UV 硬化インキと今後の展開

小 関 健 一*

1. はじめに

印刷分野を中心に利用されている UV 硬化型インキは、従来のインキと比較して、紫外線により瞬時にインキ層を乾燥できるという高速硬化性や、非吸収性の材料に低温で印刷できる特徴がある。また無溶剤であることから、環境に優しいインキとしても重要性が増してきている。反応としては、光重合反応が利用されている。酸素による重合阻害のないカチオン重合反応やチオール・エン反応なども利用されているが、ここでは最も一般的なラジカル重合反応を利用したインキについて述べる。

ラジカル重合型 UV 硬化インキは、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷など様々な印刷方式で使われている。しかし、その基本組成は、次のようにほぼ共通した成分からなる。ただし印刷方式の違いにより、インキに要求される粘度などは異なるので、各組成の量やその他の添加剤が異なってくる。

{
 アクリレートオリゴマー
 多官能アクリレートモノマー
 単官能アクリレートモノマー
 光重合開始剤
 顔料
 その他

2. 光ラジカル重合反応

反応は光が光重合開始剤に吸収されるところから始まる(1式)。従って光源の光が開始剤に効率よく吸収されることが重要となる。例えば水銀灯の 365 nm 光を使う場合には、その波長域に吸収帯を有する開始剤を選択する必要がある。しかし、インキ成分には光を吸収する色材(顔料)が含まれるため、それによるフィルター効果を考慮しなければならない。色材により UV 光が吸収されてしまい、光重合開始剤に有効に作用しない場合があるので、色材の吸収特性を考慮した材料の選択が必要となる。

顔料を含まないクリアーな UV 硬化インキと、それにカーボンブラックを添加したインキの分光感度を図 1 に示

図 1 UV 硬化インキの分光感度

す¹⁾。クリアーインキの場合には、光重合開始剤である α -アミノケトン (Irgacure 907) の吸収特性に対応した波長域に感度を示しているが、カーボンブラックが添加されることで 320~370 nm の感度が大きく減少している。このように色剤が光を吸収することで硬化特性が大きく変化することがわかる。

光の吸収に引き続き生じる各素反応を示すと次のようになる。

ここで、In, M, $\text{RM}\cdot$ および A は、それぞれ開始剤、モノマー、成長ラジカル、連鎖移動剤を示す。光励起した開始剤 (In^*) は、ある確率 (ϕ) で一次ラジカル ($\text{R}\cdot$) を生成する。さらに一次ラジカルは開始剤効率 f でモノマーと反応しモノマーラジカルになる。 k_p , k_t' , k_{tr} は、それぞれ成長、停止および連鎖移動の速度定数である。(4)式がポリマーを生成する成長反応である。モノマーが単官能であれば、線状のポリマーを生成するが、アクリロイル基が 2 個以上の多官能モノマーの場合には、複雑なネットワーク構造のポリマーになる。重合反応の素反応(1)から(6)について、ラジカル濃度に定常状態法を適用して重合速度(モノマーの減少速度)を求めると(9)式が得られる。

* Koseki, Ken'ichi
 千葉大学 工学部 情報画像工学科
 千葉市稲毛区弥生町 1-33 (〒263-8522)
 2006.12.25 受理

図2 アクリレートオリゴマーの例

(a): エポキシアクリレート, (b): ウレタンアクリレート

図3 ジメチルベンジルケタールの光分解によるラジカル発生スキーム

$I_{0\lambda}$, ϵ_λ , ℓ は, それぞれ波長 λ における照射光強度, 開始剤の分子吸光係数 (注1), 膜厚である.

$$-\frac{dM}{dt} = \frac{k_p}{k_i^{1/2}} [M] \{10^3 I_{0\lambda} \Phi f \ell^{-1} [1 - \exp(-2.303 \epsilon_\lambda [I_n] \ell)]\}^{1/2} \quad (9)$$

(9)式より, UV 硬化インキにおいて, 速い重合速度に対応する高速硬化を行うためには, モノマー濃度を高くすることが効果的であるが, 硬化膜の物性を考えると, むやみに高くすることはできない. 他に光強度や開始剤の分子吸光係数などを考慮することで, 硬化速度を速くすることが可能であることがわかる.

