評価した。

[0206] ○： $1 \times 10^{-2} (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day}))$ 未満

△： $1 \times 10^{-2} (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day}))$ 以上、 $1 \times 10^{-1} (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day}))$ 未満

×： $1 \times 10^{-1} (\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day}))$ 以上

フィルムサンプルの構成内容及び上記評価結果を、表Iと表IIに示す。

[0207] [表1]

表 I	フィルム サンプル No.	インクジェット用インク					評価 I			備考	
		液状シリコーンゴム (A)		触媒 (B)	揮発性 シリキサン 希釈剤 (C)	表面張力調整剤 (D)	表面張力 [mN/m]	IJ 吐出性	IJ 塗膜性		IJ 密着性
		第1の ポリシリキサン (a1)	第2の ポリシリキサン (a2)	材料	材料						
						材料					
	1	シリキサンa1	シリキサンa2	塩化白金酸の n-ブタノール溶液	HMDSO	シリカ微粒子	40	○	△	○	本発明
	2	シリキサンa1	シリキサンa2	塩化白金酸の n-ブタノール溶液	HMDSO	TiO ₂ 微粒子	35	○	○	○	本発明
	3	シリキサンa1	シリキサンa2	塩化白金酸の n-ブタノール溶液	HMDSO	TiO ₂ 微粒子	25	○	○	○	本発明
	4	シリキサンa1	シリキサンa2	塩化白金酸の n-ブタノール溶液	HMDSO	両末端ジアクリル	20	○	○	○	本発明
	5	シリキサンa1	シリキサンa2	塩化白金酸の n-ブタノール溶液	HMDSO	両末端ジビニル	18	△	△	○	本発明
	6	シリキサンa1	シリキサンa2	塩化白金酸の n-ブタノール溶液	HMDSO	—	15	△	×	△	比較例
	7	シリキサンa1	シリキサンa2	塩化白金酸の n-ブタノール溶液	—	—	20	×	—	—	比較例
	8	—	—	—	—	—	30	○	○	×	比較例

表I

[0208] [表2]

表 II

ガスバリアー フィルム サンプル No.	上層ガスバリアー層	評価2	備考
		ガスバリアー性	
1-2	CVD	○	本発明
2-2	CVD	○	本発明
3-2	CVD	○	本発明
4-2	CVD	○	本発明
5-2	CVD	○	本発明
6-2	CVD	△	比較例
7-2	—	—	比較例
8-2	CVD	×	比較例

[0209] 表 I と表 II の結果より、一般式 (A) で表されるユニット構造を有する液状シリコーンゴム (A) として分子内に 2 個以上のアルケニル基を有する第 1 のポリシロキサン (a_1) と、分子内に 2 個以上のヒドロシリル基を有する第 2 のポリシロキサン (a_2) と、白金系のヒドロシリル化触媒 (B) と、揮発性シロキサン希釈剤 (C) と、添加前より液の表面張力を上げることが可能な表面張力調整剤 (D) として表 I に記載の材料を添加した、本発明のインクジェット用インクは、IJ 吐出性、IJ 塗膜性及び密着性に優れることが分かった。

[0210] また、当該本発明のインクジェット用インクを用いて形成したガスバリアーフィルムは、ガスバリアー性にも優れていることが分かった。

産業上の利用可能性

[0211] 本発明のインクジェットインクは、有機電子デバイス上にインクジェットプリントによりシリコーンゴムを含有する保護層を形成する際に、直接塗布することができ、当該有機電子デバイスへのダメージがなく、さらに当該保護層上に直接封止層を設けても高いガスバリアー性が得られるため、ガスバリアーフィルムの作製、及びそれを具備する有機エレクトロルミネッセンス素子、光電変換素子及び太陽電池等に好適である。

