

총설 : 최신 잉크제트 인쇄기술 - UV 경화형 제트잉크 -

정경모 · 원종명¹ · 이용규^{1†} · 코세키 켄이치
접수일(2014년 4월 8일), 수정일(2014년 4월 21일), 채택일(2014년 4월 23일)

Review : The Advanced Inkjet Printing Technology - UV curable Jet Ink -

Kyoung Mo Jeong, Jong Myung Won¹, Yong Kyu Lee^{1†} and Ken'ichi Koseki
Received April 8, 2014; Received in revised form April 21, 2014; Accepted April 23, 2014

ABSTRACT

The aim of this reviews is to introduce the information concerning design of the UV-curable jet ink composition in order to provide a good adhesive property on non-porous surface. In order to clarify the viscosity dependence of flying speed for the UV curable jet ink, rheological analysis and observation of the flying state of the ink were carried out. The relationship between ink formulas and adhesive property on non-porous surface was investigated. It was examined the adhesive property of radical polymerization type UV curable jet ink included hydrogen abstraction type photo-initiator, it was expected that the strong adhesive strength can be obtained between the ink and non-porous surface in this study. UV curable jet ink with a slight amount of water was prepared. Optimum ratio of the cationic polymerization type UV curable jet ink shows an adequate adhesive strength towards two kinds of non-porous surface such as glass, poly(vinyl chloride) when tests were conducted on the ink jet-printing test machine.

Keywords : *UV-curable jet ink, radical polymerization, cationic polymerization, adhesion, non-porous surface*

• 일본 찰바대 대학원 융합과학연구소 (Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan).

¹ 강원대학교 산림환경과학대학 제지공학과 (Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea).

† 교신저자 (Corresponding author): E-mail; yklee@kangwon.ac.kr

1. 서론

잉크젯 프린터는 최근에 컴퓨터의 출력디바이스와 산업용 프린터로서 폭넓게 사용되게 되고 있으며 화질의 향상과 저가격화의 실현으로 개인 사용자에게 의한 사용이 비약적으로 증가되고 있다. 이것은 고품위의 화상정보를 고속으로 인자가 가능한 잉크젯 프린터가 인쇄물의 내구성까지 확보하면서 출력기로서 그 지위를 인정받고 있는 것에 기인한다.^{1,2)}

잉크젯 기술은 종이 또는 다양한 비흡수성 기재표면에 정착시켜 화상을 형성하는 것으로 실용화 기술이 검토되기 시작한 1970년대에는 오늘날과 같이 그 대응 범위가 광범위한 기술로 발전하리라고 미처 예상하지 못했을 것이다. 그러나 잉크 방울을 토출시켜 화상을 형성하는 방식인 잉크젯 기술은 헤드의 다열 노출화와 싱글패스(single pass) 방식의 개발 등, 장치의 진보에 의해 인쇄기에 필적하는 고속화를 달성하고 잉크 방울의 미세화 기술과 색재의 고기능화, 아울러 잉크를 흡수하는 흡수층의 재료개발 등에 의해 은염사진에 필적하는 고품질의 내후성을 갖는 화상을 얻을 수 있을 정도로 발전하였다.¹⁾

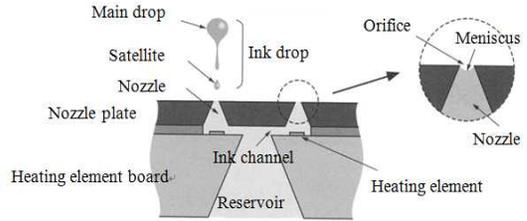
잉크젯 기술은 고속의 비접촉식 방식으로 필요한 장소에 필요량의 기능성 재료를 정확하게 탄착시키는 기술이다. 본 논문에서는, 다양한 분야에 응용상의 이점을 갖는 UV경화형 제트잉크에 관련하여 연구한 내용을 보고하고 산업분야에 적용된 예에 대해서 소개하고자 한다. 또한 이에 앞서 잉크젯 인쇄기술에 대한 이해를 돕기 위해 프린터헤드 기술과 잉크의 분류와 요구특성에 대해서 개론한다.

2. 프린터 헤드기술

현재 사용되고 있는 잉크젯 프린터 방식은 크게 두 가지로 나뉘어 진다. 산업용도에서 사용되는 고속 토출의 연속방식과 개인 사용자 등에서 사용되는 드롭 온 디멘드 방식이다.

