

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-157996

(P2012-157996A)

(43) 公開日 平成24年8月23日(2012.8.23)

|                                |                      |             |
|--------------------------------|----------------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                   | F I                  | テーマコード (参考) |
| <b>B 4 1 M 5/00 (2006.01)</b>  | B 4 1 M 5/00 A       | 2 C 0 5 6   |
| <b>B 4 1 J 2/01 (2006.01)</b>  | B 4 1 J 3/04 I O 1 Y | 2 H 1 8 6   |
| <b>C O 9 D 11/00 (2006.01)</b> | B 4 1 M 5/00 E       | 4 J O 3 9   |
|                                | C O 9 D 11/00        |             |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 25 頁)

|           |                            |          |                               |
|-----------|----------------------------|----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-17623 (P2011-17623) | (71) 出願人 | 000002369                     |
| (22) 出願日  | 平成23年1月31日 (2011.1.31)     |          | セイコーエプソン株式会社                  |
|           |                            |          | 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号              |
|           |                            | (74) 代理人 | 100095728                     |
|           |                            |          | 弁理士 上柳 雅誉                     |
|           |                            | (74) 代理人 | 100107261                     |
|           |                            |          | 弁理士 須澤 修                      |
|           |                            | (74) 代理人 | 100127661                     |
|           |                            |          | 弁理士 宮坂 一彦                     |
|           |                            | (72) 発明者 | 中根 博紀                         |
|           |                            |          | 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 |
|           |                            | (72) 発明者 | 三浦 覚                          |
|           |                            |          | 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 |
|           |                            |          | 最終頁に続く                        |

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型インクの記録方法、パッケージ基材、紫外線硬化型インクジェット用インク組成物、記録物、及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 硬化性、密着性に優れた紫外線硬化型インクの記録方法、紫外線硬化型インクジェット用インク組成物、並びにこれを用いた記録物及びインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 カチオン反応性重合化合物含む第1インクとラジカル反応性重合化合物を含む第2インクを用いてパッケージ基板へ印字する記録方法において、前記第1インクを基材に付着させ、加熱または紫外線照射により硬化させる第1工程と、前記第1インクを付着した個所に対して前記第2インクを付着させ、紫外線もしくは熱により、第2インクを硬化させる、紫外線硬化型インクの記録方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カチオン反応性重合化合物含む第 1 インクとラジカル反応性重合化合物を含む第 2 インクを用いてパッケージ基板へ印字する記録方法において、前記第 1 インクを基材に付着させ、加熱または紫外線照射により硬化させる第 1 工程と、前記第 1 インクを付着した個所に対して前記第 2 インクを付着させ、紫外線もしくは熱により、第 2 インクを硬化させる、紫外線硬化型インクの記録方法。

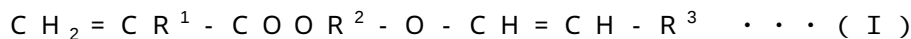
## 【請求項 2】

前記第 1 インクは、重合性化合物としてビニル基又はオキセタン基を有する重合性化合物を含む、請求項 1 に記載の記録方法。

10

## 【請求項 3】

前記第 1 インクまたは第 2 インクは、重合性化合物として下記一般式 (I) で表される化合物を含む請求項 1 又は 2 に記載の記録方法。



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機残基であり、 $\text{R}^3$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 11 の 1 価の有機残基である。)

## 【請求項 4】

前記第 1 インク及び第 2 インクともに、上記一般式 (I) で表される化合物を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の記録方法。

## 【請求項 5】

前記第 1 インクには、光重合開始剤としてカチオン反応性重合開始剤とラジカル反応性重合開始剤を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の記録方法。

20

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載される記録方法により得られた、パッケージ基材。

## 【請求項 7】

インクジェットによって記録される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、紫外線硬化型インクの記録方法、紫外線硬化型インクジェット用インク組成物、記録物、及びインクジェット記録方法に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、被記録媒体に、画像データ信号に基づき画像を形成する記録方法として、種々の方式が利用されてきた。このうち、インクジェット方式は、安価な装置で、必要とされる画像部のみにインクを吐出し被記録媒体上に直接画像形成を行うため、インクを効率良く使用でき、ランニングコストが安い。

## 【0003】

近年、耐水性、耐溶剤性、及び耐擦過性などの良好な画像を被記録媒体の表面に形成するため、インクジェット方式の記録方法において、紫外線を照射すると硬化する紫外線硬化型インクジェット用インク組成物が使用されている。

40

## 【0004】

一方で、近年、半導体チップ (集積回路 (IC) チップ) 等をパッケージしてなる電子部品 (IC パッケージ) が様々な機器に使用されており、そのような電子部品には文字、記号、ロゴマーク等を印刷するマーキングを施すのが通常である。そのため、電子部品に適したマーキングを施す印刷技術が求められている。

## 【0005】

例えば、特許文献 1 には、電子部品に対しインクジェット方式で付着させたインクに紫外線を照射して、当該電子部品上にインクを定着させるというマーキング方法が開示されている。特許文献 2 には、ベアチップを多数個取りする基板の周縁部の捨て基板部に、イ

50

ンクジェット方式でロット番号等を印字するというマーキング方法が開示されている。

【 0 0 0 6 】

また、例えば、特許文献 3 には、二酸化チタンを含むインクが最大インク膜厚 10 ~ 30  $\mu\text{m}$  で硬化するように、照射される紫外線の積算光量及び照度を特定範囲にした、プリント配線板製造におけるインクジェット記録方法が開示されている。特許文献 4 には、インクジェットプリンターから、着色剤、光重合開始剤、及びエポキシ試薬を含有する紫外線硬化性インクをプリント回路基板上に噴射してマーキングを提供する工程と、当該マーキングを少なくとも 2 秒間後に紫外線に暴露する工程と、を含む、インクジェット印刷方法が開示されている。

【 0 0 0 7 】

また、例えば、特許文献 5 には、IC パッケージ上にコーティングを行い、その上にマーキングを施したモールド IC パッケージが開示されている。特許文献 6 には、複数の IC チップを有するウエハーのうち、不良 IC チップの箇所のみにもマーキングする方法が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開平 1 1 - 2 7 4 3 3 5 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 0 - 3 3 2 3 7 6 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 6 - 2 1 4 7 9 号公報

【 特許文献 4 】 特表 2 0 0 7 - 5 2 7 4 5 9 号公報

【 特許文献 5 】 実用新案登録第 2 5 3 9 8 3 9 号明細書

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 3 - 2 7 3 1 7 2 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

しかしながら、特許文献 1 ~ 6 が開示された技術はいずれも、インクの硬化性、硬化物の基材への密着性、及び硬化物の耐擦性のうち少なくともいずれか一つに劣るか又は改善の余地がある。そのため、従来のマーキング方法は、精密な電子部品に適用し難いという問題が生じる。

【 0 0 1 0 】

そこで、本発明は、硬化性及び密着性に優れた紫外線硬化型インクの記録方法、紫外線硬化型インクジェット用インク組成物、並びにこれを用いた記録物及びインクジェット記録方法を提供することを目的の一つとする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した。その結果、カチオン反応性重合化合物含む第 1 インクとラジカル反応性重合化合物を含む第 2 インクを用いて、紫外線もしくは熱によりインクを硬化させる、紫外線硬化型インクの記録方法によって電子部品のパッケージ基材又は半導体基材に好適に記録（マーキング）することができ、かつ、硬化性及び硬化物の基材への密着性に優れたインク組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[ 1 ]

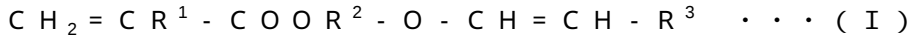
カチオン反応性重合化合物含む第 1 インクとラジカル反応性重合化合物を含む第 2 インクを用いてパッケージ基板へ印字する記録方法において、前記第 1 インクを基材に付着させ、加熱または紫外線照射により硬化させる第 1 工程と、前記第 1 インクを付着した個所に対して前記第 2 インクを付着させ、紫外線もしくは熱により、第 2 インクを硬化させる、紫外線硬化型インクの記録方法。

[ 2 ]

前記第 1 インクは、重合性化合物としてビニル基又はオキセタン基を有する重合性化合物を含む、上記 [ 1 ] に記載の記録方法。

[ 3 ]

