

金属に印刷可能な産業用 インクジェットプリンタ向け感光性インク

Photocurable Inkjet Ink for Printing on Metallic Substrates

石橋 充 後河内 透 田沼 千秋

■ ISHIBASHI Mitsuru

■ USHIROGOCHI Tohru

■ TANUMA Chiaki

印刷のオンデマンド化に伴い、インクジェット方式による商用印刷市場は急速に拡大してきている。特に感光性インクは、印刷後に光により瞬時に乾燥可能であり、樹脂フィルムなどの非吸収性媒体に印刷可能なため注目されている。しかし、これまで金属やガラスへの印刷は十分な密着性が得られていなかった。

そこで東芝と東芝テック(株)は、光照射によって開始する酸触媒反応を利用した化学増幅機構の採用と新規モノマー化合物の開発により、金属やガラスなどの媒体にも良好な密着性を持つインクジェットインクを開発した。機能性材料を分散させることにより、エレクトロニクスなど広い分野への応用拡大が期待される。

The market for industrial-use inkjet printing has recently shown rapid growth with the trend toward on-demand printing. In particular, rapidly photocurable inkjet inks have been attracting attention due to their printability on nonabsorbent substrates such as plastic films. However, their adhesiveness has not been sufficient for metal or glass substrates.

Toshiba and Toshiba TEC Corporation have employed a novel monomer and a cationic polymerization system to improve the adhesiveness of photocurable inks. The newly developed inkjet color inks are printable on metal, glass, and plastic substrates, and are expected to be used in the manufacturing of printable electronics.

1 まえがき

インクジェット方式による印刷は、近年のオンデマンド化要求の高まりや、高速で信頼性の高い印刷が可能なインクジェットヘッドが利用可能になってきているのに伴い、市場が急速に拡大しつつある。特に、商品のパッケージ、ラベル、タグやワイドフォーマットのポスター、チケット類など商用印刷の市場において利用が拡大してきている。

しかし、インクジェット印刷は通常、吸収性媒体に対して行われるため、現状はシールなどに一度印刷してから貼付(ちょうふ)するなどの必要が生じている。そこで、非吸収性媒体に直接印刷でき、その後の光照射により瞬時に乾燥(光硬化)して定着できる、感光性インクジェットインクが注目されてきている。この方式は溶剤の大気放出もないため、環境に配慮した印刷でもある。

また、インクジェットによる印刷は、エレクトロニクス部品の製造においても注目されており、非接触で基材上に直接電子回路を印刷することが試みられ、曲げることができるディスプレイやセンサなどが研究されている^{(1),(2)}。インクジェット方式の印刷では、材料をむだにせず、大面積の印刷がオンデマンドで可能であることから、低コストな製造方式として期待されている。

