

(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
2017年11月23日(23.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/199902 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/101 (2014.01) **H01L 21/312** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018164

(22) 国際出願日: 2017年5月15日(15.05.2017)

(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 2016-097761 2016年5月16日(16.05.2016) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下3丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高 武 正義 (KOTAKE Masayoshi);
〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 森田 進 (MORITA Susumu); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 岡本 朋子(OKAMOTO Tomoko); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 棚 井 澄 雄, 外 (TANAI Sumio et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE REVERSE OFFSET PRINTING INK

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク

(57) Abstract: This active energy ray-curable reverse offset printing ink contains a volatile solvent and an active energy ray-curable resin having active energy ray-polymerizable groups and is characterized in that the surface tension of the ink at 25 ° C is 15-27 mN/m. The content of extender pigment having a volume-average particle size of 1-150 nm is preferably in the 20-300 mass% range relative to 100 mass% of the total active energy ray-curable resin in the active energy ray-curable reverse offset printing ink.

(57) 要約: この活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インクは、揮発性溶剤と、活性エネルギー線重合性基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂と、を含有し、25℃におけるインクの表面張力が15～27mN/mであることを特徴とする。活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク中の全活性エネルギー線硬化性樹脂100質量%に対し、体積平均粒子径1～150nmの体質顔料を20～300質量%の範囲で含有することが好ましい。

WO 2017/199902 A1

明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク

技術分野

[0001] 本発明は、反転オフセット印刷に使用され、活性エネルギー線硬化性であり、絶縁膜を形成可能な、活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インクに関する。

背景技術

[0002] 各種電子デバイスに使用される微細な絶縁層の形成は、従来、レーザーによるアブレーションや、フォトレジストエッチングが用いられてきた。

近年、印刷による絶縁層の形成技術の検討がなされており、例えば、TFTに代表される印刷電子デバイスには、ナノAgインクを用いた印刷による導電パターン形成及び絶縁層の形成が要求される場合がある。

特許文献1には、有機薄膜トランジスタの絶縁膜用活性エネルギー線硬化性インキについて記載されている。特許文献2には、有機トランジスタの絶縁膜形成用インキ組成物について記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-3068号公報

特許文献2：国際公開第2009/150972号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 反転オフセット印刷は、フォトリソ法に匹敵する微細パターンを形成できる唯一の印刷法である。印刷TFTに代表される各種電子デバイスの導電パターンの印刷形成やタッチパネル等に適用されるメタルグリッドの印刷形成法として、反転オフセット印刷の導入が求められている。更に、反転オフセット印刷に使用されるインクが活性エネルギー線硬化性であれば、低温・

短時間で印刷された微細パターンの硬化が可能となる。このインクのエネルギー線硬化後の硬化膜が絶縁性を有していれば、硬化膜は絶縁層として利用できる。

しかしながら、従来、反転オフセット印刷に使用でき、エネルギー線硬化性であり、硬化後の硬化膜が絶縁性を有するインクが得られたという報告はない。

特許文献 1 には、絶縁膜用活性エネルギー線硬化性インキについて記載されているものの、これを反転オフセット印刷に適用可能とする具体的な記載はない。

特許文献 2 には、有機トランジスタの絶縁膜形成用インキ組成物について記載されているものの、当該インキ組成物は熱硬化性であり、活性エネルギー線硬化性ではない。熱硬化性のインキの加熱処理には、ある程度の処理時間が必要であり、実用化に向けて生産性および低コストプロセス構築の大きな制限となってしまう。またある程度の加熱が必要なことから、PET等の耐熱性に劣る基板への適用に制限がある。

[0005] すなわち、本発明の目的は、反転オフセット印刷に使用でき、活性エネルギー線硬化性であり、活性エネルギー線照射により硬化された硬化膜が絶縁性を有する、活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インクを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、上記課題を解決するための手段として、以下の構成を採用する。

(1) 揮発性溶剤と、活性エネルギー線重合性基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂と、を含有し、25℃におけるインクの表面張力が15～27 mN/mであることを特徴とする、活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク。

(2) 活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク中の全活性エネルギー線硬化性樹脂100質量%に対し、体積平均粒子径1～150 nmの

体質顔料を20～300質量%の範囲で含有する、前記(1)に記載の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク。

(3) 活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク中の全活性エネルギー線硬化性樹脂100質量%に対し、重量平均分子量(Mw)が6000～40000の活性エネルギー線硬化性樹脂を10～80質量%の範囲で含有する、前記(1)又は(2)に記載の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク。

(4) 活性エネルギー線照射により硬化された硬化膜の水接触角が95°より大きく、且つn-ヘキサデカンの接触角が50°より大きい前記(1)～(3)のいずれか一つに記載の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク。

(5) 活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク中の全活性エネルギー線硬化性樹脂100質量%に対し、エネルギー線重合性フッ素系界面活性剤を1～80質量%含有する前記(1)～(4)のいずれか一つに記載の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、反転オフセット印刷に使用でき、活性エネルギー線硬化性であり、活性エネルギー線照射により硬化された硬化膜が絶縁性を有する、エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インクを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]反転オフセット印刷法の手順の一例を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について説明する。

本発明の一実施形態として、揮発性溶剤と、活性エネルギー線重合性基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂と、を含有し、25℃におけるインクの表面張力が15～27mN/mであることを特徴とする、活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インクを提供する。エネルギー線硬化型反転オ

フセット印刷絶縁インクは、界面活性剤を含有することが好ましい。

[0010] <反転オフセット印刷>

図1は、反転オフセット印刷法の手順の一例を説明する模式図である。反転オフセット印刷は以下の工程を有する。

(工程1：インキング工程)

まず、ブランケット2に反転オフセット印刷用インクを塗布し、適度に乾燥させ、

ブランケット上にインク塗膜1を形成させる。ブランケットはロール状であってもよく、平板状であってもよいが、ここではロール状のものを示している。

(工程2：オフ工程／パターニング工程)

次いで、凹凸パターンを有する抜き版（凸版）3をインク塗膜1に押し付け、抜き版の凸部分と接したインク塗膜をブランケットから除去し、ブランケット2上のインク塗膜1にパターンを形成する。抜き版はロール状であってもよく、平板状であってもよいが、ここでは平板状のものを示している。

(工程3：セット工程)

その後、ブランケット2上でパターン形成されたインク塗膜1を基板4へと転写する。

[0011] ここで、ブランケット2の材質は、適度の溶剤吸収性を有し、且つインクのパターン形成・転写性に優れたシリコーンゴム（PDMS）が好適に使用できる。抜き版3の材質としては、例えば、ガラス、金属、樹脂が挙げられる。

[0012] 基板4の材質に制限は無く、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリイミドフィルム等の各種プラスチックフィルムやフェノール基板、紙エポキシ基板、ガラスエポキシ基板、アルミナ基板等の各種プリント配線用基板、ステンレス等からなる各種金属フォイル、各種プラスチック基板、各種紙類および一般青板ガラス、石英、サファイア等の各種ガラス類やシリコーン基板等、目的に応じて適用できる。

[0013] 反転オフセット印刷法は、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等の他の印刷

法と異なり、パターン形成と印刷工程をインクの流動性の無い状態で行うことから、インクのダレが無く、画線品質に優れた微細パターンを形成できる。反転オフセット印刷法に適用可能なインクは、前記プロセスに適することが要求される。インキング工程においては、例えば、撥液性の高いシリコーンゴム上にハジキや印刷厚ムラ無く均一なインク薄膜を形成できることが要求される。またパターンニング工程では、例えば、接触する抜き版の凸部のみのパターンがブランケット上の薄膜から除去され、必要なパターンがブランケット上に残存することが要求される。さらにセット工程においては、例えば、ブランケット上のパターンが残存することなく完全に基材上に転写されることが要求される。