前記第 1 インクまたは第 2 インクは、重合性化合物として下記一般式 ( I ) で表される化合物を含む上記 [ 1 ] または [ 2 ] に記載の記録方法。



( 式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機残基であり、 $\text{R}^3$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 11 の 1 価の有機残基である。 )

[ 4 ]

前記第 1 インク及び第 2 インクともに、上記一般式 ( I ) で表される化合物を含む上記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の記録方法。

[ 5 ]

前記第 1 インクには、光重合開始剤としてカチオン反応性重合開始剤とラジカル反応性重合開始剤を含む、上記 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の記録方法。

[ 6 ]

上記 [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載される記録方法により得られた、パッケージ基材。

[ 7 ]

インクジェットによって記録される、上記 [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の記録方法。

10

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に制限されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【 0 0 1 4 】

本明細書において、「パッケージ基材」とは、半導体チップ等を封入する保護基材を意味する。「半導体基材」とは、半導体チップ等であって直接基材にもなるウエハーを含む意味である。以下では、パッケージ基材又は半導体基材を「パッケージ基材等」ともいう。また、「記録物」とは、基材上にインクが記録されて硬化物が形成されたものをいう。なお、本明細書における硬化物は、硬化膜や塗膜を含む、硬化された物質を意味する。

30

【 0 0 1 5 】

本明細書において、「硬化性」とは、光に感応して硬化する性質をいう。「密着性」とは、塗膜が素地から剥離しにくい性質をいい、特に実施例では直角の格子パターンが硬化物に切り込まれ、パッケージ基材等の素地まで貫通する際の当該性質をいう。「耐擦性」とは、硬化物を引っ掻いた時に、硬化物がパッケージ基材等から剥がれにくい性質をいう。

【 0 0 1 6 】

本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びそれに対応するメタクリレートのうち少なくともいずれかを意味し、「(メタ)アクリル」はアクリル及びそれに対応するメタクリルのうち少なくともいずれかを意味する。

40

【 0 0 1 7 】

[ 紫外線硬化型インクジェット用インク組成物 ]

本発明の第 1 インク及び第 2 インク組成物は、重合性化合物と、光重合開始剤と、を含む。また、所定の条件で加熱もしくは紫外線照射される工程を含み、被記録媒体としてのパッケージ基材又は半導体基材に記録するという用途に適するという特徴を有する。

【 0 0 1 8 】

以下、本実施形態のインク組成物に含まれるか、又は含まれ得る添加剤 ( 成分 ) を説明する。

50

## 【 0 0 1 9 】

## 〔 重合性化合物 〕

本実施形態のインク組成物に含まれる重合性化合物は、後述する光重合開始剤の作用により光照射時に重合されて、記録されたインクを硬化させることができる。

## 【 0 0 2 0 】

## 〔 カチオン重合性を有する化合物 〕

本発明の形態である第 1 インクとして選択しうるカチオン重合性を有する化合物の例としては、エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、オキセタン化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 2 1 】

上記エポキシ化合物としては、芳香族エポキシド、脂環式エポキシドなどが挙げられる。

10

## 【 0 0 2 2 】

単官能エポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、p - t e r t - ブチルフェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、1, 2 - ブチレンオキサイド、1, 3 - ブタジエンモノオキサイド、1, 2 - エポキシドデカン、エピクロロヒドリン、1, 2 - エポキシデカン、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、3 - メタクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3 - アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキサイド、3 - ビニルシクロヘキセンオキサイド等が挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

20

多官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール S ジグリシジルエーテル、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル - 5, 5 - スピロ - 3, 4 - エポキシ)シクロヘキサン - メタ - ジオキサン、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4 - ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシル - 3', 4' - エポキシ - 6' - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレングリコールジ(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、1, 1, 3 - テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、1, 2, 7, 8 - ジエポキシオクタン、1, 2, 5, 6 - ジエポキシシクロオクタン等が挙げられる。これらのエポキシ化合物のなかでも、芳香族エポキシド及び、脂環式エポキシドが、硬化速度に優れるという観点から好ましく、特に脂環式エポキシドが好ましい。

30

40

## 【 0 0 2 4 】

また、単官能ビニルエーテルとしては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、t - ブチルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、n - ノニルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4 - メチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ジシクロペンテニルビニルエーテル、2 - ジシクロペンテノキシエチルビニルエーテル、メトキシエチル

50

ビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、ブトキシエチルビニルエーテル、メトキシエトキシエチルビニルエーテル、エトキシエトキシエチルビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールビニルエーテル、テトラヒドロフリフリルビニルエーテル、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、2 - ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、4 - ヒドロキシメチルシクロヘキシルメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、クロルブチルビニルエーテル、クロルエトキシエチルビニルエーテル、フェニルエチルビニルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールビニルエーテル等が挙げられる。

#### 【0025】

多官能ビニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキサイドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキサイドジビニルエーテルなどのジビニルエーテル類；トリメチロールエタントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジトリメチロールプロパントトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、プロピレンオキサイド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテルなどの多官能ビニルエーテル類等が挙げられる。

#### 【0026】

ビニルエーテル化合物としては、ジ又はトリビニルエーテル化合物が、硬化性、硬度などの観点から好ましく、特にジビニルエーテル化合物が好ましい。

#### 【0027】

オキセタン化合物としては、オキセタン環を有する化合物が挙げられ、たとえば、特開2001-220526、同2001-310937、同2003-341217の各公報に記載されている、オキセタン化合物類を例示することができる。

#### 【0028】

オキセタン環を有する化合物としては、その構造内にオキセタン環を1～4個有する化合物が好ましい。このような化合物を使用することで、インク組成物の粘度をハンドリング性の良好な範囲に維持することが容易となり、また、硬化後のインクの記録媒体との密着性を高めることができる。

#### 【0029】

単官能オキセタンとしては、例えば、2 - エチルヘキシルオキセタン、3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン、3 - (メタ)アリルオキシメチル - 3 - エチルオキセタン、(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチルベンゼン、4 - フルオロ - [1 - (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、4 - メトキシ - [1 - (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、[1 - (3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ)エチル]フェニルエーテル、イソブトキシメチル(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニルオキシエチル(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、イソボルニル(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、2 - エチルヘキシル(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、エチルジエチレングリコール(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンタジエン(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルオキシエ

10

20

30

40

50

チル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラヒドロフルフリル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-テトラプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-トリプロモフェノキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、2-ヒドロキシプロピル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ブトキシエチル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタクロロフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタプロモフェニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ボルニル(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等が挙げられる。

10

# 【0030】

多官能オキセタンとしては、例えば、3,7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、3,3'-(1,3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン))ビス-(3-エチルオキセタン)、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1,3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリメチロールプロパントリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1,4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1,6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、ポリエチレングリコールビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、PO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性ビスフェノールF(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等の多官能オキセタンが挙げられる。

20

30

40

# 【0031】

このようなオキセタン環を有する化合物については、前記特開2003-341217号公報、段落番号[0021]乃至[0084]に詳細に記載され、ここに記載の化合物は第1化合物として好適に使用しうる。

# 【0032】

(ラジカル重合性およびカチオン重合性を有する化合物)

本発明の形態である第1インクおよび第2インクとして選択しうるラジカル重合性およびカチオン重合性を有する化合物の例としては、一分子内にカチオン重合性の官能基およびラジカル重合性の官能基を有する化合物を挙げることができる。以下本明細書において

50

、このような重合性化合物を「ラジカル・カチオン重合性化合物」と称する場合がある。ラジカル・カチオン重合性化合物は、ラジカル重合反応およびカチオン重合反応の少なくとも一方によって、重合硬化する特性を有し、その性状としては、モノマー状、オリゴマー状、直鎖状ポリマー状、樹枝状オリゴマー状の種を問わず使用することができる。

【 0 0 3 3 】

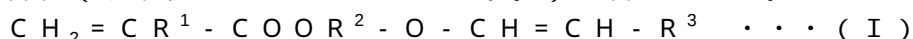
ラジカル・カチオン重合性化合物は、例示したカチオン重合性の官能基の少なくとも1種、および例示したラジカル重合性の官能基の少なくとも1種を有している。そして、ラジカル・カチオン重合性化合物は、一分子内にカチオン重合性の官能基およびラジカル重合性の官能基を、それぞれ少なくとも1つつ有している。