符号の説明

- [0212] 1 有機電子デバイス
- 2 保護層
- 3 平滑層
- 4 封止層
- F 基体、フレキシブル基材、電子デバイス
- E L インク塗膜
- 3 0 インクジェットヘッド
- 3 1、3 9 ポンプ
- 3 2 フィルター
- 3 3 配管分岐
- 3 4 廃液タンク
- 3 5 制御部
- 3 6、3 7、3 8 A、3 8 B タンク
- 5 0 インクジェットヘッド
- 5 6 筐体
- 5 7 キャップ受板
- 5 9 カバー部材
- 6 1 ノズルプレート
- 6 2 キャップ受板取り付け部
- 6 8 取り付け用孔
- 7 1 ノズル用開口部
- 8 1 a 第1ジョイント
- 8 1 b 第2ジョイント
- 8 2 第3ジョイント
- 2 0 0 成膜装置
- 2 0 1 a、b、c 基材
- 2 1 0 送り出しローラー
- 2 1 1、2 1 2、2 1 3、2 1 4 搬送ローラー

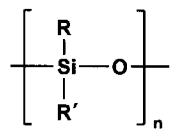
- 2 1 5 第1成膜ローラー
- 2 1 6 第2成膜ローラー
- 2 1 7 巻取りローラー
- 2 1 8 ガス供給管
- 2 1 9 プラズマ発生用電源
- 2 2 0、2 2 1 磁場発生装置
- 2 3 0 真空チャンバー
- 2 4 0 真空ポンプ
- 2 4 1 制御部

請求の範囲

【請求項1】 液状シリコーンゴムを含有するインクジェット用インクであって、
少なくとも、一般式（A）で表されるユニット構造を有する液状シリコーンゴム（A）と、触媒（B）と、揮発性シロキサン希釈剤（C）と、表面張力調整剤（D）とを含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【化1】

一般式(A)



（式中、Rは、炭素数1～8の脂肪族不飽和結合を有さない非置換又は置換の一価炭化水素基を表す。R'は、Rと同義の置換基を表し、RとR'は同じでも異なってもよい。nは、1以上の整数を表す。）

【請求項2】 前記液状シリコーンゴム（A）が、分子内に2個以上のアルケニル基を有する第1のポリシロキサン（a₁）と、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有する第2のポリシロキサン（a₂）の混合物とからなり、前記触媒（B）がヒドロシリル化触媒であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インク。

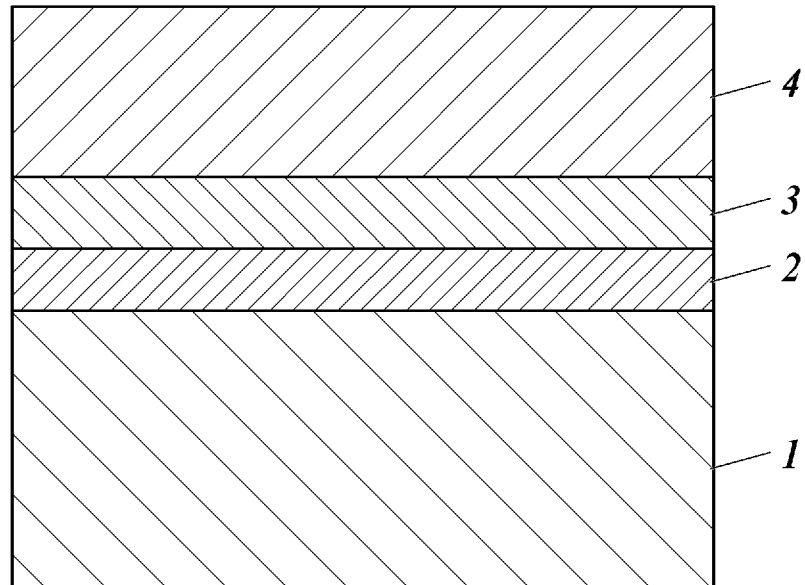
【請求項3】 前記表面張力調整剤（D）を添加後の20℃における表面張力が、20～35mN/mの範囲内であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のインクジェット用インク。