本発明者らは、絶縁性の硬化膜を形成する、特定のエネルギー線硬化性樹脂組成を用いることにより、これら要求を満たす反転オフセット印刷インクを形成できることを発見し、本発明に至った。

[0014] 《活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク》

以下、本発明の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インクのことを、「反転オフセット印刷用インク」又は「インク」という場合がある。また、反転オフセット印刷用インクが活性エネルギー線照射により硬化された硬化膜のことを、「反転オフセット印刷用インクの硬化膜」又は「硬化膜」という場合がある。

[0015] 反転オフセット印刷は、通常上記のような工程を有するため、反転オフセット印刷用インクは、各工程を実施可能なよう下記のインク特性を備えることが好ましい。

工程1において、反転オフセット印刷用インクは、撥液性の高いシリコーンゴムのブランケット上でハジキや印刷厚ムラ無く均一なインク塗膜を形成されるよう、ブランケットに対する優れた「濡れ性」を有することが好ましい。

工程2では、反転オフセット印刷用インクのインク塗膜は、接触する抜き版の凸部のみの正確にパターンが除去されるよう、優れた「切れ性」と、抜

き版への優れた「転写性」が発揮されることが好ましい。切れ性は、微細なパターンを形成できるかどうかの「パターン形成性」に影響する。

工程3では、ブランケット上でパターン形成されたインク塗膜がブランケット上にインクの転写残り無く基板へと転写されるよう、反転オフセット印刷用インクのインク塗膜は、基板への優れた「転写性」を有することが好ましい。

[0016] <インク組成>

実施形態の反転オフセット印刷用インクは、一成分として、揮発性溶剤と、活性エネルギー線硬化性樹脂とを含有する。また、本実施形態の反転オフセット印刷用インクは、最適な表面張力実現のため界面活性剤等の表面エネルギー調整剤としての特性を有する物質を含むことが好ましい。

[0017] (溶剤)

実施形態の反転オフセット印刷用インクが含有する溶剤としては、有機溶剤であってよく、活性エネルギー線硬化性樹脂を溶解するものであれば任意の溶剤系を使用することが出来る。例えば、各種脂肪族炭化水素系溶剤系、各種芳香族炭化水素系溶剤系、エステル系溶剤系、ケトン系溶剤系、各種アルキレングリコール系溶剤、各種エーテル系溶剤、各種アミド系溶剤等の一種類または二種類以上含んでよい。

[0018] インクに適度の溶剤を含有することにより、ブランケットへの各種インク塗工方法に適したインク特性を実現できる。ブランケットへのインク塗工方法として、キャピラリーコート方法、スリットダイコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、インクジェット方法等好適に適用できる。例えば、スリットダイコート法やキャピラリーコート法を適用する場合、インク粘度は $1 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $1.5 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がより好ましく、 $3 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がさらに好ましい。

[0019] 実施形態の反転オフセット印刷用インクは、ブランケット上に形成され、溶剤が適度に散逸した半乾燥状態の塗膜の貯蔵弾性率が $1 \times 10^3 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^7 \text{ Pa}$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa}$ であること

がより好ましく、 $1 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ であることがさらに好ましい。また、実施形態の反転オフセット印刷用インクは、ブランケット上に形成され、溶剤が適度に散逸した半乾燥状態の塗膜の複素粘性率は $1 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $5 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましく、 $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることがさらに好ましい。

インクは、ブランケット上に塗布されたときに溶剤の散逸が生じている。したがって、本明細書中において、「半乾燥状態」とは、反転オフセット印刷において、ブランケット上に形成された塗膜の状態といえる。

なお、この半乾燥膜の粘弾性値は、前記反転オフセット印刷の工程2におけるインク塗膜中の残存溶剤量を再現し、Malvern社製回転型レオメーター Geminiを用い、コーンプレートCP1/20mm（中心ギャップ $30 \mu\text{m}$ ）を使用し、温度 25°C で、歪1%で測定周波数1Hzの測定での測定値である。

[0020] 実施形態の反転オフセット印刷用インクが含有する揮発性溶剤としては、有機溶剤であってよく、活性エネルギー線硬化性樹脂を溶解するものであれば任意の溶剤を使用することが出来るが、実施形態のインクは揮発性溶剤を含有することを特徴とする。本明細書中において「揮発性溶剤」とは、大気圧下で測定された沸点が $60^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ である溶剤をいう。大気圧とは、 1013.25 hPa をいう。揮発性溶剤は揮発性有機溶剤であってもよい。揮発性溶剤を含有することにより、反転オフセット印刷に要求されるインク特性を工業生産水準で発現することができる。

[0021] 揮発性溶剤をインクの一成分とすることにより、ブランケット上に形成されたインク塗膜からの溶剤の散逸が速やかに進み、塗工後数十秒～数分の乾燥時間でインク塗膜を半乾燥状態にすることができ、塗膜に適度のタック性、凝集性を発現させ、工程2および工程3においてパターン形成性、転写性を発現させることができる。

[0022] 好適に使用できる揮発性有機溶剤としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、イソヘキサン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、などの脂肪族炭化水素系揮発性有機溶剤、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン、ジエチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系揮発性溶剤、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸*n*-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどのエステル系揮発性溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、シクロヘキサノール、 α -テルピネオールなどのアルコール系揮発性溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-オクタノンなどのケトン系揮発性溶剤、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテートなどのアルキレングリコール系揮発性溶剤、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ブチルビニルエーテル、アニソール、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系揮発性溶剤、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルアセタミド、などのアミド系揮発性溶媒などがあるが、特に限定するものではない。また、これらは単独または二種類以上を併用してもよい。

[0023] 実施形態の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク中の溶剂量は、全インク100質量%中、30質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。実施形態の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク中の溶剂量は、全インク100質量%中、30～98質量%が好ましく、70～95質量%がより好ましく

、80～90質量%がさらに好ましい。また実施形態の揮発性溶剤の全溶剤中の割合はインク塗工方法、環境に応じて適宜調製することができ、全溶剤100質量%中に60～100質量%含有されていてよい。

[0024] 上記の範囲で溶剤が含有されたインクのインク塗膜は、ブランケット上で切れ性、パターンニング性および転写性に優れた塗膜を形成し、上記工程2において、ブランケット上のインク塗膜からより正確にパターンを除去可能である。

[0025] 実施形態のエネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インクは、インクの表面張力が15～27 mN/mの範囲内であり、好ましくは、16～24 mN/m、さらに好ましくは17～22 mN/mである。インクの表面張力は、実施例に記載の方法により求めることができる。

インクの表面張力がかかる範囲であることにより、前記工程1（インキング工程）において撥液性のブランケット表面に均一なインク塗膜を形成できる。インクの表面張力は使用する溶剤種の選択や界面活性剤の添加により調整してよい。界面活性剤としてシリコン系界面活性剤及び／またはフッ素系界面活性剤等の各種表面エネルギー調整剤が好適に適用できる。特にフッ素系界面活性剤は、インクの表面張力調整力が大きく、少量の添加で期待の効果をを得ることができる。さらにこれらフッ素系界面活性剤は前記工程2および3においてもインク塗膜のパターン形成性、転写性を向上させることができるとともに、インク硬化膜の撥液性や、表面平滑といった膜質も向上させることができより好ましい。

中でもノニオン系のフッ素系界面活性剤が、絶縁膜として種々の電子デバイスへの適用において、イオンによる悪影響の懸念が無く好ましく適用できる。

[0026] 前記フッ素系界面活性剤としては、具体的には、例えば、メガファックF-444、メガファックF-251、メガファックF554、メガファックF-555、メガファックF-558、メガファックF-559、メガファックF-560、メガファックF-561、メガファックF-562、メガ