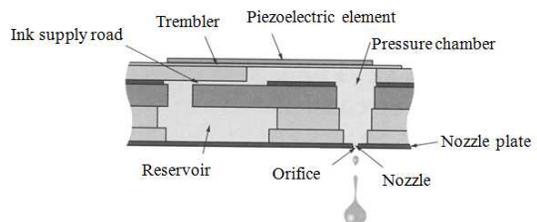
2.1 드롭 온 디멘드

드롭 온 디멘드 방식은 다시 서멀 방식과 피에조 방식으로 나뉘어 진다. 헤드로부터 미디어까지 거리는



(a) Thermal ink jet head

Fig. 1-a. Fundamental structures of the three kinds of print head.



(b) Piezo ink jet head

Fig. 1-b. Fundamental structures of the three kinds of print head.

1 mm정도이고, 구동 주파수는 30 kHz 전후이다.

(가) 서멀 잉크젯

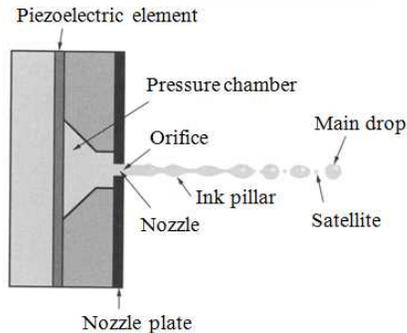
서멀방식은 잉크실 내의 히터를 순간적으로 가열하는 것에 의해 기포를 발생시키고, 그 체적변화에 의해 20~30 μm정도의 아주 작은 노즐로부터 잉크를 토출시킨다. 구조가 단순하기 때문에 고밀도화가 가능하다 (Fig. 1, (a)).^{1,3)}

(나) 피에조 잉크젯

피에조 방식은 잉크실의 피에조 소자가 전압인가에 의해 변형되는 것을 이용하여 잉크를 토출시킨다. 분사량의 제어가 비교적 용이하나 헤드의 구조가 복잡하고 기포가 들어가면 압력제어가 곤란한 것이 단점이다. 각종 기능재료를 잉크젯용 잉크로써 사용할 경우, 가열방식이 재료에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있으므로 일반적으로 피에조 방식의 헤드가 이용되는 경우가 많다(Fig. 1, (b)).^{1,3)}

2.2 연속주사형 잉크젯

연속방식은 잉크실에 고압을 가해, 초음파에 의해 진동시키는 것으로 미소한 잉크 방울을 토출시킨다. 토출된 잉크 방울에 전하를 부여해 전계에 의해 비상방



(c) Continuous jet type ink jet head

Fig. 1-c. Fundamental structures of the three kinds of print head.

향을 콘트롤하고 화상을 형성한다. 사용되지 않은 잉크는 회수되어 재이용된다. 고점도와 속건성의 잉크도 사용 가능한 특징을 가지고 있고, 약 400 kHz에서의 구동이 가능하며 300 m/분이라는 고속 인쇄가 가능하다. 장치의 구조적인 측면에서 소형화라고 하는 과제가 있지만 공업용의 마킹(marking)과 폼인쇄의 넘버링 등에 이용되고 있다. 헤드로부터 인쇄매체까지의 거리를 1 cm 이상 두는 것도 가능해서 요철이 있는 표면에도 인자가 가능하다(Fig. 1, (c)).^{1,3)}

3. 잉크의 분류 및 요구특성

3.1 잉크의 분류와 특징

3.1.1 용매에 의한 분류

용매의 종류에 따라 수계, 오일계, 용제계 잉크로 구분할 수 있다. 수계와 오일계 잉크는 인쇄매체에 침투함으로써, 용제계 잉크는 용제의 증발에 의해 건조된다.