【 0 0 3 4 】

また、ラジカル・カチオン重合性化合物としては、上記ラジカル重合性を有する化合物の項で例示した化合物に、カチオン重合性の官能基を導入したもの、および、カチオン重合性の官能基を有する化合物の項で例示した化合物にラジカル重合性の官能基を導入したものを例示することができる。

【 0 0 3 5 】

ラジカル・カチオン重合性化合物の具体的な例としては、下記一般式 ( I ) で表される化合物 ( 以下、「モノマー A」という。 ) を含むとよい。



( 式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機残基であり、 $\text{R}^3$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 11 の 1 価の有機残基である。 )

【 0 0 3 6 】

上記モノマー A は、分子中にビニル基及び ( メタ ) アクリル基を共に有する化合物であり、ビニルエーテル基含有 ( メタ ) アクリル酸エステル類と換言することができる。

インク組成物がモノマー A を含有することにより、インクの硬化性などを良好なものとすることができる。

【 0 0 3 7 】

上記の一般式 ( I ) において、 $\text{R}^2$  で表される 2 価の有機残基としては、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキレン基、構造中にエーテル結合及びエステル結合の少なくとも一方による酸素原子を有する炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 11 の置換されていてもよい 2 価の芳香族基が好適である。これらの中でも、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、及びブチレン基などの炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基、オキシエチレン基、オキシ*n*-プロピレン基、オキシイソプロピレン基、及びオキシブチレン基などの構造中にエーテル結合による酸素原子を有する炭素数 2 ~ 9 のアルキレン基が好適に用いられる。

【 0 0 3 8 】

上記の一般式 ( I ) において、 $\text{R}^3$  で表される炭素数 1 ~ 11 の 1 価の有機残基としては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 11 の置換されていてもよい芳香族基が好適である。これらの中でも、メチル基又はエチル基である炭素数 1 ~ 2 のアルキル基、フェニル基及びベンジル基などの炭素数 6 ~ 8 の芳香族基が好適に用いられる。

【 0 0 3 9 】

上記の有機残基が置換されていてもよい基である場合、その置換基は、炭素原子を含む基及び炭素原子を含まない基に分けられる。まず、上記置換基が炭素原子を含む基である場合、当該炭素原子は有機残基の炭素数にカウントされる。炭素原子を含む基として、以下に限定されないが、例えばカルボキシル基、アルコキシ基が挙げられる。次に、炭素原子を含まない基として、以下に限定されないが、例えば水酸基、ハロ基が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

上記の一般式 ( I ) で表されるモノマー A の具体例としては、以下に限定されないが、( メタ ) アクリル酸 2 - ビニロキシエチル、( メタ ) アクリル酸 3 - ビニロキシプロピル、( メタ ) アクリル酸 1 - メチル - 2 - ビニロキシエチル、( メタ ) アクリル酸 2 - ビニ

10

20

30

40

50

ロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-ビニロキシメチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-メチル-3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1,1-ジメチル-2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸6-ビニロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸p-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸m-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸o-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシエトキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシイソプロポキシイソプロポキシ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、及び(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコールモノビニルエーテルが挙げられる。

#### 【0041】

上記したものの中でも、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸1-メチル-2-ビニロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ビニロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸5-ビニロキシペンチル、(メタ)アクリル酸6-ビニロキシヘキシル、(メタ)アクリル酸4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸p-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシエトキシエトキシ)エチルが好ましい。

#### 【0042】

これらの中でも、低粘度で、引火点が高く、かつ、硬化性に優れるため、(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチルが好ましく、さらに、臭気が高く、皮膚への刺激を抑えることができ、かつ、反応性及び密着性に優れるため、アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチルがより好ましい。

#### 【0043】

(メタ)アクリル酸2-(ビニロキシエトキシ)エチルとしては、(メタ)アクリル酸

2 - ( 2 - ビニロキシエトキシ ) エチル及び ( メタ ) アクリル酸 2 - ( 1 - ビニロキシエトキシ ) エチルが挙げられ、アクリル酸 2 - ( ビニロキシエトキシ ) エチルとしては、アクリル酸 2 - ( 2 - ビニロキシエトキシ ) エチル及びアクリル酸 2 - ( 1 - ビニロキシエトキシ ) エチルが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

モノマー A は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【 0 0 4 5 】

モノマー A の質量分率は、インク組成物を 1 0 0 質量 % としたときに、1 0 ~ 4 0 質量 % であることが好ましい。モノマー A の質量分率が上記範囲内であると、硬化したインクにおける耐擦性などを良好なものとすることができる。

10

【 0 0 4 6 】

上記一般式 ( I ) で表されるモノマー A の製造方法としては、以下に限定されないが、( メタ ) アクリル酸と水酸基含有ビニルエーテル類とをエステル化する方法 ( 製法 B ) 、( メタ ) アクリル酸ハロゲン化物と水酸基含有ビニルエーテル類とをエステル化する方法 ( 製法 C ) 、( メタ ) アクリル酸無水物と水酸基含有ビニルエーテル類とをエステル化する方法 ( 製法 D ) 、( メタ ) アクリル酸エステル類と水酸基含有ビニルエーテル類とをエステル交換する方法 ( 製法 E ) 、( メタ ) アクリル酸とハロゲン含有ビニルエーテル類とをエステル化する方法 ( 製法 F ) 、( メタ ) アクリル酸アルカリ ( 土類 ) 金属塩とハロゲン含有ビニルエーテル類とをエステル化する方法 ( 製法 G ) 、水酸基含有 ( メタ ) アクリル酸エステル類とカルボン酸ビニルとをビニル交換する方法 ( 製法 H ) 、水酸基含有 ( メタ ) アクリル酸エステル類とアルキルビニルエーテル類とをエーテル交換する方法 ( 製法 I ) が挙げられる。

20

これらの中でも、本実施形態に所望の効果を一層発揮することができるため、製法 E が好ましい。

【 0 0 4 7 】

またラジカル・カチオン重合性化合物の他の例としては、オキセタン ( メタ ) アクリレート、1 , 3 - ジオキソラン系 ( メタ ) アクリレート、エポキシ化合物の ( メタ ) アクリル変性体、などが挙げられる。

【 0 0 4 8 】

オキセタン系アクリレートは、たとえば、商品名「OXE - 1 0」( 3 - エチル - 3 - アクリロイロキシメチルオキセタン ) として大阪有機化学工業株式会社から市販され入手可能である。オキセタン系メタアクリレートは、たとえば、商品名「OXE - 3 0」として大阪有機化学工業株式会社から市販され入手可能である。また、1 , 3 - ジオキソラン系アクリレートは、商品名「MEDOL 1 0」( 4 - アクリロイルオキシメチル - 2 - メチル - 2 - エチル - 1 , 3 - ジオキソラン ) 、「MIBDOL 1 0」、および「CHDOL 1 0」として大阪有機化学工業株式会社から市販され入手可能である。また、エポキシ化合物のアクリル変性体は、たとえば、商品名「UVACURE 1 5 3 3」としてダイセル・サイテック株式会社から市販され入手可能である。

30

【 0 0 4 9 】

〔上記以外の重合性化合物〕

40

上記以外の重合性化合物 ( 以下、「その他の重合性化合物」という。 ) としては、従来公知の、単官能、2 官能、及び 3 官能以上の多官能といった種々のモノマー及びオリゴマーが使用可能である。上記モノマーとしては、例えば、( メタ ) アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸及びマレイン酸等の不飽和カルボン酸やそれらの塩又はエステル、ウレタン、アミド及びその無水物、アクリロニトリル、スチレン、種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、並びに不飽和ウレタンが挙げられる。また、上記オリゴマーとしては、例えば、直鎖アクリルオリゴマー等の上記のモノマーから形成されるオリゴマー、エポキシ ( メタ ) アクリレート、オキセタン ( メタ ) アクリレート、脂肪族ウレタン ( メタ ) アクリレート、芳香族ウレタン ( メタ ) アクリレート及びポリエステル ( メタ ) アクリレートが挙げられる。