ファックF-563、メガファックF-568、メガファックF-569、メガファックF-570（以上いずれもDIC株式会社製）や、PF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520、PF-652-NF（以上いずれも北村化学産業製）や、サーフロンS-611、サーフロンS-651（以上いずれも）AGCセイケミカル製等が好適に使用できる。

これらフッ素系界面活性剤の中でも、オリゴマータイプのものが、インクの表面エネルギー調整機能に加えインクのパターンニング性や転写性向上にも効果を発現することから好ましく適用できる。

上記の界面活性剤は、反転オフセット印刷用インク100質量%当たり0.001～4質量%配合されていてもよく、0.01～2質量%配合されていてもよく、0.1～1質量%配合されていてもよい。

[0027] （活性エネルギー線硬化性樹脂）

本明細書中において、活性エネルギー線硬化性樹脂とは、分子内に活性エネルギー線重合性基（官能基）を有するポリマー、モノマー、オリゴマーであってよい。活性エネルギー線硬化性樹脂は、分子内に活性エネルギー線重合性基を有する活性エネルギー線硬化性モノマーに由来する構成単位を含んでいてよい。活性エネルギー線硬化性モノマーは1種又は2種以上を用いることができる。

[0028] 活性エネルギー線官能基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、オキセタン基、エポキシ基、チオール基、マレイミド基のほかメチレン、エチレン等の各種アルキレン基、イソシアナート基、水酸基、アルコキシシリル基等が挙げられる。

[0029] 官能基としてUV架橋性の2官能以上の（メタ）アクリロイル基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂として、例えば各種アクリルモノマー、各種ウレタンアクリレート、各種ポリエステルアクリレート、各種ポリブタジエンアクリレート、各種シリコンアクリレー、各種アミノ樹脂アクリレート、有機無機の複合構造を有する（メタ）アクリロイル基置換各種シルセスキオキサン化合物およびこれら基本骨格を重合したオリゴマーやポリマーが適用でき

る。2官能以上のアクリルモノマーとして、例えば、エチレングルコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングルコールジ（メタ）アクリレート、テトラメチレンエーテルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンまたはそのアルキレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート等の環状構造を有さない重合性二重結合を3個含有する（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールまたはそのアルキレンオキシド付加物のテトラ（メタ）アクリレート等の環状構造を有さない重合性二重結合を4個含有する（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールまたはそのアルキレンオキシド付加物のヘキサ（メタ）アクリレート等の環状構造を有さない重合性二重結合を6個含有する（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）、トリアリルイソシアヌレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート等の各種イソシアヌル酸のアクリル酸エステル、イソホロンジイソシアネートとヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの付加物の様な環状構造を有する重合性二重結合を2個以上含有する（メタ）アクリレート等の分子中に2個以上の重合性二重結合を有する多官能（メタ）アクリレート等が適用できる。

[0030] また、必要に応じてヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシアクリレート類、イソブチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート類、イソボルニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、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、(3-エチルオキセタン-3-イル)メチルアクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート、シクロペンチニルアクリレート等の脂環・芳香族・エーテル系各種アクリレート、アマダンチルアクリレート類等の単官能アクリレートも適宜適用できる。

[0031] 官能基としてチオール基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂として例え

ば、トリメチロールエタントリス（３－メルカプトブチレート）トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、１，４ビス（３－メルカプトブチルオキシ）ブタン等が好適に使用できる。

[0032] 官能基としてマレイミド基を有するエネルギー線硬化性樹脂としては、例えば、４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、ポリフェニルメタンマレイミド、ｍ－フェニレンビスマレイミド、ビスフェノールＡジフェニルエーテルビスマレイミド、４－メチルー１，３－フェニレンビスマレイミド、１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサン、３，３’－ジメチルー５，５’－ジエチルー４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、マレイミドアクリレート等を用いることが出来る。

[0033] 光カチオン系のエネルギー線硬化性樹脂としては、例えば３，４－エポキシシクロヘキシルメチルー３’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート及びこのε-カプロラクトン変成物、ビス－（３，４エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ジエポキシリモネン等の脂環式エポキシ樹脂が好適に適用できる。また、これら樹脂と併用又は単独で、１，４－ビス〔（３－エチルー３－オキタセル）メトキシメチル〕ベンゼン、３－エチルー３－〔（３－エチルオキセタン－３－イル）メトキシ〕メチル〕オキセタン等のオキセタン化合物や、ジアリルフタレート、ジビニルエチレンウレア、アジピン酸ジビニル等のビニル化合物や、エチレングリコール、トリメチロールプロパン、各種ポリエーテルポリオール、各種ポリエステルポリオール、各種カプロラクトンポリオール、オキセタニル基を分子中に導入した各種シルセスキオキサン化合物が適用できる。

[0034] また、一分子内に、エポキシ基、オキセタン基、ビニル基等のカチオン反応性の単一官能基を有する化合物だけでなく、同一分子内に複数種類の官能基を有する化合物が適用可能である。例えば、同一分子内にビニルエーテル基とエポキシ基を含有する化合物やプロペニルエーテル基とエポキシ基を有する反応性化合物等が適用できる。

[0035] また、必要に応じて（メタ）アクロイル基を有するラジカル架橋硬化機構を有する反応性成分とオキセタン基、エポキシ基等のカチオン架橋硬化機構のハイブリット化を行っても良い。ハイブリット化は、例えばエポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニル化合物等を反応性化合物として含有するカチオン硬化型組成物にアクロイル基含有化合物等のラジカル硬化型成分及び必要に応じてラジカル硬化開始剤を混合することにより得られる。アクロイル基含有化合物として例えば、（メタ）アクリル酸（ビニロキシ）エーテル等の同一分子中にカチオン重合性のビニルエーテルとラジカル重合性のアクロイル基を有する化合物等が好適に挙げられる。

[0036] 活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク 100 質量%中に、活性エネルギー線硬化性樹脂は 2～70 質量%含有されていてもよく、5～50 質量%含有されていてもよく、10～30 質量%含有されていてもよく、12～20 質量%含有されていてもよい。

上記の範囲で活性エネルギー線硬化性樹脂の含有量は、必要とされる硬化膜厚、強度、絶縁性、等により適宜選択でき、上記の範囲で活性エネルギー線硬化性樹脂が含有されたインクのインク塗膜は、切れ性、転写性に優れたものとなり、画線品質に優れた印刷パターンを形成できる。

[0037] 実施形態の反転オフセット印刷用インクは、活性エネルギー線が照射されると硬化する性質を有する。ここで活性エネルギーとしては、紫外線、可視光線その他、電子線、X線等の高活性エネルギー線を用いることもできる。紫外線、可視光線を用いて光硬化させる場合、反転オフセット印刷用インクは必要に応じ重合系の官能基に適した光重合開始剤を含有していてもよい。

[0038] 光重合開始剤としては、公知のものを使用すればよく、例えば、アセトフェノン類、ベンジルケタール類、ベンゾフェノン類からなる群から選ばれる一種以上を好ましく用いることができる。前記アセトフェノン類としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル

ー（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトン等が挙げられる。前記ベンジルケタール類としては、例えば、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。前記ベンゾフェノン類としては、例えば、ベンゾフェノン、*o*－ベンゾイル安息香酸メチル等が挙げられる。前記ベンゾイン類等としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等が挙げられる。光重合開始剤は単独で使用しても良いし、２種以上を併用してもよい。