(가) 수계 잉크

인쇄분야에서는 수성안료 잉크가 주로 이용되고 있다. 오프셋 인쇄의 품질을 나타내기 위해서는 안료 응집기술과 양이온성 처리액에 의한 전처리 등으로 번짐을 억제하고 화질향상을 목적으로 잉크를 설계할 필요가 있다. 신문인쇄 분야에서는 번짐과 뒤틀림 등의 과제는 있지만 수성안료 잉크를 이용한 분속 150 m의 드롭 온 디펜드 방식에서의 인쇄가 검토되어지고 있다. 그밖에 라텍스를 이용한 수계안료 잉크가 개발되어 인

자 후에 히터에 의해 강제 건조하는 것으로 내구성이 풍부한 피막을 형성할 수 있는 것으로 보고되고 있다.^{1,3)}

(나) 오일계 잉크

오일계 잉크는 고비점의 지방족 탄화수소계 용제와 대두유 등으로 이루어지고 토출 안정성이 우수하므로 고속 사무용 프린터 등에 이용되고 있다.

3.1.2 구성면에 의한 분류

잉크를 구성면에서 분류하면, 용제계와 무용제계로 크게 나눌 수 있다.

(가) 용제계 잉크

용제계 잉크는 폴리 염화비닐을 이용한 사인보드(sign board)와 간판 등에 사용될 수 있다. 용제에는 메틸에틸케톤과 시클로헥산은 등이 이용되고 있지만 알콜계와 글리콜 디에테르계 등의 저항기·저자극성의 친환경 용매로의 이행이 이루어지고 있다.^{1,3)}

(나) 무용제계 잉크

무용제계 잉크에서는 적외선 조사 등에 의해 중합하고 건조시키는 UV 경화형 잉크와 가열해서 용융상태로 토출시키고 상변화에 의해 정착시키는 솔리드 잉크가 있다. UV 경화형 잉크는 플라스틱 등의 비흡수성 기재에 대한 인자를 위해 주로 이용되고 있으며 환경 친화적인 잉크로서 주목되고 있다.^{1,3)}

3.1.3 색재에 의한 분류

색재에는 시안, 마젠타, 옐로 및 블랙의 염료 또는 안료가 기본적으로 이용될 수 있다. 색재현의 관점에서 담색(淡色)의 잉크가 사용되는 것도 있다. 산업용도에서는 산화티탄을 이용한 백색잉크가 이용되어지고 있지만 밀도가 높기 때문에 안정적인 분산이 해결해야 될 과제로 언급되고 있으며, 그 해결책으로서 공동(空洞) 수지를 이용한 백색 잉크의 검토도 행해지고 있다.^{1,3)}

염료계의 잉크는 색 재현성과 광택성이 우수하지만, 일반적으로 내수성과 내광성에 문제가 있다. 최근 들어 색재의 분자구조를 개량하는 것에 의해 내오존성 등이 향상되고 프린터의 보존성이 좋아지고 있다. 안료계 잉크는 내수성과 내광성이 양호하지만 광택을 내기 어렵고 분산이 충분하지 않으면 노즐의 막힘이 일어나기 쉽다.^{1,3)}

4. UV 경화형 제트 잉크

빛을 쏘이면 경화 건조되는 성질을 갖는 UV 경화형 제트잉크는 산업 인쇄분야, 프린트 기관의 심벌인쇄와 옥외광고, 사인 디스플레이(sign & display) 등과 같이 다양한 분야에 이용되고 있으며, 계속적으로 그 응용이 이루어지고 있다. 환경부하가 적기 때문에 용제계 잉크를 대신하여 업무용 와이드 포맷 프린터에도 이용되고 있다. 산업인쇄 분야에서도 온디맨드 인쇄의 특징을 살려 통상의 인쇄용지에 옅색인쇄와 조합한 고품질 잉크젯 무판인쇄가 검토되고 있는 것으로 알려져 있다. 특히, UV 경화형 제트잉크는 경화반응의 형태에 따라 라디칼 중합형과 양이온 중합형으로 분류할 수 있다.^{1,4)}

라디칼 중합형은 모노머 등의 소재의 선택범위가 넓고 경화피막의 물성을 만족시키기 쉽지만 산소에 의한 중합장애를 받는 등의 해결과제 또한 안고 있다. 이것에 비해 양이온 중합형은 산소의 영향은 받지 않지만 수분의 영향과 재료 선택의 한계 등의 문제점이 있다. 따라서 이러한 특징을 이해하고 잉크를 설계할 필요가 있다.^{1,5)} 본 장에서는 앞서 문제점으로 지적된 부분들을 이해하고 보완하는 측면에서, UV 경화형 제트 잉크의 설계와 관련하여 연구된 내용에 대해 보고한다.