東芝テック(株)は産業用途向けのインクジェットプリントヘッドを製造・販売しており、東芝と東芝テック(株)は共

同で、このヘッドに適合する高性能な感光性インクジェットインクを開発した。

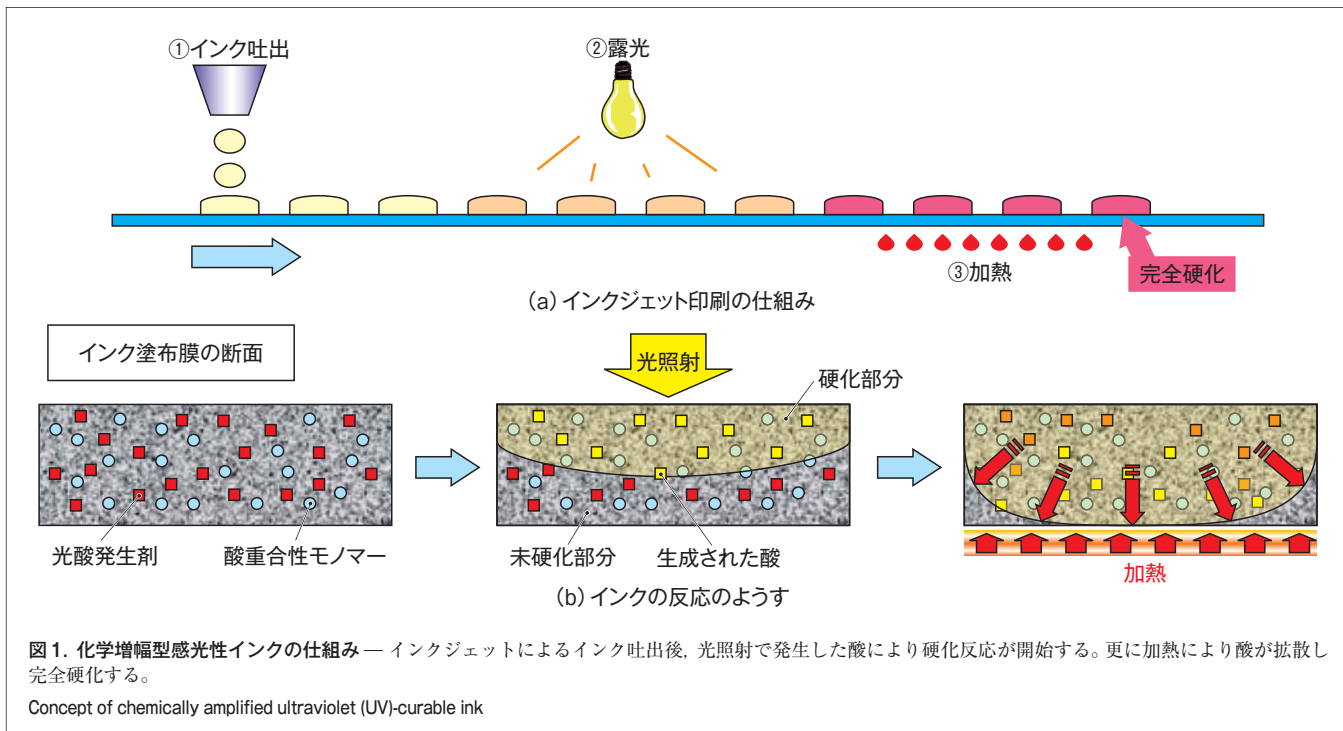
従来の感光性インクジェットインクは、光照射による重合反応で硬化している。しかし、インク中には光吸収性顔料が大量に存在するため、内部での到達光量は大幅に減少してしまう。このために、金属やガラスなどの多くの媒体に対して十分な密着性が得られていなかった。

そこで、重合開始剤として酸発生剤を用い、酸発生後はその酸を拡散させることにより、インク内部まで重合反応を効率よく起こすことができる、化学増幅型の感光性インクジェットインクを開発した。新規のビニルエーテルモノマーを用いて、到達硬度も高く、また、金属及びガラス媒体に対しても十分な密着性を持ったインクが得られたので、ここでは、その仕組みと特性、更に、応用の可能性について述べる。

2 化学増幅型感光性インクの仕組み

感光性インクは、紫外線(UV)により硬化させることからUVインクと呼ばれ、インクジェット吐出による印刷後、直ちに光を照射することにより、瞬時にインクを重合させることで硬化するインクである。

しかし、これまでのラジカル^(注1)反応による重合を用いた感光性インクでは十分な密着性が得られないことから、酸



による重合反応を採用し、化学増幅型の感光性インクを開発した⁽³⁾。

このインクジェットインクは、図1(a)に示すように、吐出された後に露光され、その後加熱される。このときのインクの反応を図1(b)に示す。インク中の主な成分は、顔料のほか、酸によって重合反応を起こす酸重合性モノマー、及び光照射によって酸を発生する光酸発生剤である。光照射により酸が発生し、その酸により重合性モノマーが重合反応を起こしてインクは硬化し、画像は定着する。この時点では塗膜はまだ完全に硬化していないが、更に加熱を行うことにより酸が拡散し、塗膜全体を完全に硬化させることができる。