[0039] また、活性エネルギー線硬化性モノマーが、ビニルエーテル基やエポキシ基などの光カチオン重合性基を有する場合は、光カチオン開始剤を併用することができる。光カチオン開始剤としては、ルイス酸のジアゾニウム塩、ルイス酸のヨードニウム塩、ルイス酸のスルホニウム塩等が挙げられ、これらはカチオン部分がそれぞれ芳香族ジアゾニウム、芳香族ヨードニウム、芳香族スルホニウムであり、アニオン部分が BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $[\text{BY}_4]^-$ （ただし、 Y は少なくとも２つ以上のフッ素原子又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基）等により構成されたオニウム塩であるが好ましくは、安定性の観点よりリン系化合物であるカチオン重合開始剤である。具体的には四フッ化ホウ素のフェニルジアゾニウム塩、六フッ化リンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化アンチモンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化ヒ素のトリ－４－メチルフェニルスルホニウム塩、四フッ化アンチモンのトリ－４－メチルフェニルスルホニウム塩、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素のジフェニルヨードニウム塩、アセチルアセトンアルミニウム塩とオルトニトロベンジルシリルエーテル混合体、フェニルチオピリジウム塩、六フッ化リンアレン－鉄錯体等を挙げることができる。

[0040] 市販の光重合開始剤としては、イルガキュア 651、イルガキュア 184、イルガキュア 819、イルガキュア 907、イルガキュア 1870、イルガキュア 500、イルガキュア 369、イルガキュア 1173、イルガキュア 2959、イルガキュア 4265、イルガキュア 4263、ダロキュア T

P O、イルガキュアO X E O 1 等（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）が挙げられる。また、イルガキュア2 5 0（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）、C P I 1 0 0 P、C P I 1 0 1 A、C P I - 2 0 0 K、C P I 2 1 0 S（サンアプロ株式会社製）、アデカオプトマーS P 3 0 0、S P 1 5 0（株式会社A D E K A 製）等のカチオン系光重合開始剤も使用することができる。

[0041] 前記光重合開始剤の配合量は、活性エネルギー線硬化性樹脂1 0 0 質量％に対して、0. 1 ～1 5 質量％含有されていることが好ましく、1 ～1 0 質量％含有されていることがより好ましく、2 ～5 質量％含有されていることがさらに好ましい。

[0042] 実施形態の反転オフセット印刷用インクは、溶剤及び活性エネルギー線重合性基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂の他に、必要に応じて、体質顔料を含有していてもよい。

[0043] 体質顔料は、公知慣用のカラー顔料単体、微粒子粉末単体であってもよく、一種または二種以上が用いられる。体質顔料は、無機微粒子粉末であってもよい。これらカラー顔料単体や微粒子粉末単体は、予め分散剤、有機溶剤に分散させた顔料分散体の状態で使用されてもよい。微粒子粉末としては、例えば、酸化チタン微粒子、ジルコニア微粒子、アルミナ微粒子、シリカ微粒子、カーボン粒子、中空シリカ微粒子、タンタルオキサイド微粒子等が挙げられる。

[0044] 具体的には、E X C E D I C B L U E 0 5 6 5、E X C E D I C R E D 0 7 5 9、E X C E D I C Y E L L O W 0 5 9 9、E X C E D I C G R E E N 0 3 5 8、E X C E D I C Y E L L O W 0 6 4 8（商品名 D I C 製）、アエロジルシリーズ（商品名 エボニック社製）、サイリシア、サイロホービック、サイロピュート、サイロページ、サイロピュア、サイロスフェア、サイロマスク、シルウェル、フジバルーン（商品名 富士シリシア社製）、P M A - S T、I P A - S T、P G M - A c - 2 1 4 0 Z（商品名 日産化学）、N A N O B I C 3 6 0 0 シリーズ、N A N O B I C 3 8 0 0 シリーズ（商

品名ビッケミー社製)、12S、13M、13MC(商品名 三菱マテリアル電子化成)などがあるが、特に限定するものではない。また、これらは単独または二種以上を併用しても良い。

[0045] これら体質顔料は、実施形態のインクの工業用途に合わせて最適なものを選択できる。

例えば実施形態のインクを各種電子デバイスに用絶縁膜用途として適用する場合、絶縁性に優れたシリカ粒子、アルミナ粒子、ジルコニア粒子等を好適に適用することが出来る。

また遮光膜用途として使用する場合にはチタンブラックやカーボンブラック微粒子を適用することができる。

また、電子素子として例えば有機トランジスタのゲート絶縁膜に実施形態の反転オフセット印刷用インクを適用する場合、絶縁膜に高い薄膜絶縁性、優れた誘電特性に加え硬化膜の表面平滑性が求められる。これら絶縁膜用途において、インクに添加される体質顔料の体積平均粒径は1~150nmであることが好ましく、1~50nmであることがより好ましく、2~30nmであることがさらに好ましい。これら用途には、微粒子シリカ分散やアルミナ分散体であるPGM-Ac-2140Z、PMA-ST、IPA-ST(商品名 日産化学)、NANOBI C3600シリーズ商品名 ビッケミー社製)が好適に適用できる。体積平均粒径はメディアン径d50相当を表すものとする。体質顔料の体積平均粒径は例えば動的光散乱法により容易に測定できる。

[0046] 活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク中の全活性エネルギー線硬化性樹脂100質量%に対し、体積平均粒子径1~150nmの体質顔料は、20~300質量%の範囲で含有されることが好ましく、50~200質量%の範囲で含有されることがより好ましい。

含有量が20質量%以下ではこれら効果が有効に得られず、また300質量%より多いと、インク硬化膜の脆弱性が大きくなり工業的な適用分野が限定されるおそれがある。

実施形態の反転オフセット印刷用インクに、かかる特定の体質顔料が含有されることにより、先に述べた硬化膜の工業適用用途を広げることができることと併せ、インクの印刷特性を向上させることができる。前記体質顔料がインクに添加されることにより、反転オフセット印刷工程2において抜き版によるパターン形成性を向上させることができる。特に厚膜パターン形成性に優れたものとできる。インクに含有される体質顔料の種類、粒子径は、インク硬化膜の適用用途に応じて選択できる。例えば、膜厚数 μ で線幅5 μ mの微細パターン形成で且つ硬化膜表面平滑性が要求される用途には、粒子径2～30nm程度のシリカゾルが好適に適用できる。

[0047] 実施形態の反転オフセット印刷用インクは、該インク中の全活性エネルギー線硬化性樹脂100質量%に対し、重量平均分子量(Mw)が6000～40000の活性エネルギー線硬化性樹脂を10～80質量%の範囲で含有することが好ましく、20～75質量%の範囲で含有することがより好ましく、25～65質量%の範囲で含有することがさらに好ましく、30～65質量%の範囲で含有することが特に好ましい。

[0048] 上記重量平均分子量(Mw)が6000～40000の活性エネルギー線硬化性樹脂は、重量平均分子量(Mw)が6200～35000であってもよく、6500～30000であってもよい。

[0049] 実施形態のインクはまた、全エネルギー線硬化性樹脂量に対しMwが6000未満の活性エネルギー線硬化性樹脂を、インク中の全活性エネルギー線硬化性樹脂100質量%に対し、90質量%未満で含有することが好ましい。且つMwが40000を超えるエネルギー線硬化性樹脂を、20質量%未満で含有することが好ましい。

[0050] 反転オフセット印刷法は、ブランケット上に塗工された均一なインク塗膜からの溶剤の経時的な散逸により発現する半乾燥インクの過渡的な粘弾性変化を利用し、微細パターン形成、転写を実現する印刷技術である。反転オフセット印刷技術を実用に耐える印刷技術とするためにはパターン形成、転写可能なインク半乾燥状態をプロセスに最適な時間(プロセスウィンドウ)で