3. モノマーおよび光重合開始剤

基材との接着特性, 耐熱性や硬化皮膜の力学物性などを考慮して, ポリエステルアクリレートや強靱な被膜形成が期待されるウレタンアクリレート, さらに接着性や耐熱性に優れたエポキシアクリレートなどのオリゴマーが用いられる. それらの一例を図2に示す. モノマーを含めたこれら光硬化成分の分子構造などにより, 硬化後の膜物性が決まる.

様々な光重合開始剤が利用可能であるが^{(2),(3)}, 分子内開裂反応により活性なラジカルを生成する化合物として, ジメチルベンジルケタール [1] (図3), α -アミノケトン (Irgacure 907) [2], アシルフォスフィンオキシサイド (TPO) [3] やビスイミダゾール系化合物 [4] がよく知られてい

(注1) Lambert-Beer の法則により, 吸光度は開始剤の分子吸光係数 $[I/(\text{mol} \cdot \text{cm})]$ と濃度 $[\text{mol}/l]$, 膜厚 $[\text{cm}]$ によって次式のように決まる. 分子吸光係数は物質固有の値である. 吸光度 = 分子吸光係数 $\times$ 膜厚 $\times$ 濃度

図4 開裂型重合開始剤の例

図5 水素引き抜き反応によるラジカルの発生

る (図4). ジメチルベンジルケタール [1] は, 熱安定性に優れラジカル発生効率の良い開始剤である. 図3に示すように開裂し, さらに分解し活性度の高いメチルラジカルを生成する. しかし黄変を生じることから, 透明な硬化膜形成用には向かない. フォスフィンオキシサイド [3] は, 開始効率が高く, 400 nm 以上の可視部にまで吸収が伸びている. この開始剤は, その吸収が光照射に伴い減少するという光ブリーチング挙動を示すことから, 顔料を含んだ系などに適する. ビスイミダゾール系化合物 [4] は, 開裂後元に戻るフォトクロミズムを示すので, メルカプトベンゾチアゾールのような水素供与体と組み合わせて活性なラジカルを生成させる必要がある. さらに共開始剤として用いるアミン化合物から水素引き抜き, 活性ラジカルを生じるチオキサントン [5] などがある (図5).

生成するラジカルの大きさや構造により, マトリックス中での反応や, アクリレートモノマーとの反応性が大きく異なる. 例えば α -アミノケトン [2] から生成したラジカルの n -ブチルアクリレートモノマーとの反応速度定数は, アシルフォスフィンオキシサイド [3] から生じるラジカルと同程度であるが, 図6に示すようにラジカルのまわりの置換基の構造により大きく異なる⁴⁾.

4. 酸素による重合阻害とその対策

ラジカル重合反応は, 反応の過程で空気中の酸素による重合阻害を受ける. それは我々の周りに存在する酸素の基底状態が, 三重項状態であることに起因する. 光重合開始剤が励起され, 励起一重項状態から三重項状態に変化した段階において, また, その後開始ラジカルや成長ラジカルが発生した段階において, それらが酸素と優先的に反応してしまい, 重合反応に有効に使われなくなってしまう. ラジカルがモノマーと反応する速度に比べ, 酸素と反応する

図6 ラジカルのn-ブチルアクリレートとの反応速度定数

図7 アミン化合物添加による重合挙動

速度は2桁程度速く、ほぼ拡散律速に近い速度である。従って、効率よく重合反応を進めるためには、基本的に酸素との接触を避けることが重要となり、酸素透過性の低い高分子フィルムを重合層の上に積層したり、窒素や炭酸ガスなどの不活性な雰囲気下で反応を行うことが必要になる⁵⁾。

光強度が低い場合には、空気中からの酸素の拡散の影響により、重合阻害の影響が大きくなる。光強度が強い場合には、ラジカルの発生量が外部から拡散してくる酸素量や反応系中に溶け込んでいた酸素量を上回り、見かけ上重合反応が進む。反応系中の酸素濃度を低下させるために、アミン化合物を添加することが行われる。図7に示すように、励起状態のベンゾフェノンがアミンから水素を引き抜き、アミンラジカルを生じる。このアミンラジカルが系中の酸素と反応し過酸ラジカルになる。さらに過酸ラジカルはアミンと反応しアミンラジカルを生成する。この反応が繰り返すことにより、生成したアミンラジカル一分子あたり12個の酸素分子を消費すると言われている。