4.1 잉크의 제작

라디칼 중합형 제트잉크의 기본조성은 Table 1에 나타내었고, 라디칼 중합형 모노머의 화학구조는 Fig. 2에 나타내었다.

3관능 모노머로서는 Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate (이하 TMPTA)와 Pentaerythritol triacrylate (PETA)를 이용하였다. 2관능모노머로서는 polyethyleneglycol diacrylate (PEGDA, n=4,13), 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA), 1,9-Nonanediol

Table 1. Composition of UV curable jet ink (Radical polymerization type)

Component	Content(wt %)
Tri-functional monomer	32.5~33
Di-functional monomer	32.5~33
Mono-functional monomer	23
Photo-initiator	5
Pigment	5
Dispersing agent	1~2

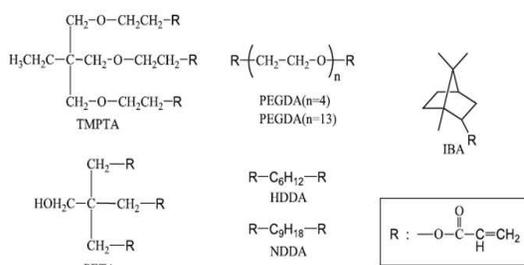


Fig. 2. Chemical structures of the radical polymerization type monomers.

diacrylate (NDDA)를 이용하였다. 단관능 모노머는 Isobornyl acrylate (IBA)를 이용하였다.

Fig. 3에 나타낸 것과 같이 광중합개시제로는 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropane-1-on (Irgacure 907)과 2,4-Diethyl- thioxanthone (DETX)을 이용하였고, 안료로는 카본블랙과 절형구조의 고분자 분산제를 첨가하였다.

양이온 중합형 제트잉크의 기본조성은 광양이온 중합형 모노머, 광중합 개시제, 안료 및 안료 분산제로 구성된다(Table 2).

개환 양이온 중합형 모노머로서 1,2-Epoxy-4-(2-methyl oxiranyl)-1-methylcyclohexane (CEL 3000), (3',4'-Epoxy-cyclohexane) methyl-3', 4'-epoxycyclohexyl-

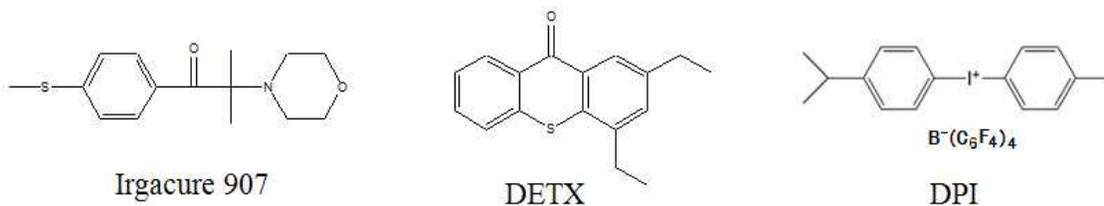


Fig. 3. Chemical structures of the photo-initiators.

Table 2. Composition of the cationic polymerization type UV-curable jet ink

Component	Content(wt %)
Cationic-functional monomer	91
Photo-initiator	3
Pigment	5
Dispersing agent	1

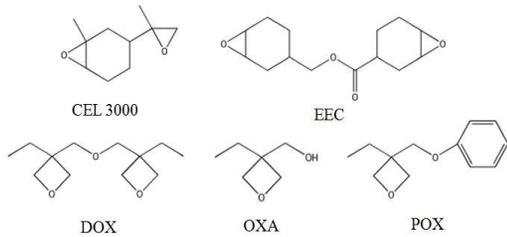


Fig. 4. Chemical structures of the cationic polymerization type monomers.

carboxylate (EEC), Bis (3-ethyl-3-exetanylmethyl) ether (DOX), 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetane (OXA), 3-ethyl-3-phenoxy methyloxetane (POX)를 이용하였다(Fig. 4).

중합개시제로는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 Diphenyliodonium tetrakis (pentafluorophenyl) borate (DPI)를 이용하였고, 고분자계 분산제를 첨가하였다. 한편, 모노머의 중합거동을 보다 상세히 검토하기 위해서 모노머와 개시제로만 구성되는 조성을 사용하였고 증류수를 상용 가능한 범위 내에서 첨가하였다. 첨가량은 모노머의 관능기수에 대해서 0~5.6 mol%로 하였고, 개시제의 양은 모노머의 관능기에 대해서 0.3 mol% 배합하였다.