保持することが要求される。

[0051] 本発明者らは、鋭意検討の結果、 M_w 6000～40000のエネルギー線硬化性樹脂を特定量インク中に含有することにより、より広い印刷プロセスウィンドウを有する印刷特性に優れたインク組成設計を容易に出来ることを発見した。また、かかる構成により反転オフセット印刷インク設計に、多種多様のエネルギー線硬化性樹脂を適用することができるようになり、これにより多種の産業用途への適用を実現できる。例えば、高い電気絶縁性が要求されるパワー半導体やLED照明やインバータ装置等の各種電子デバイスに用いられる絶縁膜やTFEのゲート絶縁膜等の各種絶縁膜用途への適用が可能となる。

また、高い光学特性要求されるマイクロレンズ用材料として、また、各種レジストインクの設計も可能となる。これら反転オフセット印刷用レジストインキは精密パターンメッキ技術におけるフォトリソグラフィーによりレジストパターン形成をより簡便なプロセスである印刷形成法に代替することを可能とする。

[0052] 実施形態のインクは、 M_w が6000未満のエネルギー線硬化性樹脂を全エネルギー線硬化性樹脂100質量%に対し、90質量%未満で含有することが好ましく、80質量%以下で含有することがより好ましい。 M_w 6000未満のエネルギー線硬化性樹脂の割合が90質量%を越えると、反転オフセット印刷工程において、半乾燥状態となったインクの流動性が高すぎ、前記工程2において抜き版によるパターン形成時にインクの泣き別れが多発しブランケット上に微細なパターンの形成が難しくなる。また、エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インクは、 M_w 40000を超えるエネルギー線硬化性樹脂が、全エネルギー線硬化性樹脂100質量%に対し、20質量%未満で含有することが好ましく、10質量%未満で含有することがより好ましい。 M_w 40000を超えるエネルギー線硬化性樹脂の割合が多すぎると、半乾燥状態のインク塗膜の造膜性が高すぎ、前記工程2において抜き版によりインクパターンを切り取ることが困難となる。

[0053] 上記インク組成により、前記工程2においてブランケット上に形成された均一なインク半乾燥均一塗膜に、抜き版の凸パターンを軽く押し当てることにより、安定して不要なパターンをブランケット表面よりインクの残存無く除去することが出来る。さらに前記工程3において、ブランケット上に形成されたインクパターンを基材に、インク残り無く安定して転写することができる。これは、実施形態の特定のエネルギー線硬化性樹脂組成要件を満たすインク組成により、ブランケット上に塗布され半乾燥状態となったインクの凝集力、インクと抜き版の密着力、ブランケット密着力及びインクと基材の密着力が、インクパターン形成、転写に適した状態を安定して容易に形成できることによると推定される。

[0054] 本明細書中において、重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用いて測定された、ポリスチレン換算値のことをいう。

[0055] 前記 M_w 6000～40000のエネルギー線硬化型のポリマーおよびオリゴマー型のアクリレートとして、各種エポキシ系アクリレート、各種ウレタン系アクリレート、各種アクリル樹脂アクリレート、イソシアヌレートプレポリマー等が好適に適用できる。これら反応性樹脂として、例えば、ユニディックEPS-832、ユニディックV-6850、ユニディックV6840、GD15（以上全てDIC（株）製）、タイクプレポリマー（以上日本化成（株）製）、テスラック2300、テスラック2310、ヒタロイド7851、ヒタロイド7663（以上日立化成（株）製）、8KX-012C、8KX-058、8KX-077（以上大成ファインケミカル（株）製）、BAC-45（大阪有機化学工業（株）製）等が適用できる。

[0056] 実施形態の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インクの硬化膜は、硬化膜表面の水接触角が 95° より大きく且つn-ヘキサデカンの接触角が 50° より大きいことが好ましく、水の接触角が 100° より大きく且つn-ヘキサデカンの接触角が 55° より大きいことがさらに好ましく、水の接触角が 105° より大きく且つn-ヘキサデカンの接触角が 60° より

大きいことがより好ましい。

硬化膜表面の水接触角が 95° より大きく 150° より小さく、且つn-ヘキサデカンの接触角が 50° より大きく 100° より小さいことが好ましく、水の接触角が 100° より大きく 150° より小さく、且つn-ヘキサデカンの接触角が 55° より大きく 100° より小さいことがさらに好ましく、水の接触角が 105° より大きく 150° より小さく、且つn-ヘキサデカンの接触角が 60° より大きく 100° より小さいことがより好ましい。

反転オフセット印刷用インクの硬化膜表面の接触角は、実施例に記載の方法により求めることができる。

[0057] 本発明の実施形態のインクを用いれば、反転オフセット印刷法によりフォトリソグラフィーに匹敵する微細で高品質の表面撥液性有する絶縁膜パターンを形成できる。本技術を各種電子デバイスの製造に適用すれば、従来のフォトリソグラフィー技術を用いたレジストパターンを用いたフォトエッチング法やパターンメッキ法で形成されていた微細導電パターン形成プロセスを一新し、低価格で且つ新しい価値を有する電子デバイスを創造することが出来る。例えば、半導体チップ実装技術における微細バンプ形成や、システムインパッケージ技術における各種インターポーザーやF O - W L T (F a n - O u t W a f e r L e v e l P a c k a g e) 等の微細導電パターン形成技術として適用されているパターンメッキ法におけるフォトリソグラフィーによるレジストパターン形成を、より簡便で安価なプロセスである印刷法に置き換えることが出来る。また、現在、インクジェット法によるカラーフィルターやエレクトロルミネッセンスのRGB材料のパターン形成に求められる微細な撥液バンクパターンの印刷形成も可能となる。さらに、簡便で安価な微細導電パターン形成プロセス技術として、本発明の実施形態の撥液性インクを用い基板上に反転オフセット印刷法で微細な凹パターンを有する親撥パターンを形成し、親液性となる凹パターン凹部への導電インクの埋め込みまたは導電メッキにより容易に微細導電パターンを形成することができる。こ

れにより例えば、帯電防止やタッチパネルに適用できる透明メタルメッシュの形成や印刷TFTのゲート電極やソース・ドレイン電極等の各種微細導電配線を形成することができる。

[0058] インク硬化膜への撥液付与は、インク中へのシリコン化合物やフッ素化合物といった撥液成分の添加によって成される。中でもインク中のエネルギー線硬化性樹脂と反応する官能基を有する各種フッ素系樹脂の添加よりインク硬化と同時に撥液性表面が形成されることが好ましい。フッ素系樹脂は膜の表面自由エネルギーを最小化させようとする作用が働きフッ素系樹脂成分が膜表面に偏析する特徴を有する。

[0059] これら官能基を有するフッ素系樹脂として単官能および2官能以上の（メタ）アクリル基を有するフッ素系樹脂が好適に適用できる。例えば、トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタアクリレート、2-（パーフルオロブチル）エチルアクリレート、2-（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート、2-（パーフルオロブチル）エチルメタアクリレート等の各種単官能アクリレートや、各種ポリ（パーフルオロアルキレエーテル）ジアクリレート、OX-SQ-F、MAC-SQ-F、AC-SQ-F等のアルキル基の一部がパーフルオロ基で置換された多官能光重合性シルセスキオキサン類（東亜合成（株）製）や、PF-3320（北村化学産業（株）製）、UT-UCH23（AGCセイケミカル（株）製）やフッ素系反応性のオリゴマー系の界面活性剤であるメガファックRS-75、メガファックRS72-K、メガファックRS-76-E、メガファックRS-76-NS（以上DIC（株）製）等のUV光重合型フッ素系表面改質剤が適用できる。