5. エレクトロニクス分野におけるUV硬化インキ

エレクトロニクス関連分野において、スクリーン印刷方式で印刷されるプリント配線板用に用いられるインキとして、ソルダーレジストインキやエッチングレジストインキがある。

ソルダーレジストインキは、回路基板の永久絶縁膜となるので、耐候性、耐熱性さらに耐薬品性などが要求される。主流となっているアルカリ現像タイプのソルダーレジスト

図8 ソルダーレジストインキ(a)やエッチングレジストインキ(b)に用いられるオリゴマー

は、凹凸のある回路基板にスクリーン印刷法により塗布され、パターン露光後アルカリ水溶液により現像される。従ってインキ成分には前述した組成の中に、光硬化性と熱硬化性を併せ持つ、例えば図8(a)のようなノボラック樹脂骨格を持つアルカリ可溶性オリゴマーを加える。顔料としては、緑色のフタロシアニングリーンが使われているので、この着色したレジストを効率よく硬化させるための開始剤としては、 α -アミノケトン [2] などが使われている。

サブトラクティブ法(注2)によりプリント回路を製造する場合に、エッチング液から回路パターンを保護する目的で使用されるものがエッチングレジストインキである。エッチング液である酸に耐え、回路形成後はアルカリ水溶液により容易に剥膜できる必要がある。そこで用いられるUVインキの組成では、上記の特性をだすためにカルボキシル基を含む光重合性オリゴマーが用いられる(図8(b))。

6. UV硬化型ジェットインク

ジェットインクには様々な性能が要求されるが、ヘッドからの安定吐出を考えると、粘度と表面張力が重要なパラメータとなる。一般的には、粘度は約10 mPa·s以下が望ましく、また表面張力の値としては、25~50 mN/mが要求される。

インクジェットプリンティング用のUV硬化型インキは、溶媒を含む溶液型と、モノマーなどの硬化性分のみから成る溶媒フリー型とがある。溶液型は溶媒による低粘度化が容易にでき、高分子材料など機能性材料を添加することもできることからインクの設計が比較的容易である。それに対して溶媒フリー型は、光硬化性と低粘度化を両立させるための工夫が必要である。一般に一分子に複数のアクリロイル基を含む多官能アクリレートは、光硬化性に優れるが、粘度が高く、プリンターの微小なノズルから高速に吐出させることが困難である。それに対して、単官能アクリレートは粘度が低く、吐出には適しているが硬化性が低い。従って、硬化性と10 mPa·s程度の粘度を得るためには、それら多官能モノマーと単官能モノマーを最適な比率で混合することが行われる。さらに低粘度化が不十分な場合には、ヘッドを加温してインクの吐出時の粘度を低下させることが行われている。例えばラジカル重合型ジェットインクのモノマー組成として、三官能モノマー33%、二官能モノマー33%、単官能モノマー23%を用い、そこにカーボン

(注2) 絶縁基板上に積層した銅箔の不要部分を、エッチングにより溶解除去して回路を形成する方法。

図9 ラジカル重合型及びカチオン重合型ジェットインクの塩ビ基板に対する接着性

ブラック 5%, 重合開始剤と顔料分散剤を添加したインクについて、硬化性とプラスチック基板に対する接着性を評価すると¹⁾, 使用する三官能モノマーと二官能モノマーの分子構造により、重合特性と接着特性は変化する。このインクはPET 基板には接着するが、塩ビ基板にはほとんど接着しない。この挙動は、界面化学的な特性により説明できる。プラスチック基板に対する接着性は、JIS に準拠した基盤目試験により評価できる。光硬化膜にカッターで 1 mm 間隔の切れ込みを入れ 100 個の升目を作る。そこに粘着テープを貼り付けて引き剥がし、基板から粘着テープに移った膜の比率を剥がれ率とした。