각각의 조성은 페인트 셰이커를 이용하여 2시간 분산 처리하였고 여과과정을 거쳐 잉크를 제작하였다.

4.2 평가방법

(가) 반응률 변화

적외흡수 스펙트로 (FT/IR 660 plus, Jasco Co., Ltd.)를 이용하여 광경화에 따른 반응률 변화를 측정하였다. 라디칼 중합형 제트잉크의 경우, 광경화에 따른 모노머의 반응률을 아크릴로일기(acryloyl group)의 810 cm⁻¹에서의 CH면외각 진동의 변화로부터 구하였다.

양이온 중합형 모노머의 광경화에 따른 반응률은 옥실란환 (789 cm⁻¹), 옥세탄환 (980 cm⁻¹)의 환신축진동 및 비닐에테르(1198 cm⁻¹)의 역대칭 신축진동의 흡수 변화로부터 구하였다.

각시료의 광경화에 따른 반응률의 추적은 FTIR-ATR법을 이용하여 ATR 측정 장치의 다이아몬드 프리즘 부분에 막두께가 50 μm가 되도록 시료를 준비하고 그 위쪽에서 250 W 고압 수은등을 이용하여 광조사를 행하면서 적외흡수 스펙트럼을 측정하였다.

(나) 접착성 평가

JIS규격 K-5400에 준거한 실험에 의해 평가하였다. 커터날을 이용하여 바둑판 눈금 모양으로 갈집을 내고 셀로 테이프를 접착한 후 일정한 힘으로 벗겨낸 후 박리된 비율을 백분율로 나타내었다. 제조한 흑색잉크를 기관위에 와이어바를 이용하여 막두께가 8~10 μm가 되도록 도포하고 일정량의 UV광(Metal halide lamp ECS-151U, 2000W, Eye graphics Co., Ltd.)을 조사하여 경화막을 제작하였다.

(다) 결보기 점도와 표면장력

잉크의 점도는 RFS II를 이용하였다. 픽스처(Fixture)는 저점도유체에 적합한 이중원통형 (Quette type)을 이용하였다. 측정온도는 20 ℃에서 40 ℃의 범위에서 행하였다. 표면장력의 측정은 표면장력계(CBVP-3, Kyowa Interface Science Co., Ltd.)를 이용하여 25 ℃에서 측정하였다.

4.3 라디칼 중합형

잉크제트 잉크의 정상류 점도 의존성은 0.1~100 s⁻¹

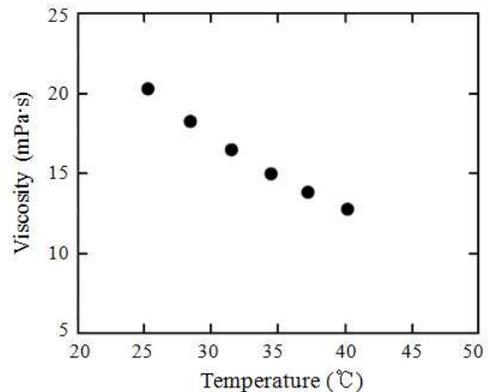


Fig. 5. Temperature dependence of Viscosity of UV curable jet ink.

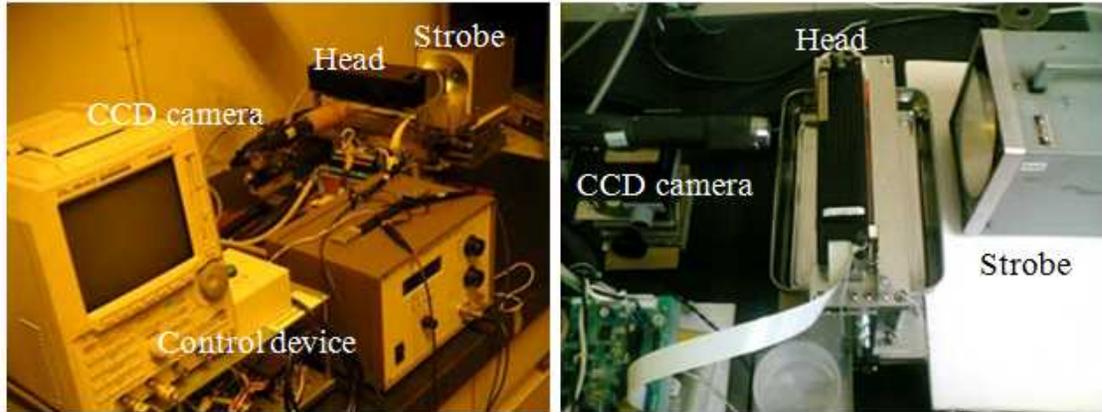


Fig. 6. Observation apparatus of the flight state for the UV curable jet ink.