【請求項4】 前記揮発性シロキサン希釈剤（C）が、低分子シロキサン化合物を含有することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載のインクジェット用インク。

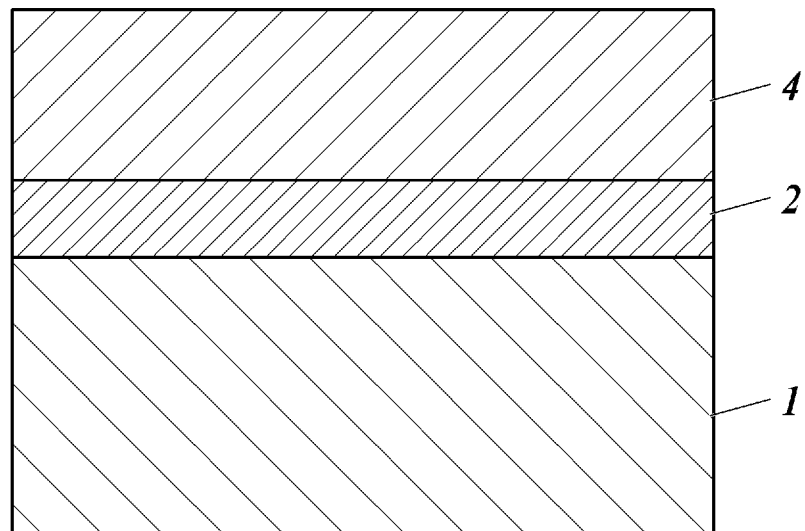
【請求項5】 前記表面張力調整剤（D）が、光硬化性多官能モノマーであることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載のインクジェット用インク。

- [請求項6] 前記表面張力調整剤（D）が、金属酸化物微粒子であることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載のインクジェット用インク。
- [請求項7] 前記金属酸化物微粒子が、酸化ケイ素粒子又は酸化チタン粒子であることを特徴とする請求項6に記載のインクジェット用インク。
- [請求項8] 請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載のインクジェット用インクを用いて、基体上にインク塗膜を形成する工程を有することを特徴とする膜形成方法。
- [請求項9] 前記インク塗膜を乾燥して揮発性シロキサン希釈剤を除去する工程、次いで、当該インク塗膜に紫外線を照射することで、硬化シリコンゴム膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項8に記載の膜形成方法。
- [請求項10] 前記インクジェット用インクを、有機電子デバイスの上に直接吐出することで、多機能性膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項8又は請求項9に記載の膜形成方法。
- [請求項11] 請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載のインクジェット用インクを用いて形成されたことを特徴とするインク塗膜。
- [請求項12] 請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載のインクジェット用インクを用いて形成されたことを特徴とする硬化シリコンゴム膜。
- [請求項13] 請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載のインクジェット用インクを用いて形成されたことを特徴とする多機能性膜。