界面化学的に同じような性質を示す脂環式エポキシ化合物とオキセタン系化合物からなるカチオン重合型ジェットインクは、塩ビ基板にも良好な接着性を示した⁶⁾ (図 9)。この場合には、光硬化時の体積収縮挙動が大きく接着特性に関与する。同じカチオン重合反応でも、ビニルエーテルを主成分とするインクでは、開環カチオン重合反応に比較して収縮反応が大きく、接着特性が低下する⁷⁾。金属やガラスなどにも接着するカチオン重合型ジェットインクも発表されている⁸⁾。

UV 硬化型ジェットインクに関する近年の特許出願の伸びは顕著で⁹⁾, 次のような様々な分野において利用され始めている。

レンズ一体型光デバイスにおける 20~100 μm 程度のマイクロレンズが、エポキシ系 UV 硬化型ジェットインクにより形成できる¹⁰⁾。商業印刷の分野でもオンデマンド印刷の特長を生かし、通常の印刷用紙にオフセット印刷と組み合わせた高品質インクジェット無版印刷システムが検討されている¹¹⁾。また専用 UV インクを用いた宛名印刷システム¹²⁾、プリント基板などの非吸収性基材に対するシンボル

印刷やマーキングなど¹³⁾、エレクトロニクス応用の分野において、UV 硬化型ジェットインクはその特徴を発揮する。光硬化性樹脂をインクジェットヘッドより吐出した後、UV 光で硬化させる立体造形システムの発表もある¹⁴⁾。

これらの例からもわかるように、インクジェットプリントヘッドシステムの持つ、必要な位置に必要な量の液滴を高速に着弾させる技術と、UV 硬化型ジェットインクの持つ高速硬化性や非吸収性基材への対応性などの特徴をうまく組み合わせることにより、今後さらなる展開を見せる可能性が大きい。

UV 硬化インキは、インクジェット技術と組み合わせられたり¹⁵⁾、他の印刷方式により、今後もエレクトロニクス分野を始め、広い工業分野において使われていくと考えられる。光ラジカル反応における開始剤など詳細については成書を参照のこと^{16), 17)}。

参 考 文 献

- 1) 小関健一, 卯野道拓, 豊川雄也, 鈴木健司: 日本印刷学会誌, **43**(4), 272(2006)
- 2) Oster, G. and Yang, N.: *Chem. Rev.*, **68**, 125(1968)
- 3) Monroe, B.M. and Weed, G.C.: *Chem. Rev.*, **93**, 435(1993)
- 4) Jockusch, S. et al.: *JACS*, **121**, 3921(1999)
- 5) Studer, K. et al.: *Prog. Org. Coat.*, **48**, 92(2003)
- 6) 紙崎 信, 小関健一: 日本印刷学会第 115 回秋期研究発表会, 33(2005)
- 7) 紙崎 信, 小関健一: 日本印刷学会第 117 回秋期研究発表会, 37(2006)
- 8) Ishibashi, M., Hotta, Y., Ushiroguchi, T., Akiyama, R., Kawakami, Y., Ohtsu, K., Kiyomoto, H. and Tanuma, C.: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**(5), 653(2006)
- 9) 特許庁: 平成 16 年度特許出願技術動向調査報告書「インクジェット用インク」, 34(平成 17 年 3 月)
- 10) 鬼頭 聡, 金子 剛, 今井保貴, 金子丈夫: *Optics Japan* 2005, 318(2005)
- 11) 本木正栄, 安藤富雄, 船橋勇雄, 坂田 大: 第 112 回日本印刷学会春期研究発表会, 64(2004)
- 12) <http://www.skcyj.co.jp>, <http://www.skcyj.co.jp/print/ap660.html>
- 13) <http://www.mutoh.co.jp/products/~incjet/index.html>, <http://www.skcyj.co.jp/print/pj6000.html>
- 14) <http://www.2objet.com/home.asp>
- 15) インクジェット技術のエレクトロニクス応用(2006), リアライズ理工センター
- 16) 加藤清視: 紫外線硬化システム(1989), 総合技術センター
- 17) 光応用技術・材料事典編集委員会編: 光応用技術・材料事典(2006), 産業技術サービスセンター