의 범위에서 측정하면 거의 뉴턴유동을 나타낸다. 그러나 25 °C, 전단속도 10 s⁻¹의 조건에서의 점도값은 20 mPa·s로 높다. 헤드로부터 안정하게 토출시키기 위해서는 이보다 저점도화가 필요하며, 전단속도의 10 s⁻¹의 겉보기 점도의 온도 특성은 Fig. 5와 같이 온도를 40 °C 정도로 높이면 저점도화한다. 따라서 프린터 헤드를 40 °C 정도로 가온함으로써 잉크를 토출시키는 것이 가능하다.^{6,7)}

Fig. 6에 나타난 것과 같이 제트잉크의 비상 관찰 장치에 의해 평가하면 비상상태와 잉크의 물성과의 상관 관계를 찾아낼 수 있다.

예를 들어 토출 후의 시간 경과에 따른 비상상태는 Fig. 7과 같이 관찰되는 잉크방울의 크기와 서트라이트의 상황, 비상속도 등을 구하는 것이 가능하다. 예를

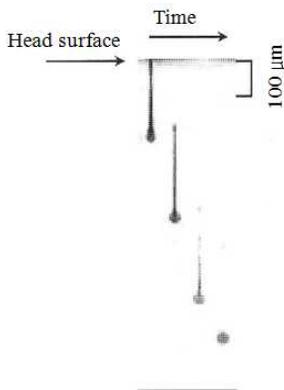


Fig. 7. Observation of the flying state for the UV curable jet ink.

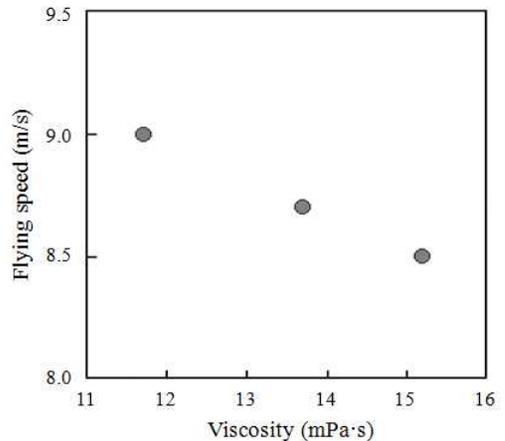


Fig. 8. Viscosity dependence of flying speed for the UV curable jet ink.

들어 잉크의 점도, 비상속도의 관계를 구한 결과가 Fig. 8으로 점도의 저하가 비상속도의 증가를 초래하는 것을 알 수 있다.⁷⁾

광조사시 아크릴기에 기인하는 810 cm⁻¹의 흡수 변화로부터 각 UV경화형 제트잉크의 노광량에 대한 반응률을 구하였다. 3관능 모노머로 TMPTA와 4종류의 2관능 모노머를 조합한 잉크의 결과는 Fig. 9와 같이 아크릴로일기 사이의 분자쇄의 길이가 가장 긴 PEGDA (n=13)과 TMPTA를 조합한 UV 경화형 제트잉크가 가장 높은 중합속도와 약 90 %의 높은 반응률을 나타낸다.^{6,7)}

광조사량이 증가함에 따라 접착성은 개선되는 결과를 나타내고 있지만 PET기재에 대한 접착성은 HDDA

또는 NDDA계가 기재에 완전 접착하는 결과를 나타내었다(Fig. 10).^{6,7)}

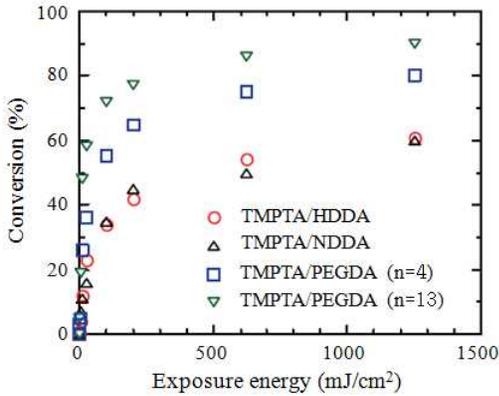


Fig. 9. Photopolymerization behavior of UV curable jet ink.