[0060] 特に、活性エネルギー線重合性のフッ素系界面活性剤は、溶剤溶解性に優れることから、インク設計の自由度が大きく、またインク中のエネルギー線硬化性樹脂と反応硬化し、膜表面に固定化された撥液層を形成するため、耐溶剤性や耐熱、耐摩耗性に優れた撥液層を有する絶縁膜を形成できることか

ら好適に使用できる。特に M_w 6000～10000程度のオリゴマー性の活性エネルギー線重合性のフッ素系界面活性剤は、インクのパターン形成性や転写性向上に効果を有しており、さらに好適に適用できる。これらオリゴマー性の活性エネルギー線重合性フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックRS-75、メガファックRS-7-K、メガファックRS-76-E、メガファックRS-76-NS、メガファックRS-90（いずれもDIC（株）製）等をあげることができる。

[0061] 活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク中の全活性エネルギー線硬化性樹脂100質量%に対し、エネルギー線重合性フッ素系界面活性剤が1～80質量%含有されてもよく、20～70質量%含有されてもよく、30～60質量%含有されてもよく、40～55質量%含有されてもよい。

上記の範囲でエネルギー線重合性フッ素系界面活性剤が含有されることで、硬化膜の撥液性をより優れたものとできる。

[0062] なお、本発明の実施形態としては、界面活性剤として市販されるものであったとしても、活性エネルギー線硬化性を有するフッ素系界面活性剤は、本明細書においては、活性エネルギー線硬化性樹脂（エネルギー線硬化性樹脂と反応する官能基を有するフッ素系樹脂）として扱われるものとする。

[0063] 実施形態の反転オフセット印刷用インクを用い、反転オフセット印刷により得られたパターンニング膜のライン幅は、20 μ m以下を達成可能であってもよく、10 μ m以下を達成可能であってもよく、5 μ m以下を達成可能であってもよい。また硬化膜の膜厚は0.1 μ mから5 μ m程度で形成することができる。

[0064] 実施形態の反転オフセット印刷用インクは、反転オフセット印刷により基板上に成形されたインク塗膜に、活性エネルギー線が照射されることで硬化し、硬化膜となる。活性エネルギー線の照射には、上記した活性エネルギー線を発する各種光源を用いることが出来る。電子線のほか紫外線としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キ

セノンランプ、メタルハライドランプ、オゾンレスUVランプ、LED等が挙げられる。さらにキセノンランプをフラッシュランプとしてその全波長領域の光を利用することもできる。必要に応じ窒素や希ガスの様な不活性ガス下で、活性エネルギー線照射を行うことも出来る。

中でも、高圧水銀ランプおよびメタルハライドランプによるUV光の適用が、ラジカル重合系である各種アクリレート、カチオン硬化系であるエポキシ化合物の架橋硬化に適しており好適に適用できる。

[0065] なお、実施形態のエネルギー線硬化反転オフセットインクを各種電子デバイスに適用する場合の硬化膜の絶縁性は、該硬化膜の体積抵抗率が、 $5 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{14} \Omega \text{ cm}$ 以上であることがさらに好ましい。

[0066] 反転オフセット印刷用インクの硬化膜の体積抵抗率は、実施例に記載の方法により求めることができる。

上記の体積抵抗率の値を満たす反転オフセット印刷用インクの硬化膜は、例えば、反転オフセット印刷用インクに含有される樹脂やその他成分の絶縁性を調節することで得ることができる。

上記の体積抵抗率の値を満たす反転オフセット印刷用インクの硬化膜は、絶縁膜として好適に使用可能である。

実施例

[0067] 本実施の形態を更に詳細に説明するために、以下に、実施例及び比較例を示すが、これらの実施例は本実施の形態の説明及びそれによって得られる効果等を具体的に示すものであって、本実施の形態を何ら制限するものではない。なお、以下の実施例及び比較例における各特性は、下記の方法に従って測定した。

[0068] 1. 反転オフセット印刷用インクの作製

下記表1に示した配合に従って、それぞれ、実施例1～5及び比較例1～3のインクを配合、混合して作製した。なお、表1中、%の値は質量%を表す。界面活性剤、UV硬化性樹脂、微粒子粉末、及び重合開始剤が溶媒を含

んで提供されている場合、表1における界面活性剤の各%、UV硬化性樹脂の各%、微粒子粉末の各%、及び重合開始剤の各%は、これらの材料における有効成分である固形分の値（溶剤中分散体の値）を示し、溶剤については別の欄に分けて記載している。

[0069] [表1]

		実施 例1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5	比較 例1	比較 例2	比較 例3
フッ素系 界面活性剤	F555 (フッ素系界面活性剤)	0.5%	0.5%	0.6%			0.2%	0.6%	0.6%
重合性フッ素系 界面活性剤 (UV硬化性樹脂)	RS-76-E (フッ素系界面活性剤) (Mw ≒ 7000)				5.5%	5.5%			
UV硬化性樹脂	V5500 (エポキシアクリレート) (Mw ≒ 520)	10.7%	6.5%	8.8%	4.5%	4.0%	11.7%	7.6%	8.8%
	V6850 (アクリルポリマー) (Mw ≒ 30000)	4.1%							
	アロニックスM400 (ジペンタエリストールヘキサア クリレート (DPHA)) (Mw = 298)			0.8%			1.2%	1.4%	0.8%
	TAICプレポリマー (Mw = 20000)					0.8%			
	GD15 (アクリレート) (Mw = 62000)		1.0%			0.6%		5.0%	
	GD15 (アクリレート) (Mw = 28000)			4.4%	0.9%				
	GD15 (アクリレート) (Mw = 3200)								4.4%
	ライトアクリレートIAA (イソアミルアクリレート) (Mw = 142)						27.2%		
微粒子粉末	PMA-ST (オルガノシリカゾル)		11.5%						
重合開始剤	IRG2959					0.2%			
	IRG379EG		0.12%						
	IRG184		0.12%						
	IRG907	0.4%		0.4%	0.2%		0.4%	0.4%	0.4%
溶剤	IPAc			16.0%	22.7%	27.7%		16.0%	16.0%
	PGMAc	83.2%	79.15%	67.6%	58.0%	52.9%	58.8%	67.6%	67.6%
	その他溶媒: MEK、 酢酸エチル、MIBK	1.2%	1.13%	1.4%	8.2%	8.3%	0.5%	1.4%	1.4%
合計		100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
溶剤/インク		84.4%	80.3%	85.0%	88.9%	88.9%	59.3%	85.0%	85.0%
Mw6000-40000のUV硬化性樹脂/ UV硬化性樹脂		27.8%	0%	31.4%	58.7%	57.8%	0%	0%	0%
インク表面張力 [mN / m]		19.3	21	19.4	19.6	19.4	20.2	20.7	19.6
印刷 パターンニング性	切れ性	◎	◎	◎	◎	◎	× ※1	× ※2	× ※1
	転写性	◎	◎	◎	◎	◎	× ※1	× ※3	× ※1
硬化性 (アセトンラビング耐性)		◎	◎	◎	◎	◎	—	—	—
体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]		6×10^{12}	4×10^{13}	8×10^{13}	4×10^{13}	3×10^{14}	—	—	—
接触角 (水/n-ヘキサデカン)		—	—	—	108° / 64°	112° / 67°	—	—	—

※1: 泣別れ、※2: 造膜性高すぎ、※3: 基材へ転写せず

[0070] (フッ素系界面活性剤)