50

## 【 0 0 5 0 】

また、他の単官能モノマーや多官能モノマーとして、N - ビニル化合物を含んでいてもよい。そのようなN - ビニル化合物として、例えば、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルフォルムアミド、N - ビニルカルバゾール、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルピロリドン、及びアクリロイルモルホリン、並びにそれらの誘導体が挙げられる。

## 【 0 0 5 1 】

これらの中でもN - ビニルカプロラクタムを含有することが好ましい。インク組成物が重合性化合物としてN - ビニルカプロラクタムを含有することにより、インクの硬化性、硬化物の基材への密着性、及び硬化物の耐擦性を良好なものとすることができる。

## 【 0 0 5 2 】

N - ビニルカプロラクタムの質量分率は、インク組成物を100質量%としたときに、5 ~ 20質量%であることが好ましく、7 ~ 15質量%であることがより好ましい。N - ビニルカプロラクタムの質量分率が上記範囲内であると、インクの硬化性、硬化物の基材への密着性、及び硬化物の耐擦性に優れたものとなる。

## 【 0 0 5 3 】

その他の重合性化合物のうち、(メタ)アクリル酸のエステル、即ち(メタ)アクリレートが好ましく、2官能以上である多官能の(メタ)アクリレートがより好ましく、多官能の(メタ)アクリレートがさらに好ましい。

## 【 0 0 5 4 】

上記(メタ)アクリレートのうち、単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、イソアミル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル - ジグリコール(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、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(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 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ラクトン変性可とう性(メタ)アクリレート、t - ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、及びジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

これらの中でも、粘度及び臭気を低減させるため、フェノキシエチル(メタ)アクリレート及びイソボルニル(メタ)アクリレートのうち少なくとも一方が好ましく、フェノキシエチル(メタ)アクリレートがより好ましく、フェノキシエチルアクリレートがさらに好ましい。

## 【 0 0 5 5 】

上記(メタ)アクリレートのうち、多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ(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、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジメチロール - トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、及びポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能(メタ)アクリレート、並びに、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンプロポキシトリ(メタ)アクリレート、カウプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、及びジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

20

30

40

50

リレート、ソルビトールペンタ（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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、及びペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート等のペンタエリスリトール骨格を有する（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、カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサ（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、及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のジペンタエリスリトール骨格を有する（メタ）アクリレート、プロピオン酸変性トリペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、及びトリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート等のトリペンタエリスリトール骨格を有する（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールノナ（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールノナ（メタ）アクリレート、及びテトラペンタエリスリトールデカ（メタ）アクリレート等のテトラペンタエリスリトール骨格を有する（メタ）アクリレート、ペンタペンタエリスリトールウンデカ（メタ）アクリレート及びペンタペンタエリスリトールドデカ（メタ）アクリレート等のペンタペンタエリスリトール骨格を有する（メタ）アクリレート、並びにこれらのエチレンオキサイド（EO）付加物及びプロピレンオキサイド（PO）付加物のうち少なくともいずれか等、3官能以上の（メタ）アクリレートが挙げられる。

10

20

30

40

50

#### 【0056】

これらの中でも、その他の重合性化合物は、上記のとおり、多官能（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。多官能（メタ）アクリレートの中でも、上記のペンタエリスリトール骨格を有する多官能（メタ）アクリレートが好ましく、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（メタ）アクリレートのうち少なくともいずれかがより好ましく、ペンタエリスリトールトリ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のうち少なくともいずれかがさらに好ましく、ペンタエリスリトールトリアクリレートが特に好ましい。上記の場合、硬化したインクにおける耐擦性を一層良好なものとすることができる。

#### 【0057】

上記その他の重合性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0058】

##### 〔光重合開始剤〕

本実施形態のインク組成物は、光重合開始剤を含む。光重合開始剤は、安全性に優れ、且つ光源にかかるコストを抑えることができるため、紫外線の照射による光重合によって、被記録媒体の表面に存在するインクを硬化させて画像を形成するために用いられる。光重合開始剤としては、光のエネルギーによって、ラジカルやカチオンなどの活性種を生成し、上記重合性化合物の重合を開始させるものであれば、制限はないが、光ラジカル重合開始剤や光カチオン重合開始剤を使用することができ、中でも光ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。

#### 【0059】

（光重合ラジカル開始剤）本実施形態のインク組成物は、インクの硬化性を良好なものとすることができるため、上記光ラジカル重合開始剤としてアシルホスフィンオキサイド化合物（以下、「アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤」ともいう。）を含むことができる。

#### 【0060】

アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤としては、以下に限定されないが、例えば、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド、2，4，6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、及びビス-（2，6

- ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキサイドが挙げられる。

【0061】

アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤の市販品としては、例えば、DAROCUR TPO (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - ホスフィンオキサイド)、IRGACURE 819 (ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド) が挙げられる。

【0062】

また、本実施形態のインク組成物に含まれる光重合開始剤は、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤からなることが好ましいが、これ以外の光重合開始剤を含んでもよい。

10

【0063】

光ラジカル重合開始剤のうちアシルホスフィンオキサイド化合物以外のものとしては、例えば、芳香族ケトン類、芳香族オニウム塩化合物、有機過酸化物、チオ化合物(チオキサントン化合物、チオフェニル基含有化合物など)、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、及びアルキルアミン化合物が挙げられる。

【0064】

これらの中でも、アシルホスフィンオキサイド化合物との併用によってインクの硬化性を一層良好なものとするため、チオキサントン化合物が好ましい。

20

【0065】

アシルホスフィンオキサイド化合物以外の光ラジカル重合開始剤の具体例としては、アセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3 - メチルアセトフェノン、4 - クロロベンゾフェノン、4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、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、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノ - プロパン - 1 - オン、及び2, 4 - ジエチルチオキサントンが挙げられる。

30

【0066】

アシルホスフィンオキサイド化合物以外の光ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えば、IRGACURE 651 (2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン)、IRGACURE 184 (1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン)、DAROCUR 1173 (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン)、IRGACURE 2959 (1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン)、IRGACURE 127 (2 - ヒドロキシ - 1 - {4 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオニル) - ベンジル]フェニル} - 2 - メチル - プロパン - 1 - オン)、IRGACURE 907 (2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン)、IRGACURE 369 (2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1)、IRGACURE 379 (2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル)メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル)フェニル] - 1 - ブタノン)、IRGACURE 784 (ビス(η<sup>5</sup>-2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1H - ピロール - 1 - イル) - フェニル)チタニウム)、IRGACURE OXE 01 (1, 2 - オ

40

50

クタンジオン， 1 - [ 4 - ( フェニルチオ ) - ， 2 - ( O - ベンゾイルオキシム ) ] ) 、  
 I R G A C U R E O X E 0 2 ( エタノン， 1 - [ 9 - エチル - 6 - ( 2 - メチルベン  
 ゾイル ) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル ] - ， 1 - ( O - アセチルオキシム ) ) 、 I R  
 G A C U R E 7 5 4 ( オキシフェニル酢酸、 2 - [ 2 - オキソ - 2 - フェニルアセトキ  
 シエトキシ ] エチルエステルとオキシフェニル酢酸、 2 - ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) エ  
 チルエステルの混合物 ) ( 以上、BASF社製 ) 、 S p e e d c u r e T P O ( Lambson社  
 製 ) 、 K A Y A C U R E D E T X - S ( 2 ， 4 - ジエチルチオキサントン ) ( 日本化薬  
 社 ( Nippon Kayaku Co . , Ltd . ) 製 ) 、 L u c i r i n T P O 、 L R 8 8 9 3 、 L R  
 8 9 7 0 ( 以上、BASF社製 ) 、 及びユベクリル P 3 6 ( UCB社製 ) が挙げられる。

#### 【 0 0 6 7 】

( 光カチオン重合開始剤 )