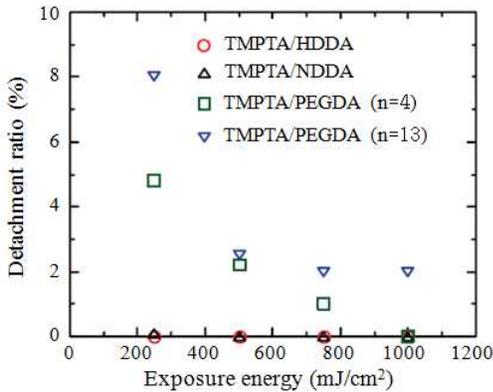


Fig. 10. Adhesion properties of UV curable jet ink on PET base.

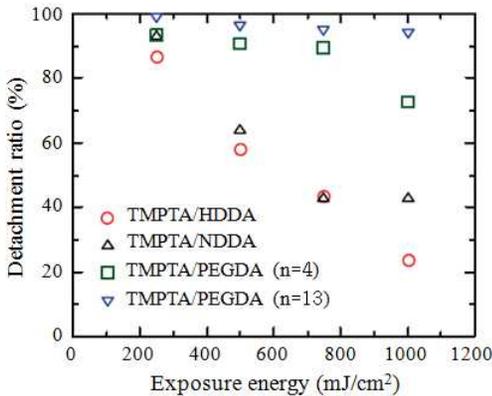


Fig. 11. Adhesion properties of UV curable jet ink on PVC base.

한편 PVC기재에 대한 접착성은 4종류의 잉크 모두가 낮게 나타났고, 특히 2관능 모노머 PEGDA를 이용한 잉크는 거의 접착하지 않았다(Fig. 11).^{6,7)}

라디칼 중합형 제트잉크에 있어서 분자내 개열형 개시제 대신에 수소 치환형 개시제를 이용하면 기판에서 수소의 치환반응에 의해 모노머가 그라프트 중합함으로써 적은 모노머의 반응률로 100% 접착하게 되고 플라스틱 기판에 강고하게 접착시키는 것이 가능하게 된다(Fig. 12).⁸⁾

분자내 개열형 개시제의 경우는 중합이 주로 잉크의 구성성분간에 일어나지만, 수소치환형 개시제의 경우는 잉크 구성성분간에 중합이 일어날 뿐아니라 PET표

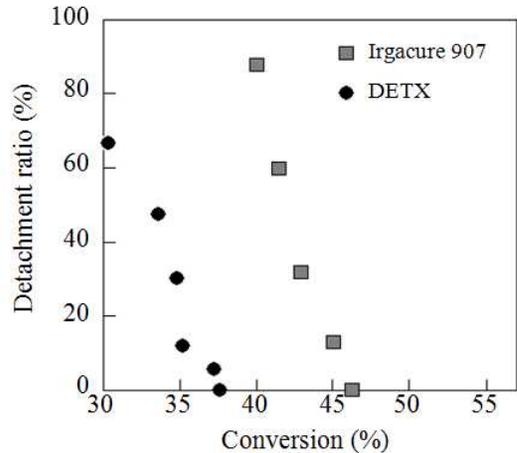
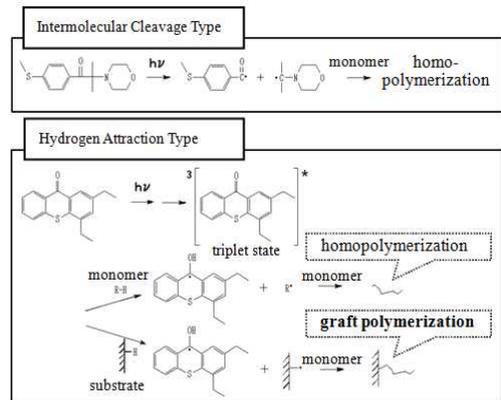


Fig. 12. Detachment ratio versus monomer conversion of acrylic monomers.