- ・ F 5 5 5 : フッ素系 非反応性表面改質剤「メガファック」含フッ素基・親水性基・親油性基含有オリゴマー（有効成分 3 0 質量%）（D I C 社製）

[0071] （UV硬化性樹脂）

- ・ R S - 7 6 - E : フッ素系 UV 反応型表面改質剤「メガファック」（有効成分 4 0 質量%、 $M_w \approx 7000$ ）（D I C 社製）
- ・ V 5 5 0 0 : エポキシアクリレート 「ユニディック」ビスフェノール A 型エポキシ樹脂ベース（ $M_w = 520$ ）（D I C 社製）
- ・ V 6 8 5 0 : 「ユニディック」UV硬化性樹脂（ $M_w \approx 30000$ ）（D I C 社製）
- ・ アロニックス M 4 0 0 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（D P H A）（ $M_w = 298$ ）（東亜合成社製）
- ・ T A I C プレポリマー（トリアリルイソシアヌレートポリマー、 $M_w = 20000$ ）（日本化成株式会社製）
- ・ G D 1 5 : アクリレート（ $M_w = 62000$ ）（D I C 社製）
- ・ G D 1 5 : アクリレート（ $M_w = 28000$ ）（D I C 社製）
- ・ G D 1 5 : アクリレート（ $M_w = 3200$ ）（D I C 社製）
- ・ ライトアクリレート I A A : イソアミルアクリレート（ $M_w = 142$ ）（共栄社化学株式会社製）

[0072] （微粒子粉末）

- ・ P M A - S T : オルガノシリカゾル（日産化学工業株式会社製）

[0073] （重合開始剤）

- ・ I R G 2 9 5 9 : I R G A C U R E 2 9 5 9 （B A S F 社製）
- ・ I R G 3 7 9 E : I R G A C U R E 3 7 9 E G （B A S F 社製）
- ・ I R G 1 8 4 : I R G A C U R E 1 8 4 （B A S F 社製）
- ・ I R G 9 0 7 : I R G A C U R E 9 0 7 （B A S F 社製）

[0074] （溶剤）

- ・ I P A c : 酢酸イソプロピル
- ・ P G M A c : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

・MEK／酢酸エチル／MIBK：メチルエチルケトン／酢酸エチル／メチルイソブチルケトン

[0075] 重量平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用い、下記の条件により求めた。

[0076] ポンプ；Waters 600 controller

カラム；Shodex LF-804 4本連結

RI検出器；Waters 2414

データ処理；Waters Empower 2

測定条件；カラム温度 40℃

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0 ml／分

標準；ポリスチレン

試料；樹脂固形分換算で0.4重量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの

[0077] 2. インク表面張力の測定

上記実施例の反転オフセット印刷用インク及び比較例のインクの25℃の表面張力は、協和界面科学社製の表面張力測定器（型式CBUP-A3）を用いプレート法により測定した。結果を表1に示す。

[0078] 3. 硬化膜の作製

ブランケットの離形面（PDMS）に簡易コーターを用いインク塗布し、約1分放置しインク半乾燥膜を形成した。ついてスライドガラスをインク面に軽く押し当て、半乾燥インクをガラス表面に転写した。ついで、高圧水銀ランプにより積算照度1000 mJ／cm²でガラス上のインクを架橋させインク硬化膜を作成した。

[0079] 4. 印刷パターンニング性の評価

上記「3. 硬化膜の作製」の際の反転オフセット印刷における、ブランケット上のインク塗膜の切れ性又は転写性について評価した。結果を表1に示す。

室温約23℃、湿度約45%のクリーンルーム内でブランケットの離形面（PDMS）に簡易コーターを用いインクを塗布しPDMS上に均一なインク膜を形成し、インク組成に合わせ乾燥時間を調整（30秒～300秒）しインク半乾燥膜を形成した。ついで、線幅5μmの凸部が格子状に配列した5cm×5cmのガラス版（抜き版）を軽くブランケット上のインク半乾燥膜に押し当て、インク半乾燥膜から抜き版凸部パターン相当箇所を除去することによりブランケット上に抜き版のネガティブパターンを形成した。次いで、該格子パターンをガラス基材上に軽く押し当てることによりブランケットから該格子パターンをガラス基材上に転写した。次いで、高圧水銀ランプにより積算照度1000mJ/cm²でガラス基板上のインクを架橋硬化させた。

ここでインクの切れ性（パターンニング性）は、抜き版によるインク半乾燥膜パターン形成時においてブランケット上に形成されたインク格子パターンの顕微鏡観察により評価した。またインクの転写性はガラス基材へのパターン転写後のブランケット上へのインク残存の有無、及び基板上に転写されたパターンの形状の顕微鏡観察により評価した。

[0080] 切れ性◎…抜き版の凸部のパターンが完全に精度よく除去された。

切れ性×…抜き版の凸部のパターンが完全に精度よく除去されなかった。

転写性◎…ブランケット上のパターンニング膜が、完全に基板へと精度よく転写された。

転写性×…ブランケット上のパターンニング膜が、完全に基板へと精度よく転写されなかった。

[0081] 比較例1：ブランケット上にインク塗布後、長時間の放置においても適度のインク半乾燥状態が得られず。抜き版凸部によるパターン形成時にインク塗膜より完全にインク膜を除去することができず、凸に相当する箇所の大部分のインクがブランケット上に残ったままであった（インク泣き別れ）。さらにこの不完全なブランケットのパターンをガラス基材に転写を試みたが、インクの泣き別れが発生に完全転写することが出来なかった。

[0082] 比較例 2：ブランケット上に形成したインク半乾燥膜に抜き版の凸部を押しあて、相当箇所のインクを除去しパターンを形成しようとしたところ、インク塗膜の造膜性が大きすぎて凸版でインクを転写切り取ることが出来なかった。

[0083] 5. 硬化性（アセトンラビング耐性）の評価

綿棒にアセトンを浸漬し、上記「3. 硬化膜の作製」で作製された各硬化膜の表面の、同じ箇所（長さ約 10 mm）を 25 往復までこすり評価した。結果を表 1 に示す。

◎… 25 往復こすっても、キズ、痕跡の発生が確認できなかった。

[0084] 6. 体積抵抗率の測定（絶縁性の評価）

予め 1 mm の線幅でパターンニングされたクロムパターンを有するガラス基板上に、先に示した硬化膜の製膜方法により、所定膜厚（0.5 ～ 5 μm ）のインク硬化膜を形成した。

ついで、メタルマスクを用いクロムラインパターンと直交するように Au の真空蒸着膜を形成し、硬化膜をはさみクロムと Au の対向面積 1 mm² の対向電極を形成した。アジレントテクノロジー（株）のセミコンダクターデバイスアナライザー（B1500A）を用い、対向電極間に 100 V の電圧を負荷し、硬化膜のもれ電流の測定値より膜の体積抵抗率を計測した。

[0085] 7. 接触角の測定

協和界面科学（株）製接触角計ドロップマスター（DM-501）を用い、上記「3. 硬化膜の作製」で作製された各硬化膜上に、水又は n-ヘキサデカンを約 2 μL の条件で液滴と塗膜との静的接触角を測定した。測定は 25 °C の条件下で行った。結果を表 1 に示す。

[0086] 上記の表 1 に示されるとおり、実施例 1 ～ 5 の反転オフセット印刷用インクは、紫外線照射により硬化可能であり、反転オフセット印刷に適用された場合の、印刷パターンニング性に優れ、紫外線硬化後の硬化膜のアセトンラビング耐性及び体積抵抗値（絶縁性）にも優れるものであった。