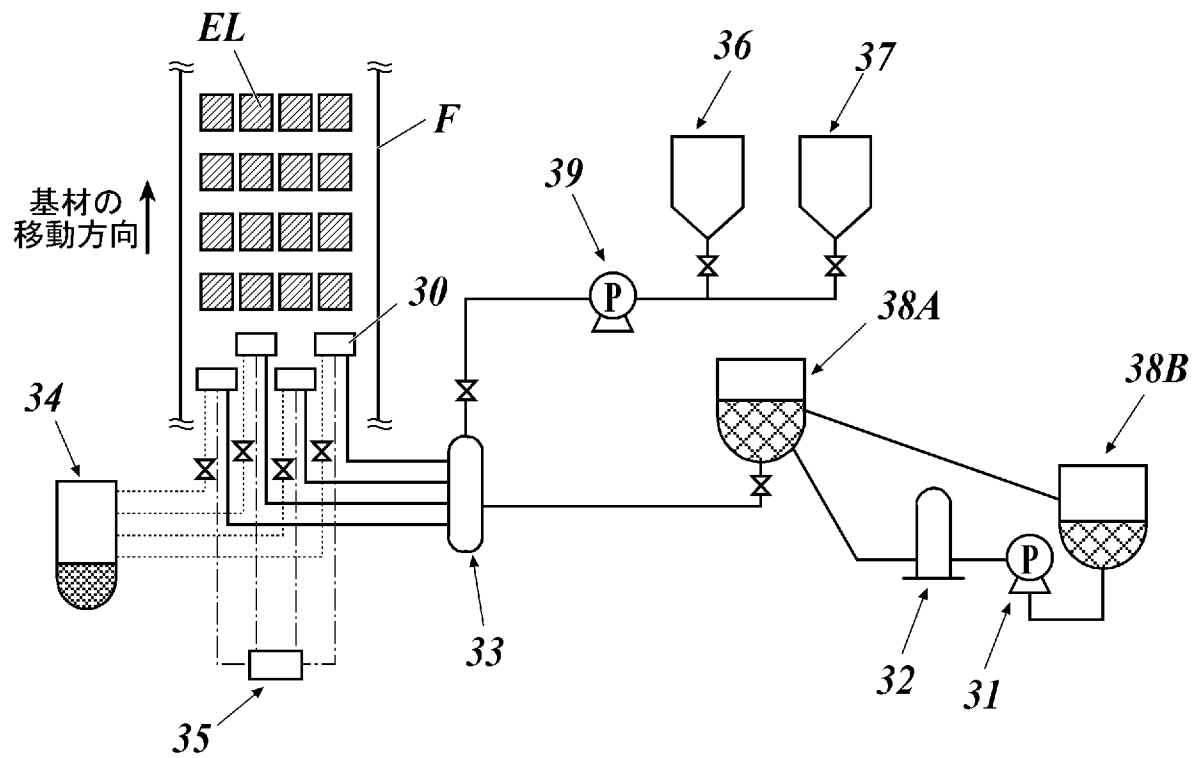
[図1A]