光カチオン重合開始剤とは、活性エネルギー線の照射により酸を発生してカチオン重合  
 を開始する化合物をいい、公知の化合物及びそれらの混合物を挙げることができる。光カ  
 チオン重合開始剤としては、以下に挙げるものを 1 種単独でまたは 2 種以上を組み合わせ  
 て使用することができる。光カチオン重合開始剤としては、たとえば、ジアゾニウム塩、  
 ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスル  
 ホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o - ニトロベンジルスルホネートを挙げるこ  
 とができる。具体的には、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリ  
 フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のアリアルスルフォニウム塩；ジ  
 フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフ  
 ルオロホスフェート、( トリルクミル ) ヨードニウムテトラキス ( ペンタフルオロフェニ  
 ル ) ボレート等のアリアルヨウドニウム塩；フェニルジアゾニウムテトラフルオロボレー  
 ト等のアリアルジアゾニウム塩；等が挙げられる。

#### 【 0 0 6 8 】

なお、上記例示した光カチオン重合開始剤の中には、熱カチオン重合開始剤の機能と光  
 カチオン重合開始剤の機能とを兼ね備えているものもある。また、インク組成物には、光  
 ラジカル重合開始剤の項に例示した化合物のうち、光カチオン重合開始剤として機能する  
 ものを、光カチオン重合開始剤として配合してもよい。

#### 【 0 0 6 9 】

光カチオン重合開始剤の具体例としては、たとえば、ヨードニウム塩系「 I r g a c u  
 r e 2 5 0 」( チバ・ジャパン株式会社製 ) 、 トリアリアルスルホニウム塩系「 C P I -  
 2 1 0 S 」( サンアプロ株式会社製 ) を例示することができる。

#### 【 0 0 7 0 】

光重合開始剤は、 1 種単独で用いてもよく、 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【 0 0 7 1 】

光重合開始剤の質量分率は、インク組成物を 1 0 0 質量 % としたときに、 7 ~ 1 2 質量  
 % であることが好ましく、 5 ~ 1 0 質量 % であることがより好ましい。質量分率が上記範  
 囲内であると、インクの硬化性 ( 紫外線硬化速度 ) 、硬化物の基材への密着性、及び硬化  
 物の耐擦性に優れたものとすることができ、かつ、光重合開始剤の溶け残りや光重合開始  
 剤に由来する着色を避けることができる。

#### 【 0 0 7 2 】

( 重合禁止剤 )

本実施形態のインク組成物は、硬化前における重合性化合物の重合反応を抑えるため、  
 重合禁止剤を含有してもよい。重合禁止剤として、以下に限定されないが、例えば、p -  
 メトキシフェノール、クレゾール、t - ブチルカテコール、ジ - t - ブチルバラクレゾー  
 ル、ヒドロキノンモノメチルエーテル、α - ナフトール、3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 -  
 ヒドロキシトルエン、2 , 2 ' - メチレンビス ( 4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール )  
 ) 、 2 , 2 ' - メチレンビス ( 4 - エチル - 6 - ブチルフェノール ) 、 及び 4 , 4 ' - チ  
 オビス ( 3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール ) 等のフェノール化合物、p - ベンゾキ  
 ノン、アントラキノン、ナフトキノン、フェナンスラキノン、p - キシロキノン、p - ト

10

20

30

40

50

ルキノン、2, 6 - ジクロロキノン、2, 5 - ジフェニル - p - ベンゾキノン、2, 5 - ジアセトキシ - p - ベンゾキノン、2, 5 - ジカプロキシ - p - ベンゾキノン、2, 5 - ジアシロキシ - p - ベンゾキノン、ヒドロキノン、2, 5 - ジブチルヒドロキノン、モノ - t - ブチルヒドロキノン、モノメチルヒドロキノン、及び2, 5 - ジ - t - アミルヒドロキノン等のキノン化合物、フェニル - β - ナフチルアミン、p - ベンジルアミノフェノール、ジ - β - ナフチルパラフェニレンジアミン、ジベンジルヒドロキシルアミン、フェニルヒドロキシルアミン、及びジエチルヒドロキシルアミン等のアミン化合物、ジニトロベンゼン、トリニトロトルエン、及びピクリン酸などのニトロ化合物、キノンジオキシム及びシクロヘキサノンオキシム等のオキシム化合物、フェノチアジン等の硫黄化合物が挙げられる。

10

#### 【0073】

##### 〔色材〕

本実施形態のインク組成物は、色材を必須に含む。色材は、顔料及び染料のうち少なくとも一方を用いることができる。

#### 【0074】

##### （顔料）

本実施形態において、色材として顔料を用いることにより、インク組成物の耐光性を良好なものとすることができる。顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用することができる。

#### 【0075】

無機顔料としては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャネルブラック等のカーボンブラック（C・I・ピグメントブラック7）類、酸化鉄、酸化チタンを使用することができる。

20

#### 【0076】

上記無機顔料の中でも、好ましい白色を呈するため、酸化チタンが好ましい。

#### 【0077】

有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾレーキ、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキササン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料等の多環式顔料、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等）、染色レーキ（塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料が挙げられる。

30

#### 【0078】

更に詳しくは、ブラックインクとして使用されるカーボンブラックとして、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B等（以上、三菱化学社（Mitsubishi Chemical Corporation）製）、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700等（以上、コロンビアカーボン（Carbon Columbia）社製）、Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等（以上、キャボット社（CABOT JAPAN K.K.）製）、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4（以上、デグッサ（Degussa）社製）が挙げられる。

40

50

## 【 0 0 7 9 】

ホワイトインクに使用される顔料としては、C . I . ピグメントホワイト 6、18、21が挙げられる。

## 【 0 0 8 0 】

イエローインクに使用される顔料としては、C . I . ピグメントイエロー 1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、16、17、24、34、35、37、53、55、65、73、74、75、81、83、93、94、95、97、98、99、108、109、110、113、114、117、120、124、128、129、133、138、139、147、151、153、154、167、172、180が挙げられる。

10

## 【 0 0 8 1 】

マゼンタインクに使用される顔料としては、C . I . ピグメントレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、40、41、42、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57 : 1、88、112、114、122、123、144、146、149、150、166、168、170、171、175、176、177、178、179、184、185、187、202、209、219、224、245、又はC . I . ピグメントヴァイオレット 19、23、32、33、36、38、43、50が挙げられる。

20

## 【 0 0 8 2 】

シアンインクに使用される顔料としては、C . I . ピグメントブルー 1、2、3、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 34、15 : 4、16、18、22、25、60、65、66、C . I . パット ブルー 4、60が挙げられる。

## 【 0 0 8 3 】

また、マゼンタ、シアン、及びイエロー以外の顔料としては、例えば、C . I . ピグメントグリーン 7、10、C . I . ピグメントブラウン 3、5、25、26、C . I . ピグメントオレンジ 1、2、5、7、13、14、15、16、24、34、36、38、40、43、63が挙げられる。

## 【 0 0 8 4 】

上記顔料は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

## 【 0 0 8 5 】

上記の顔料を使用する場合、その平均粒子径は300nm以下が好ましく、50~250nmがより好ましい。平均粒子径が上記の範囲内にあると、インク組成物における吐出安定性や分散安定性などの信頼性に一層優れるとともに、優れた画質の画像を形成することができる。ここで、本明細書における平均粒子径は、動的光散乱法により測定される。

## 【 0 0 8 6 】

(染料)

本実施形態において、色材として染料を用いることができる。染料としては、特に限定されることなく、酸性染料、直接染料、反応性染料、及び塩基性染料が使用可能である。前記染料として、例えば、C . I . アシッドイエロー 17、23、42、44、79、142、C . I . アシッドレッド 52、80、82、249、254、289、C . I . アシッドブルー 9、45、249、C . I . アシッドブラック 1、2、24、94、C . I . フードブラック 1、2、C . I . ダイレクトイエロー 1、12、24、33、50、55、58、86、132、142、144、173、C . I . ダイレクトレッド 1、4、9、80、81、225、227、C . I . ダイレクトブルー 1、2、15、71、86、87、98、165、199、202、C . I . ダイレクトブラック 19、38、51、71、154、168、171、195、C . I . リアクティブレッド 14、32、55、79、249、C . I . リアクティブブラック 3、4、35が挙げられる。

40

## 【 0 0 8 7 】

50

上記染料は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００８８】

色材の質量分率は、優れた隠蔽性及び色再現性が得られるため、インク組成物を１００質量％としたときに、１～２０質量％であることが好ましい。

【００８９】

特に、色材のうち酸化チタンの質量分率は、黒地基材上での隠蔽性確保のため、インク組成物を１００質量％としたときに、１２～１８質量％であることが好ましく、１４～１６質量％であることがより好ましい。