酸は、ラジカルのように寿命が短くなく、また酸素による失活^(注2)もないため、微量の酸を発生させた後に加熱を行うことで拡散させ、一つの酸で複数の重合反応を引き起こすことが可能である。このような化学増幅機構を利用してインクを高感度化することにより、密着性の大幅な向上や顔料濃度の増加などが可能になった。

3 新規モノマー化合物

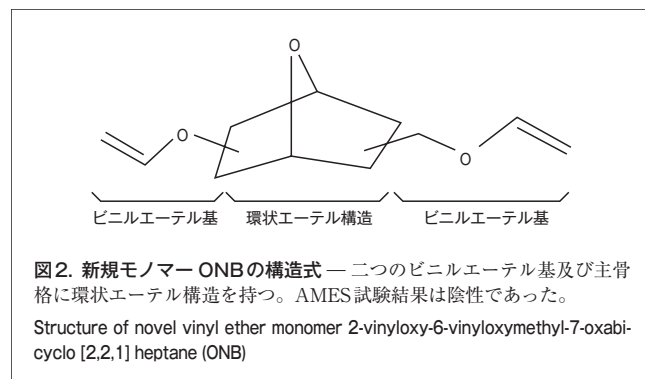
インクの高性能化のためには、酸重合性モノマーの高感度化が不可欠である。活性の高いモノマー化合物としては、

- (注1) 光照射などのエネルギーにより不対電子ができ、反応性の高い状態になった分子又はイオン。
- (注2) 活性化状態にある分子がそのエネルギーを失うことで、ここでは、ラジカルが酸素と反応してしまい、ラジカル状態でなくなってしまうこと。

エポキシ化合物がある。しかし、インクジェット吐出に適する粘度を持つ低分子のエポキシ化合物の多くは、遺伝子に対する変異原性試験(AMES試験)で陽性を示すため使用が望ましくない。そこで、安全性が高く活性の高いモノマー化合物として、ビニルエテルを主成分として検討した。

その結果、図2に示す新規の化学構造を持つビニルエテル化合物が良好な特性であった。この化合物2-vinyloxy-6-vinyloxymethyl-7-oxabicyclo [2,2,1] heptane (以下、ONBと記す)は、二つのビニルエテル基及び主骨格に環状エーテル構造を持つ。このONBについてAMES試験を行ったところ、結果は陰性であり、安全上のリスクは低いと考えられた。

ほかの酸重合性モノマーと性能を比較するため、エポキシ(1,2,8,9-diepoxy limonene : epoxide-A)の光照射直後及び加熱後の反応率を測定した。反応率は、KBr(臭化カリウム)基



板上に塗布した顔料を含まないインクを照射し、その後加熱することにより硬化させ、赤外吸収測定を行って算出した。

その結果、ONBは照射直後で96%と高い反応率を示した。一方、epoxide-Aは照射だけの反応率は37%であり、その後の加熱により、ようやく88%まで反応を進めることができた。このことから、ONBが非常に高い酸反応性を持つことがわかる。

4 ONBを主成分としたインクの性能

ONBを主成分としたインク試料を作製し、硬化性能の試験を行った。試験試料は、インク試料を基板上に約6μmの膜厚で塗布し、紫外線照射(積算光量188mJ/cm²)の後にホットプレート上で加熱して、硬化させたものを使用した。基板はステンレス(SUS)、銅、アルミニウム、及びOHP(OverHead Projector)シートを用いた。膜厚は、通常のインクジェット印刷を行った場合のインクの膜厚と同等とした。

硬化させたインク塗布膜の評価は、硬度及び密着性について、それぞれ鉛筆硬度試験⁽⁴⁾、クロスカットセロテープ剥離(はくり)試験⁽⁵⁾により行った。硬度は鉛筆硬度で表した。また、密着性については5段階の指標となっており、指標0が剥離なし(密着性良好)であり、指標5が容易に剥離することを示している。