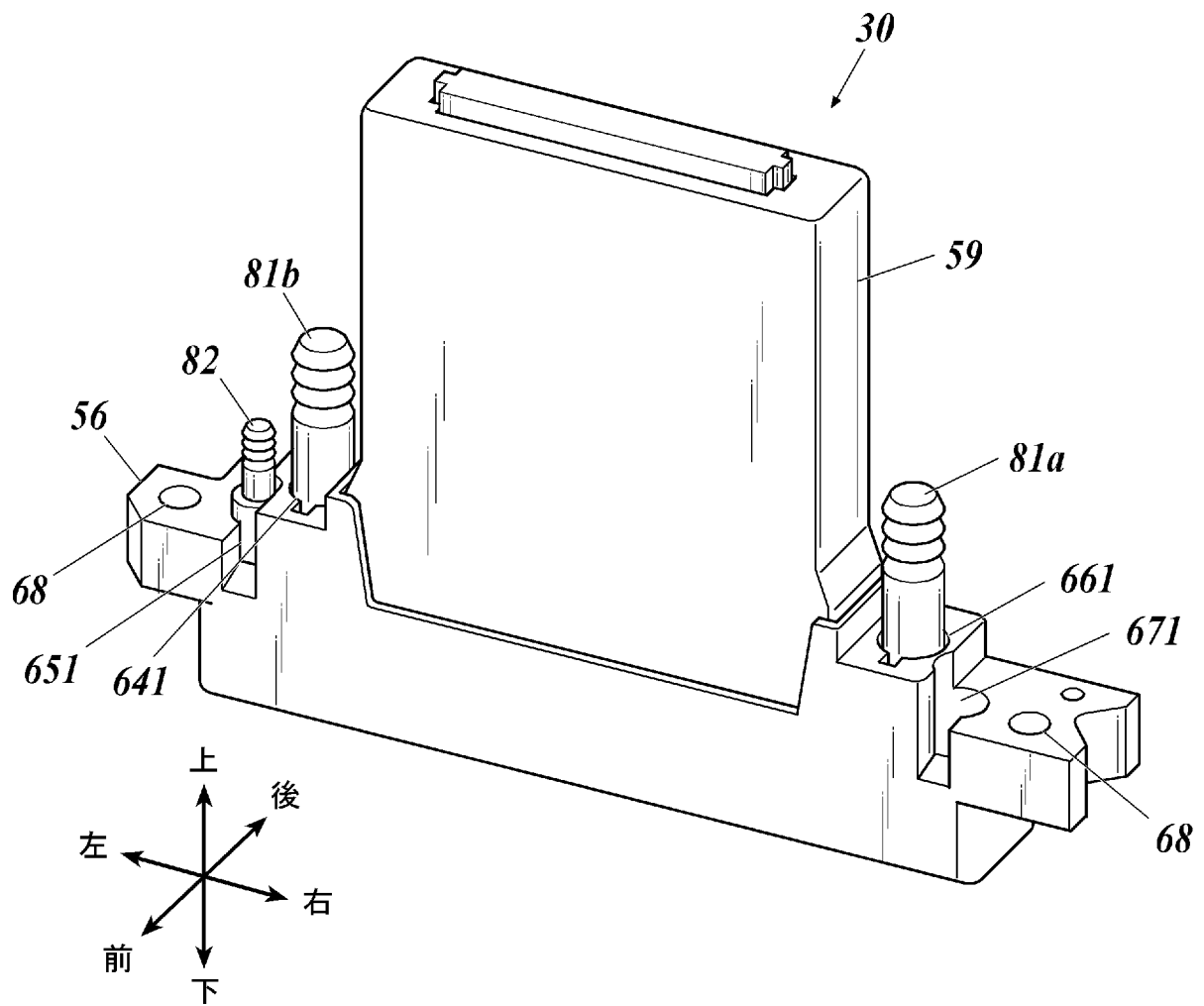
[図1B]



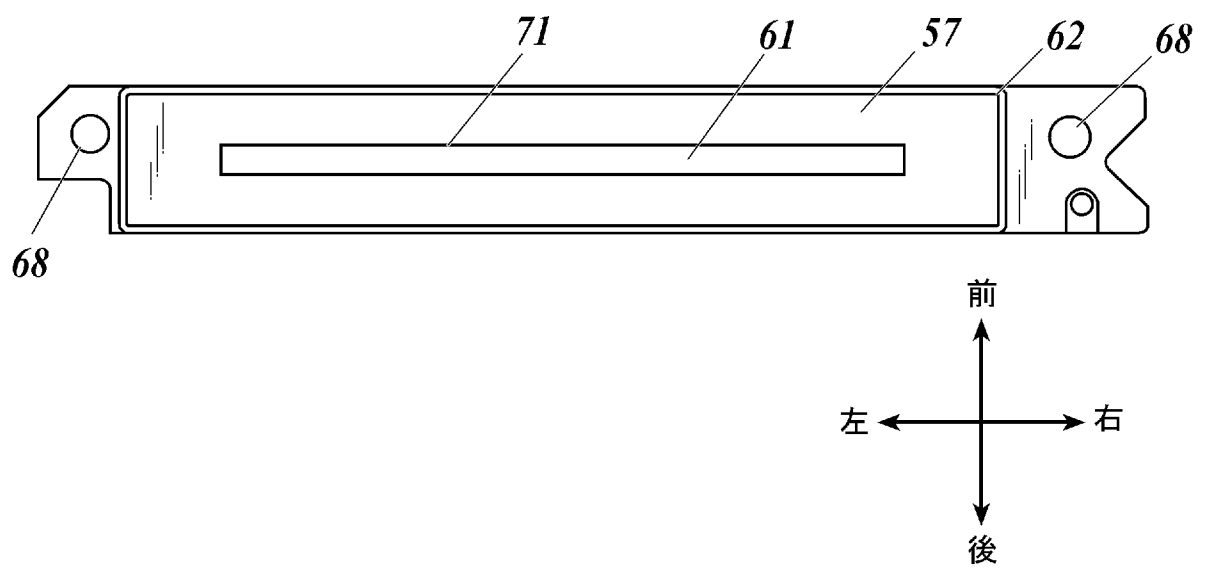
[図2]