【００９０】

〔分散剤〕

本実施形態のインク組成物が顔料を含む場合、顔料分散性をより良好なものとするため、分散剤をさらに含んでもよい。分散剤として、特に限定されないが、例えば、高分子分散剤などの顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤が挙げられる。その具体例として、ポリオキシアルキレンポリアルキレンポリアミン、ビニル系ポリマー及びコポリマー、アクリル系ポリマー及びコポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系ポリマー、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー、及びエポキシ樹脂のうち一種以上を主成分とするものが挙げられる。高分子分散剤の市販品として、味の素ファインテクノ社製のアジスパーシリーズ、ノベオン（Noveon）社から入手可能なソルスパーズシリーズ（Solspers 36000等）、ＢＹＫ社製のディスパービックシリーズ、楠本化成社製のディスパロンシリーズが挙げられる。

【００９１】

〔界面活性剤〕

本実施形態のインク組成物は、硬化したインクにおける耐擦性を良好にすることができ、界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、シリコーン系界面活性剤として、ポリエステル変性シリコーンやポリエーテル変性シリコーンを用いることができ、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン又はポリエステル変性ポリジメチルシロキサンを用いることが特に好ましい。具体例としては、ＢＹＫ－３４７、ＢＹＫ－３４８、ＢＹＫ－ＵＶ３５００、３５１０、３５３０、３５７０（以上、ＢＹＫ社製商品名）を挙げることができる。

【００９２】

〔その他の添加剤〕

本実施形態のインク組成物は、上記に挙げた添加剤以外の添加剤（成分）を含んでもよい。このような成分としては、特に制限されないが、例えば従来公知の、重合促進剤、浸透促進剤、及び湿潤剤（保湿剤）、並びにその他の添加剤があり得る。上記のその他の添加剤として、例えば従来公知の、定着剤、防黴剤、防腐剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、キレート剤、ｐＨ調整剤、及び増粘剤が挙げられる。

【００９３】

〔被記録媒体〕

本実施形態の紫外線硬化型インクジェット用インク組成物は、後述するインクジェット記録方法を利用して、被記録媒体上に吐出されること等により、記録物が得られる。この被記録媒体としては、パッケージ基材又は半導体基材が好ましい。すなわち、上記インク組成物は、被記録媒体としてのパッケージ基材等に記録するという用途に適している。なぜなら、パッケージ基材等にマーキングする際に用いられるインクには、優れた硬化性、密着性、及び耐擦性が求められるからである。

なお、上記で定義したように、パッケージ基材は、半導体チップ等を封入する保護基材を意味し、半導体基材は、半導体チップ等であって直接基材にもなるウエハーも含む意味である。そして、上記の半導体チップ等を封入して製造されたものが電子部品（ＩＣパッケージ）となる。この電子部品を一以上集積して構成されたものが電子機器となる。

【００９４】

パッケージ基材の規格としては、例えば、ＰＧＡ（Pin Grid Array）、

10

20

30

40

50

DIP (Dual Inline Package)、SIP (Single Inline Package)、ZIP (Zigzag Inline Package)、DO (Diode Outline) パッケージ、及び TO (Transistor Outline) パッケージ等の挿入形パッケージ、並びに P-BGA (Plastic Ball grid array)、T-BGA (Tape Ball grid array)、F-BGA (Fine Pitch Ball grid array)、SOJ (Small Outline J-leaded)、TSOP (Thin Small Outline Package)、SON (Small Outline Non-leaded)、QFP (Quad Flat Package)、CFP (Ceramic Flat Package)、SOT (Small Outline Transistor)、PLCC (Plastic leaded chip carrier)、LGA (Land grid array)、LLCC (Lead less chip carrier)、TCP (Tape carrier package)、LLP (Leadless Leadframe Package)、及び DFN (Dual Flatpack Non-leaded) 等の表面実装形パッケージが挙げられる。

10

#### 【0095】

パッケージ基材の市販品として、例えば、東芝セミコンダクター社 (Toshiba Semi-Conductor Co., Ltd.) 製の汎用ロジック IC パッケージ (SOP14-P-300-1.27A)、ルネサスエレクトロニクス社 (Renesas Electronics Corporation) 製の表面実装型パッケージ (UPA2350B1G)、シャープ社 (Sharp Corporation) 製の表面実装型パッケージ (P-LFBGA048-0606)、及びローム社 (ROHM Co., Ltd.) 製のシリアル EEPROM (BR24L01A) が挙げられる。

20

#### 【0096】

パッケージ基材の材質としては、電子部品本体へのインクの浸透を防ぐため、非吸収性材質が挙げられる。この非吸収性材質の具体例としては、以下に限定されないが、金、銀、銅、アルミニウム、鉄-ニッケル系合金、ステンレス、及び真鍮などの金属、並びに半導体 (例えばシリコン)、炭化物、窒化物 (例えば窒化珪素)、及びホウ化物などの無機物質、並びにシリコン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、及びポリメチルメタアクリレート (PMMA) 等の有機物質が挙げられる。

#### 【0097】

中でも、インクとの密着性に優れるため、パッケージ基材としては、シリコン又はエポキシ樹脂がより好ましい。このように、シリコン又はエポキシ樹脂からなるパッケージ基材を電子部品の封止材として用いることで、パッケージ基材の外面に、上記実施形態のインク組成物を好適に記録 (マーキング) することができる。

30

#### 【0098】

一方、半導体基材 (ウエハー) の市販品として、例えば、信越化学工業社 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 製の 300mm シリコンウエハー、SUMCO 社製の SOI ウエハー、及びコバレントマテリアル社 (Covalent Materials Corporation) 製のポリッシュトウエハーが挙げられる。半導体基材の材質としては、例えばシリコン、ゲルマニウム、及びセレンが挙げられる。

40

#### 【0099】

なお、上記電子機器として、例えば、USB メモリー、メモリーカード、SD メモリーカード、メモリースティック (MEMORY STICK (登録商標))、スマートメディア (Smart Media (登録商標))、xD ピクチャーカード、及びコンパクトフラッシュ (登録商標) 等のフラッシュメモリーカードが挙げられる。

#### 【0100】

ここで、パッケージ基材等へのマーキング方法を説明する。

#### 【0101】

まず、半導体基材としてウエハー上にマーキングする場合、ダイシング (dicing) 前のウエハー上にマーキングしてもよいし、あるいはウエハー上に回路を形成した後、

50

チップ状にダイシングした半導体チップ上にマーキングしてもよい。後者の場合、IC（集積回路）が形成されたシリコンウエハーは、回路形成工程中、ウエハー表面に酸化ケイ素膜を形成するのが一般的である。酸化ケイ素膜を形成する方法として、例えば、厚さの制御に優れた方法の一つである高周波スパッタリング法が挙げられる。この方法を利用して、ターゲット材料である二酸化ケイ素をシリコンウエハー上にスパッタリングすることができる。

#### 【0102】

次に、パッケージ基材へマーキングする場合、半導体チップを封入後のパッケージ基材上にマーキングしてもよく、半導体チップの封入前のパッケージ基材上にマーキングしてもよい。

10

#### 【0103】

電子部品は、半導体チップのパッドとリードフレームとをボンディングし、チップ全体を封止剤と共にパッケージ基材に封入することにより作製する。当該封止剤として、以下に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、及びシリコン樹脂が挙げられる。このようにして作製された電子部品上（外面）にマーキングを行うことができる。

#### 【0104】

なお、当該インク組成物を非吸収性の被記録媒体に適用した場合、紫外線を照射した後に乾燥工程を設けること等が必要となり得る。

#### 【0105】

このように、本実施形態によれば、インクの硬化性、硬化物の基材への密着性、及び硬化物の耐擦性に優れた紫外線硬化型インクジェット用インク組成物を提供することができる。

20

#### 【0106】

##### 〔記録物〕

本発明の一実施形態は、記録物に係る。当該記録物は、上記実施形態のインク組成物が、被記録媒体としてのパッケージ基材等に記録されたものであり、パッケージ基材等と、そのパッケージ基材等に記録された上記インク組成物の硬化物とを備える。上記記録物は、インク組成物の硬化性に優れると共に、パッケージ基材等とその上に付着し硬化したインク組成物（硬化物）との密着性に優れ、かつ、当該硬化物が耐擦性に優れるという特徴を有する。