各基板に対する硬度及び密着性の評価結果を表1に示す。SUS基板、銅基板、及びアルミニウム基板のいずれも鉛筆硬度は3H(この値はハードコートの硬度に匹敵する)となり十分に硬化し、クロスカット試験での剥離も見られず密着性良好であった。また加熱温度については、100℃以上で十分な硬度と密着性を得ることができた。

このように、ONBを主成分としたインクは金属媒体に対して良好な密着性を示したが、金属以外の非吸収性媒体に

表1. ONBインク硬化膜の硬度及び密着性
Hardness and adhesiveness of ONB cured films

基板	硬度*1	密着性*2
	UV+加熱	クロスカット
SUS	3H	0
銅	3H	0
アルミニウム	3H	0
OHPシート	H	0

*1:鉛筆硬度試験(JIS K5600-5-4)
*2:クロスカットセロテープ剥離試験(JIS K5600-5-6)

も良い密着性を示す。例えば表1に示すように、OHPシート(表面処理されたポリエチレンテレフタレート(PET))に対して密着性、硬度とも良好であった。

ONBを含有しないエポキシ(epoxide-A)が主成分のインクの場合には、硬化膜の鉛筆硬度はF~HB程度であったことから、ONBを使用することによって硬化膜の硬度は向上していると言える。

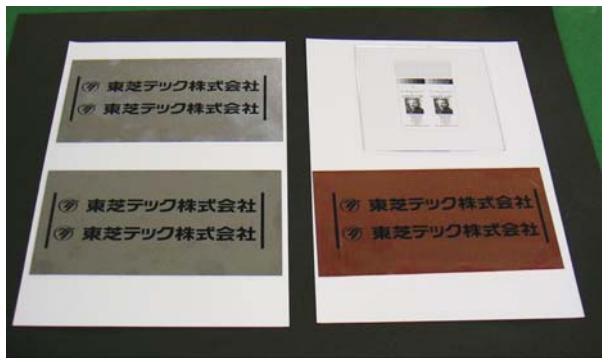
以上のように、化学増幅型反応の採用と新規モノマーであるONBの使用により、インク性能の大幅な向上ができた。

ONBを主成分としたカチオン硬化型UVインク(ONBインク)と、従来のラジカル重合によるUVインク(ラジカルインク)との比較を表2に示す。

インクの感度として、インク塗膜を硬化させるのに必要な

表2. ONBカチオン硬化型UVインクとラジカルUVインクとの性能比較
Differences between ONB cationic and radical UV-curable inks

項目	ONBカチオン硬化型UVインク	ラジカルUVインク
感度(UV積算光量) mJ/cm ²	190	400
光学濃度 (Optical Density)	2.0(黒)	1.3(黒)
密着性	金属, ガラス, 樹脂, セラミックス	PVC



(a) 金属基板(SUS, アルミニウム, 銅)及びガラス基板



(b) 樹脂フィルム(PET, PP, PVC)

図3. ONBインクのインクジェット印刷例 — SUS, アルミニウム, 銅などの金属基板やガラス, 樹脂フィルムなどに印刷できる。

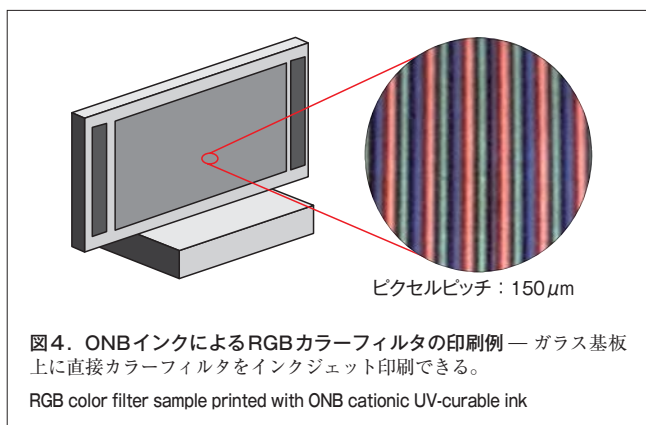
Samples printed with ONB cationic UV-curable ink