[0087] 一方、比較例 1 ～ 3 のインクは、反転オフセット印刷に適用された場合の

、所望の印刷パターンニングが得られず、反転オフセット印刷への使用は不可であった。

[0088] 実施例4～5の反転オフセット印刷用インクは、エネルギー線重合性のフッ素系界面活性剤を含有し、水系・油系の双方の液に対し高い撥液性を有していた。

[0089] 実施例2の反転オフセット用インクは、微粒子粉末（体質顔料）を含有することにより、 M_w が6000未満のUV硬化性樹脂を主体とし、 M_v を超える40000のUV硬化性樹脂をわずかに含有させることにより、反転オフセット印刷に適するインク特性を実現した。

[0090] 以上で説明した各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。また、本発明は各実施形態によって限定されることはなく、請求項（クレーム）の範囲によってのみ限定される。

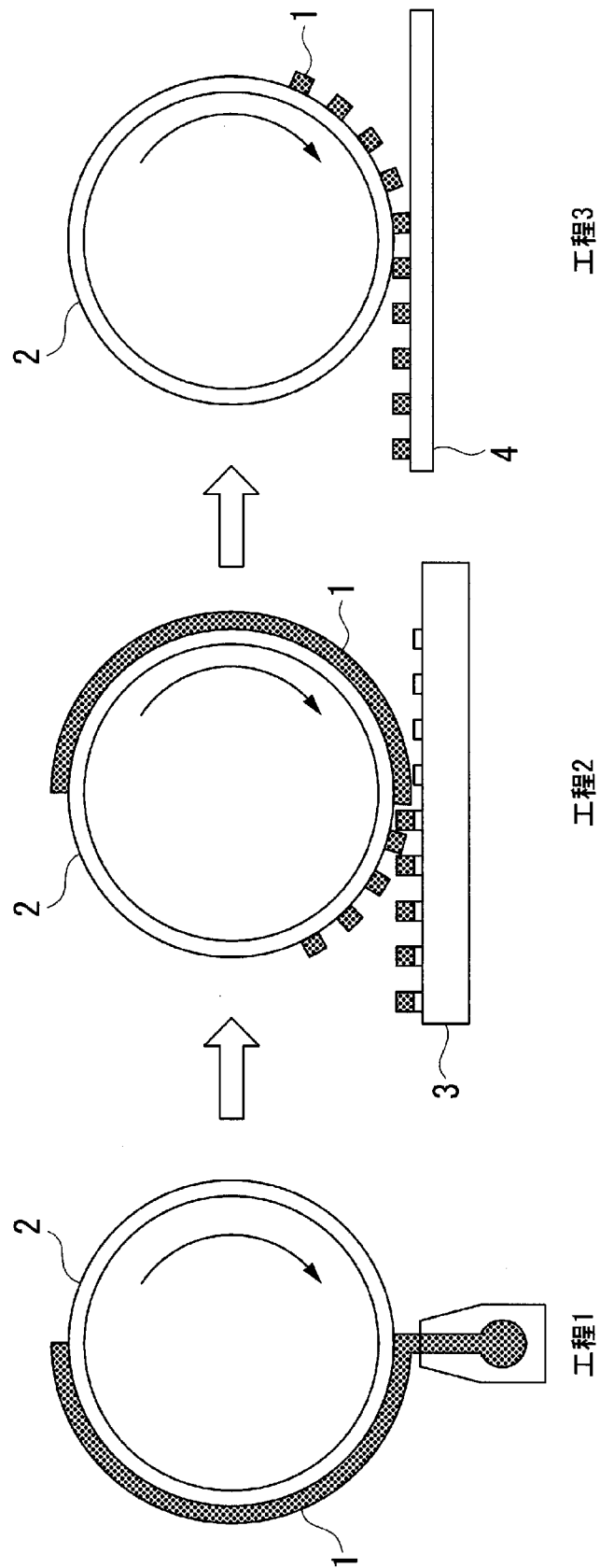
符号の説明

[0091] 1…インク塗膜、2…ブランケット、3…抜き版、基板…4

請求の範囲

- [請求項1] 揮発性溶剤と、活性エネルギー線重合性基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂と、を含有し、 25°C におけるインクの表面張力が $15 \sim 27 \text{ mN/m}$ であることを特徴とする、活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク。
- [請求項2] 活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク中の全活性エネルギー線硬化性樹脂 100 質量％に対し、体積平均粒子径 $1 \sim 150 \text{ nm}$ の体質顔料を $20 \sim 300$ 質量％の範囲で含有する、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク。
- [請求項3] 活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク中の全活性エネルギー線硬化性樹脂 100 質量％に対し、重量平均分子量 (M_w) が $6000 \sim 40000$ の活性エネルギー線硬化性樹脂を $10 \sim 80$ 質量％の範囲で含有する、請求項1又は2に記載の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク。
- [請求項4] 活性エネルギー線照射により硬化された硬化膜の水接触角が 95° より大きく、且つ n -ヘキサデカンの接触角が 50° より大きい請求項1～3のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク。
- [請求項5] 活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク中の全活性エネルギー線硬化性樹脂 100 質量％に対し、エネルギー線重合性フッ素系界面活性剤を $1 \sim 80$ 質量％含有する請求項1～4のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性反転オフセット印刷用インク。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/101(2014.01)i, H01L21/312(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)

C09D11/101, H01L21/312

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X A	JP 2008-056884 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), claims; paragraphs [0034], [0046] to [0047]; examples (Family: none)	1 2-5
Y	JP 2014-003068 A (DIC Corp.), 09 January 2014 (09.01.2014), claims; paragraphs [0046], [0051], [0060]; examples (Family: none)	1-5
Y	JP 2005-126608 A (Mitsumura Printing Co., Ltd.), 19 May 2005 (19.05.2005), paragraphs [0011], [0013] to [0014], [0016] (Family: none)	1-5

☒ 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
25 May 2017 (25.05.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

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/JP2017/018164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2009/150972 A1 (DIC Corp.), 17 December 2009 (17.12.2009), paragraphs [0021], [0026] to [0027] & US 2011/0086946 A1 claims; paragraphs [0027], [0032] to [0033] & JP 4626837 B2 & EP 2292707 A1 & CN 102057000 A & KR 10-2011-0019367 A	2-5 1
Y	WO 2013/187507 A1 (DIC Corp.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims; paragraphs [0051], [0059], [0062]; examples & TW 201405660 A	1-5
A	JP 2011-178832 A (DIC Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D11/101(2014.01)i, H01L21/312(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. C09D11/101, H01L21/312

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X A	JP 2008-056884 A（日立化成工業株式会社） 2008.03.13, 特許請求の範囲、段落 [0034]、[0046] - [0047]、実施例 (ファミリーなし)	1 2-5
Y	JP 2014-003068 A（DIC株式会社） 2014.01.09, 特許請求の範囲、段落 [0046]、[0051]、 [0060]、実施例 (ファミリーなし)	1-5

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

25.05.2017

国際調査報告の発送日

13.06.2017

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）

松原 宜史

4Z

4162

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 2005-126608 A (光村印刷株式会社) 2005.05.19, 段落 [0011]、[0013] – [0014]、 [0016] (ファミリーなし)	1-5
Y A	WO 2009/150972 A1 (D I C株式会社) 2009.12.17, 段落 [0021]、[0026] – [0027] & US 2011/0086946 A1 , 請求の範囲、段落 [0027]、[0032] – [0033] & JP 4626837 B2 & EP 2292707 A1 & CN 102057000 A & KR 10-2011-0019367 A	2-5 1
Y	WO 2013/187507 A1 (D I C株式会社) 2013.12.19, 請求の範囲、段落 [0051]、[0059]、 [0062]、実施例 & TW 201405660 A	1-5
A	JP 2011-178832 A (D I C株式会社) 2011.09.15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5