30

#### 【0107】

##### 〔インクジェット記録方法〕

本発明の一実施形態は、インクジェット記録方法に係る。当該インクジェット記録方法は、上記実施形態のインク組成物をパッケージ基材等（被記録媒体）上に吐出する吐出工程と、上記吐出工程により吐出されて付着したインク組成物に、所定範囲に発光ピーク波長を有する紫外線を照射して、当該インク組成物を硬化する硬化工程を含むものである。このようにして、パッケージ基材等上で紫外線照射された硬化物が形成される。以下、上記の各工程を詳細に説明する。

#### 【0108】

40

##### 〔吐出工程〕

上記吐出工程においては、従来公知のインクジェット記録装置を用いることができる。インク組成物の吐出の際は、インク組成物の粘度を、 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下とするのが好ましく、 $5 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  とするのがより好ましい。インク組成物の粘度が、インク組成物の温度を室温として、あるいは、インク組成物を加熱しない状態として上記のものであれば、インク組成物の温度を室温として、あるいはインク組成物を加熱せずに吐出させればよい。一方、インク組成物を所定の温度に加熱することによって粘度を好ましいものとして吐出させてもよい。このようにして、良好な吐出安定性が実現される。

#### 【0109】

##### 〔硬化工程〕

50

次に、上記硬化工程においては、パッケージ基材等上に吐出されて付着したインク組成物が、紫外線の照射によって硬化する。

具体的には、紫外線の照射によって、重合性化合物の重合反応が開始する。また、インク組成物に含まれる光重合開始剤が紫外線の照射により分解して、ラジカル、酸、及び塩基などの開始種を発生し、重合性化合物の重合反応が、その開始種の機能によって促進される。このとき、インク組成物において光重合開始剤と共に増感色素が存在すると、系中の増感色素が紫外線を吸収して励起状態となり、光重合開始剤と接触することによって光重合開始剤の分解を促進させ、より高感度の硬化反応を達成させることができる。

#### 【0110】

本実施形態において用いられる紫外線源は、紫外線発光ダイオード（UV-LED）である。従来、インクの硬化手段としてはメタルハライドランプが一般的である。しかし、近年、省スペース及び省エネルギーを実現するため、パッケージ基材等にマーキング（記録）するための紫外線硬化型インク組成物は、LED光源により硬化されることが望まれている。また一方で、メタルハライドランプによる硬化の場合、ランプから放出される熱により、硬化時におけるパッケージ基材等表面の温度が170℃近傍まで上昇するため、半導体チップ等をパッケージしてなる電子部品の製造工程において改良の余地がある。そこで、上記のとおり、紫外線源としてUV-LEDを用いることにより、パッケージ基板表面の温度上昇を抑制することができる。さらに、UV-LEDは、小型、高寿命、高効率、及び低コストであるため、紫外線硬化型インクジェット用光源として好適である。

#### 【0111】

ここで、上記実施形態のインク組成物は、360～420nmの範囲、好ましくは365～395nmの範囲に発光ピーク波長を有するUV-LEDから紫外線を照射することにより硬化可能である。また、照射エネルギーは、800mJ/cm<sup>2</sup>以下が好ましい。

#### 【0112】

上記の場合、上記実施形態のインク組成物の組成に起因して低エネルギー且つ高速での硬化が可能となる。照射エネルギーは、照射時間に照射強度を乗じて算出される。上記実施形態のインク組成物の組成によって照射時間を短縮することができ、この場合、記録速度が増大する。他方、上記実施形態のインク組成物の組成によって照射強度を減少させることもでき、この場合、装置の小型化やコストの低下が実現する。その際の紫外線照射にUV-LEDを用いることが好適であることを本発明者らは見出したのである。このようなインク組成物は、上記波長範囲の紫外線照射により分解する光重合開始剤を含むことにより得られ、上記波長範囲の紫外線照射により重合を開始する重合性化合物を含むと、より低エネルギー且つ高速での硬化が可能となる。なお、発光ピーク波長は、上記の波長範囲内に1つあってもよいし複数あってもよい。複数ある場合であっても上記発光ピーク波長を有する紫外線の全体の照射エネルギーを上記の照射エネルギーとする。

#### 【0113】

##### 〔加熱工程〕

また、上記硬化工程を通じてインク組成物が硬化されて得られる硬化物に、加熱処理を施してもよい。この加熱処理を行うことにより、硬化反応の際に光重合開始剤が開裂して低分子量化したもの及び未反応の重合性化合物など、低分子成分をインクの硬化物から揮発させることができる。その結果、硬化物の基材への密着性及び硬化物の耐擦性を一層良好なものとすることができる。

#### 【0114】

上記加熱処理における加熱温度は、150～200℃であり、170～190℃であることが好ましい。加熱温度が150℃以上であると、密着性及び耐擦性を優れたものとすることができる。他方、加熱温度が200℃以下であると、密着性及び耐擦性を安定して良好なものとすることができる。

#### 【0115】

このように、本実施形態によれば、インクの硬化性、硬化物の基材への密着性、及び硬化物の耐擦性のいずれにも優れた紫外線硬化型インクジェット用インク組成物を用いた記

10

20

30

40

50

録物及びインクジェット記録方法を提供することができる。

【実施例】

【0116】

以下、本発明の実施形態を実施例によってさらに具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0117】

[使用原料]

下記の実施例及び比較例において使用した原料は、以下の通りである。

【0118】

〔光重合開始剤〕

- ・IRGACURE 819 (BASF社製商品名、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、表1では819と略記した。)
- ・DAROCURE TPO (BASF社製商品名、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド、表1ではTPOと略記した。)
- ・IRGACURE OXE01 (BASF社製商品名、1,2-オクタンジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)]、オキシムエステル化合物、表1ではOXE01と略記した。)
- ・Irgacure 250 (チバ・ジャパン株式会社製)
- ・CPI-210S (サンアプロ株式会社製)

10

【0119】

〔顔料〕

- ・Tipaque (登録商標) CR-60-2 (石原産業社 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) 製商品名、酸化チタン、平均粒径0.21  $\mu$ m、表1では酸化Tiと略記した。)

20

【0120】

〔分散剤〕

- ・Solspers 36000 (Noveon社製商品名) [重合禁止剤]
- ・p-メトキシフェノール (関東化学社製商品名、表1ではMEHQと略記した。)

【0121】

〔界面活性剤〕

- ・BYK-3500 (ビュッケミー (BYK-Chemie) 社製商品名、ポリシロキサン、両末端、表1ではBYK3500と略記した。)

30

【0122】

〔重合性化合物〕

- ・アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル (VEEAと略す)、(日本触媒社製)
- ・N-ビニルカプロラクタム (NVCと略す)、(ISP社製)
- ・フェノキシエチルアクリレート (PHAと略す)、(大阪有機化学工業社製)
- ・ペンタエリスリトールトリアクリレート、(サートマー社製)
- ・ジエチレングリコールモノビニルエーテル、(丸善石油化学社製)
- ・ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、(東亜合成社製)

40

【0123】

〔基材〕

- ・基材 (パッケージ基材) : エポキシ樹脂面1 (シャープ社製、面実装型パッケージ、型番「P-LFBGA048-0606」)

【0124】

[実施例、比較例]

〔顔料分散液の作製〕

インク組成物の作製に先立ち、顔料分散液を作製した。上記の顔料を60質量%、分散剤を5質量%、重合性化合物としてのVEEA (インクB1) またはフェノキシエチルア

50

クリレート（インク B 2）を 35 質量 % の割合で、それぞれ混合し、1 時間スターラーで攪拌した。攪拌後の混合液をビーズミルで分散し、顔料分散液を得た。なお、分散条件は、直径 0.65 mm のジルコニアビーズを 70 % の充填率で充填し、周速を 9 m / s とし、分散時間を 2 ~ 4 時間とした。

# 【 0 1 2 5 】

## 〔インク組成物の作製〕

下記表 1 に記載の成分を、表 1 に記載の組成（単位：質量 %）となるように添加し（表 1 中、顔料と V E E A もしくは P E A の一部とは上記顔料分散液として添加）、これを常温で 1 時間混合攪拌して完全に溶解させた。これを、さらに 5 μ m のメンブランフィルターでろ過して、各インク組成物を得た。