光照射エネルギーを比較したところ、ONBインクではラジカルインクに対して半減させることができた。この高感度化により、インクの光学濃度(optical density)も高いものが作製できるようになった。密着性についても大幅に改善された結果、金属や、ガラス、樹脂、セラミックスなどの多様な媒体に印刷できるようになった。また、顔料成分の分散最適化を行い、吐出エラーが抑制された安定性の良いインクを得ることができた。

ONBインクを使用したインクジェット印刷の例を図3に示す。図3(a)に示すように、SUS、銅、アルミニウムといった金属基板やガラス基板に良好な密着性で印刷することができた。また、図3(b)に示すようにPET、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)などの樹脂にも印刷可能であり、光学濃度の高いカラー画像を印刷することができた。

5 エレクトロニクス分野への応用の可能性

ONBによるインクジェットインクは高い光学濃度にする事が可能であることから、例えば、フラットパネルディスプレイ用のRGB(赤、緑、青)カラーフィルタの作製に適しているものと考えられる。実際にONBインクを使用してカラーフィルタを試作した例を図4に示す。ブラックストライプも印刷でき、パターン精度も高いことがわかる。現在、顔料以外の粒子を高濃度に分散できることがわかっており、金属ナノ粒子などの機能材料と組み合わせて、インクジェット印刷による電子部品製造への応用が期待される。



6 あとがき

化学増幅型の硬化システムの採用と新規ビニルエーテルモノマー ONBにより、高感度で光硬化でき、金属基板やガラス基板にも密着性よく印刷できるインクジェットプリンタ用カラーインクを開発した。

このインクを使用して塗装することでオンデマンド、カスタムメイドデザインによる少量多品種製品の高付加価値化や、非接触マーキングによる製品識別などができ、多くの製品に対して応用が可能である。

今後、カラーインクとしての高感度化を更に進めるとともに、顔料以外の機能性材料などと組み合わせることにより、エレクトロニクス分野への応用の拡大を目指していきたい。

文献

- (1) Yuan-Tsung C., et al. Inkjet revolution. IEEE Circuits & Devices Mag. 21, 5, 2005, p.8-11.
- (2) Noguchi, Y., et al. Organic-transistor-based flexible pressure sensors using ink-jet-printed electrodes and gate dielectric layers. Appl. Phys. Lett. 89, 25, 2006, p.253507/1-253507/3.
- (3) Ishibashi, M., et al. Nano-stabilized Photo-curable Inkjet Ink for Printing and Printable Electronics. J. Photopolymer Sci. & Tec. 19, 5, 2006, p.653-656.
- (4) JIS K 5600-5-4. 塗料一般試験方法—第5部:塗膜の機械的性質—第4節:引っかき硬度(鉛筆法). 日本規格協会. 1999. 7p.
- (5) JIS K 5600-5-6. 塗料一般試験方法—第5部:塗膜の機械的性質—第6節:付着性(クロスカット法). 日本規格協会. 1999. 9p.



石橋 充 ISHIBASHI Mitsuru

研究開発センター 先端機能材料ラボラトリー研究主務。インクジェットを利用した印刷用及び電子部品製造用インク材料の研究・開発に従事。日本化学会会員。Advanced Functional Materials Lab.



後河内 透 USHIROGOCHI Tohru

研究開発センター 先端機能材料ラボラトリー室長。ナノ材料の研究・開発に従事。日本化学会、高分子学会、応用物理学会会員。Advanced Functional Materials Lab.



田沼 千秋 TANUMA Chiaki, D.Eng.

東芝テック(株) 技術本部 コア技術開発センター上席主幹、工博。インクジェット技術の研究・開発に従事。電子情報通信学会会員。Toshiba TEC Corp.