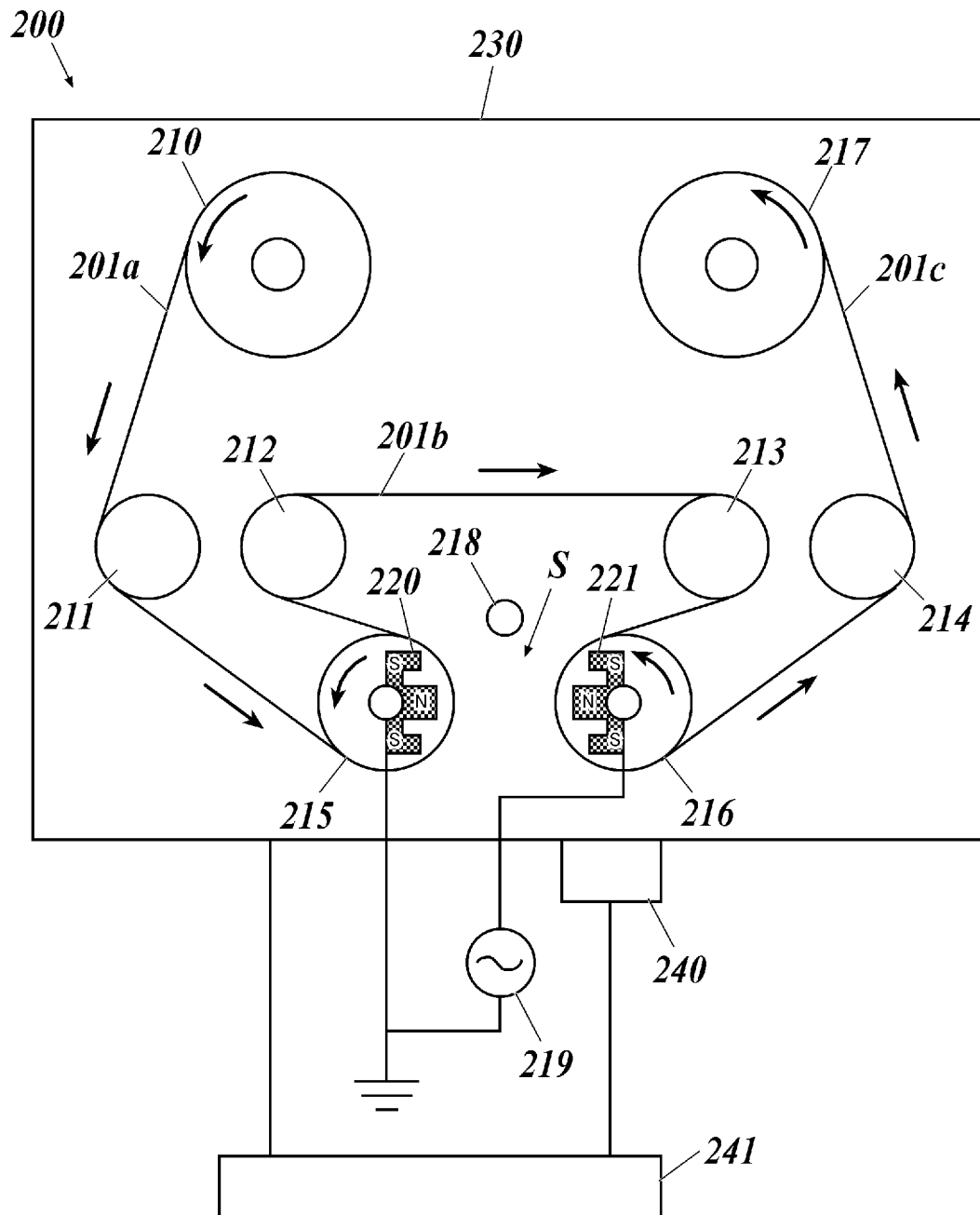
[図3A]