また、基材に直接付着される本発明の形態である第 1 インク（アンダーコート用インク）は、表 1 の配合表に従い混合し、上記フィルターでろ過してインクを得た。

# 【 0 1 2 6 】

## 【表 1】

|        |                           | 第1インク |       |       |       | 第2インク |       |
|--------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|        |                           | インクA1 | インクA2 | インクA3 | インクA4 | インクB1 | インクB2 |
| 開始剤1   | Irgacure 819              | 4     | 4     | 4     |       | 4     | 4     |
|        | Darocure TPO              | 5     | 5     | 5     |       | 5     | 5     |
|        | Irgacure OXE01            |       |       |       |       |       |       |
| 開始剤2   | CPI-210S                  | 2     | 2     | 2     | 3     |       |       |
|        | Irgacure250               | 2     | 2     | 2     | 3     |       |       |
| 顔料     | 酸化チタンCR60-2(石原産業社製)       |       |       |       |       | 15    | 15    |
| 分散剤    | ソルスパーズ36000               |       |       |       |       | 1.3   | 1.3   |
| 重合禁止剤  | ハイドロキノンモノメチルエーテル          |       |       |       |       | 0.1   | 0.1   |
| 界面活性剤  | BYK-3500                  |       |       |       |       | 0.2   | 0.2   |
| 重合性化合物 | アクリル酸2-(2-ビニロキシエトキシ)エチル   | 87.0  |       |       | 47.0  | 38.9  | 0.0   |
|        | N-ビニルカプロラクタム              |       |       |       |       | 8.0   | 30.0  |
|        | フェノキシエチルアクリレート            |       |       |       |       | 12.5  | 25.0  |
|        | ペンタエリスリトールトリアクリレート        |       |       |       |       | 15.0  | 19.4  |
|        | ジエチレングリコールモノビニルエーテル       |       |       | 87.0  | 47.0  |       |       |
|        | ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル |       | 87.0  |       |       |       |       |
| total  |                           | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

# 【 0 1 2 7 】

## 〔評価項目〕

各実施例及び比較例で調製したインク組成物について、以下の方法により硬化性及び密着性を評価した。

# 【 0 1 2 8 】

## 〔硬化性〕

インクジェットプリンター P X - G 5 0 0 0（セイコーエプソン社（Seiko Epson Corporation）製商品名）を用いて、上記のインク A 1 および B 1 をそれぞれのノズル列に充填した。常温、常圧下で、上記基材上に、インク A 1 を記録解像度 7 2 0 d p i × 7 2

0 d p i 及び液滴重量 4 n g の条件で、ベタパターン画像を印刷した。なお、このベタパターン画像は、記録解像度で規定される最小記録単位領域である画素の全ての画素に対してドットを記録した画像である。

上記の印刷と共に、キャリッジの横に搭載した紫外線照射装置内の U V - L E D から、照射強度が 4 0 0 m W / c m<sup>2</sup> であり、且つ波長が 3 9 5 n m である紫外線を 5 0 0 m J / c m<sup>2</sup> 照射してベタパターン画像を完全ではないが硬化させた。

さらに、インク B 1 は、インク A 1 と同じ条件で、インク A 1 が印字された領域に印刷及び紫外線照射を行い硬化させた。画像（塗膜表面）のタック感がなくなった時点で硬化したものと判断した。

評価は、硬化の際に要した紫外線の照射エネルギーを算出することにより行った。照射エネルギー [ m J / c m<sup>2</sup> ] は、光源から照射される被照射表面における照射強度 [ m W / c m<sup>2</sup> ] を測定し、これと照射継続時間 [ s ] との積から求めた。照射強度の測定は、紫外線強度計 U M - 1 0、受光部 U M - 4 0 0（いずれもコニカミノルタセンシング社（KONICA MINOLTA SENSING, INC.）製）を用いて行った。

インク A 2 ~ A 4 及び B 2 も同様に評価を行った。

評価基準は以下のとおりである。及び○が実用上許容できる評価基準である。評価結果を下記表 2 に示す。

- ： 5 0 0 m J / c m<sup>2</sup> 未満
- ： 5 0 0 m J / c m<sup>2</sup> 以上 8 0 0 m J / c m<sup>2</sup> 未満
- ×： 8 0 0 m J / c m<sup>2</sup> 以上

【 0 1 2 9 】

【 表 2 】

|      | 第1インク | 第2インク | 硬化性 | 密着性 |
|------|-------|-------|-----|-----|
| 実施例1 | A1    | B1    | ◎   | ◎   |
| 実施例2 | A1    | B2    | ○   | ○   |
| 実施例3 | A2    | B1    | △   | ○   |
| 実施例4 | A2    | B2    | △   | △   |
| 実施例5 | A3    | B1    | ○   | ○   |
| 実施例6 | A3    | B2    | △   | △   |
| 実施例7 | A4    | B1    | △   | △   |
| 実施例8 | A4    | B2    | △   | △   |
| 比較例1 | なし    | B1    | △   | ×   |
| 比較例2 | なし    | B2    | △   | ×   |

【 0 1 3 0 】

〔 密着性 〕

上記基材に、上記硬化性の評価項目と同様のベタパターン画像の印刷を行い、次いで上記硬化性の評価項目と同様の紫外線をベタパターン画像が硬化するまで行った。

【 0 1 3 1 】

そして、J I S K - 5 6 0 0 - 5 - 6（I S O 2 4 0 9）（塗料一般試験法 - 第 5 部：塗膜の機械的性質 - 第 6 節：付着性（クロスカット法））に準じて、パッケージ基材等とベタパターン画像との密着性の評価を行った。ここで、上記クロスカット法について説明する。

切込み工具として単一刀切り込み工具（一般に市販されているカッター）と、単一刀切り込み工具を用いて等間隔に切り込むためのガイドと、を用意した。

まず、塗膜に対して垂直になるように切込み工具の刃を当てて、記録物に 6 本の切り込

みを入れた。この6本の切込みを入れた後、90°方向を変え、既に入れた切り込みと直交するよう、さらに6本の切り込みを入れた。

次に、約75mmの長さになるよう透明付着テープ(幅 $25 \pm 1$ mm)を取り出し、塗膜に形成された格子状にカットした部分にテープを貼り、塗膜が透けて見えるように十分指でテープを擦った。次に、テープを、擦り終わってから60°に近い角度で、0.5~1.0秒で確実に塗膜から剥離した。

【0132】

評価基準は以下のとおりである。及び○が実用上許容できる評価基準である。評価結果を表1に示す。

：どの格子の目にも剥がれが殆ど見られない(JIS K-5600-5-6におけるランク0又はランク1)。

○：格子の一部に剥がれが認められる(JIS K-5600-5-6におけるランク2又はランク3)。

×：格子の50%以上に剥がれが認められる(JIS K-5600-5-6におけるランク4又はランク5)。

【0133】

上記表2より、第1インク及び第2インクともにVEEAを含む場合は最も特性が優れる。(実施例1、2)また、第1インクにVEEAを含む場合は、ビニルエーテル、オキセタンを含む場合よりも良好である。そして、開始剤として、ラジカル系とカチオン系の双方を含む方が良好である(実施例7、8)。

【0134】

本発明の効果は次のように推測する。基材に直接付着される第1インクがカチオン重合反応を含インクであると、該インクの硬化収縮が小さいので、硬化後の基材からの浮きもなくなり密着性に優れる。さらに第2インクとしてVEEAのようなラジカル重合性とカチオン重合性の反応を可能とする重合性化合物を、第1インク付着部に対して付着させることによって、ラジカル反応が素早く進むとともに下地の第1インクとのカチオン反応が進むので、硬化性及び密着性も優れる硬化物が得られるものである。

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 彰雄

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01

2H186 AA17 AB03 AB04 AB06 AB11 AB39 AB51 AB63 BA08 DA08

FA07 FB04 FB11 FB15 FB34 FB35 FB36 FB38 FB45 FB46

FB48 FB56

4J039 BC12 BC31 BE27 EA03 EA06 FA06 GA21 GA24