[図3B]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D11/36 (2014.01) i, B05D1/26 (2006.01) i, B05D7/24 (2006.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, C09D11/38 (2014.01) i, H01L21/56 (2006.01) i, H01L23/29 (2006.01) i, H01L23/31 (2006.01) i, H01L31/02 (2006.01) i, H01L51/50 (2006.01) i, H05B33/04 (2006.01) i, H05B33/10 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09D11/36, B05D1/26, B05D7/24, B41J2/01, C09D11/38, H01L21/56, H01L23/29, H01L23/31, H01L31/02, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-326994 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 20 December 2007, claims 1, 5, 7, paragraphs [0012]-[0035], examples & US 2007/0287771 A1, claims 1, 5, 7, paragraphs [0020]-[0047], examples	1-13
Y	WO 2018/003381 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 04 January 2018, claims 1-5, paragraphs [0023], [0039], examples & EP 3480227 A1, claims 1-5, paragraphs [0020], [0035] & CN 109415472 A	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September 2019 (24.09.2019)

Date of mailing of the international search report
01 October 2019 (01.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/029662

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-36154 A (GE TOSHIBA SILICONES CO., LTD.) 10 February 2005, claim 1, paragraph [0030] (Family: none)	6-7
Y	WO 2017/180329 A1 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 19 October 2017, paragraphs [0001]-[0004] & US 2017/0298188 A1, paragraphs [0001]-[0004] & EP 3443027 A1	10
A	WO 2016/010117 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 21 January 2016, entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2015-91576 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC) 14 May 2015, entire text & TW 201527474 A	1-13
A	JP 2004-533515 A (DOW CORNING CORPORATION) 04 November 2004, entire text & US 6448329 B1 & TW 538095 B	1-13
A	JP 2001-26648 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 30 January 2001, entire text & US 6384171 B1 & TW 539700 B	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D11/36(2014.01)i, B05D1/26(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/38(2014.01)i, H01L21/56(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L31/02(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D11/36, B05D1/26, B05D7/24, B41J2/01, C09D11/38, H01L21/56, H01L23/29, H01L23/31, H01L31/02, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-326994 A（信越化学工業株式会社）2007.12.20, 請求項1、5、7、[0012]-[0035]、実施例 & US 2007/0287771 A1, claim1, 5, 7, [0020]-[0047], examples	1-13
Y	WO 2018/003381 A1（信越化学工業株式会社）2018.01.04, 請求項1-5、[0023]、[0039]、実施例 & EP 3480227 A1, claim1-5, [0020], [0035] & CN 109415472 A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.09.2019

国際調査報告の発送日

01.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 能宏

4Z

3122

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-36154 A (ジーイー東芝シリコン株式会社) 2005.02.10, 請求項1、[0030] (ファミリーなし)	6-7
Y	WO 2017/180329 A1 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 2017.10.19, [0001]-[0004] & US 2017/0298188 A1, [0001]-[0004] & EP 3443027 A1	10
A	WO 2016/010117 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2016.01.21, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2015-91576 A (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社) 2015.05.14, 全文 & TW 201527474 A	1-13
A	JP 2004-533515 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 2004.11.04, 全文 & US 6448329 B1 & TW 538095 B	1-13
A	JP 2001-26648 A (信越化学工業株式会社) 2001.01.30, 全文 & US 6384171 B1 & TW 539700 B	1-13