Scheme 1. Polymerization mechanism through inter-molecular cleavage and hydrogen abstraction.

면에서 DETX의 3중항의 들뜬 상태에서 수소가 추출되는 현상에 의해 잉크와 PET 필름간의 포토 그래프트 중합도 동시에 일어난다(scheme 1).^{1,8)}

4.4 카티온 중합형

지환식 에폭시 모노머와 옥세탄 모노머를 주성분으로 하는 양이온 중합성 제트잉크의 25 °C에서의 점도는 30 mPa·s 정도이지만 토출이 가능하도록 헤드를 가온시켜 점도를 낮추는 것이 가능하다.

PVC기재에 대한 제트잉크의 접착성 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 종래의 라디칼 중합형 제트 잉크는 PET 기재에 대한 접착성이 높지만 PVC기재에 대한 접착성은 낮다. 이에 비해 양이온 중합형 잉크는 PVC기재에

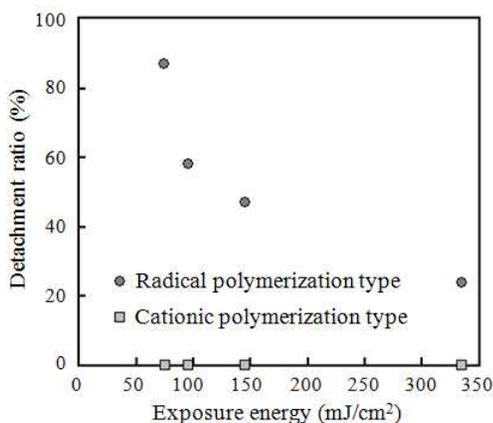


Fig. 13. Adhesion properties of the radical and cationic UV curable jet ink on PVC base.

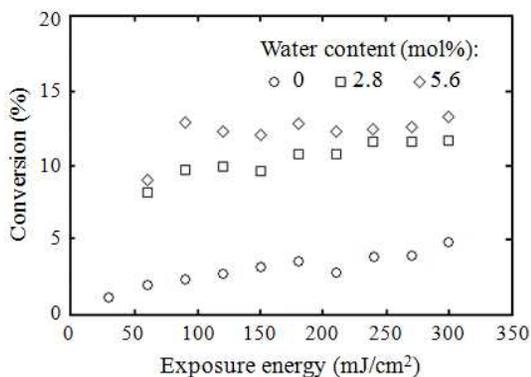


Fig. 14. Plots of conversion of water-containing EEC film vs. irradiation time (Light intensity: 1mW/cm², 254nm).

완전히 접착한다. 이는 라디칼 중합형 제트잉크가 잉크막의 수축이 상당히 높지만 양이온 중합형의 경우 상대적으로 낮은 것에서 기인한다. 한편, 계면 화학적으로 두 종류의 잉크는 큰 차이를 갖지 않으므로 PVC기재에 대해 접착성의 차이를 나타내는 이유는 광경화시 체적 수축거동이 크게 관여하는 것으로 생각된다.^{7,9)}

EEC의 광조사에 따른 에폭시기의 전화율 측정결과를 Fig. 14에 나타내었다. 광양이온 중합은 수분에 의해 중합장애를 받는 것으로 폭넓게 보고되고 있다. 에폭시 모노머를 사용한 계에서는 수분의 첨가량 증가에 따라 전화율이 높아지는 것으로 말할 수 있다. 이는 예상과 다른 결과로서 물의 첨가 유무에 따라 나타나는 스펙트럼의 특이한 변화는 Fig. 15에 나타낸 것과 같이 3425 cm⁻¹부근의 수산기 흡수대 이외에는 보이지 않기 때문에 Fig. 14의 변화는 에폭시환의 개환반응이 물 첨가에 의해 촉진되고 있는 것처럼 생각할 수 있다. 그러나 Table 3에 나타낸 바와 같이 동일한 막에 대한 경화광량의 평가결과에서는 막의 경화감도(curing sensitivity)가 수분의 첨가에 따라 저하되는 것으로 나타났다.¹⁰⁾

물의 첨가에 따라 전화율이 향상됨에도 불구하고 막

Table 3. Photo-curing energy for water-containing ECC film

Water content (mol%)	Exposure energy (mJ/cm²)
0	240
2.8	274
5.6	280

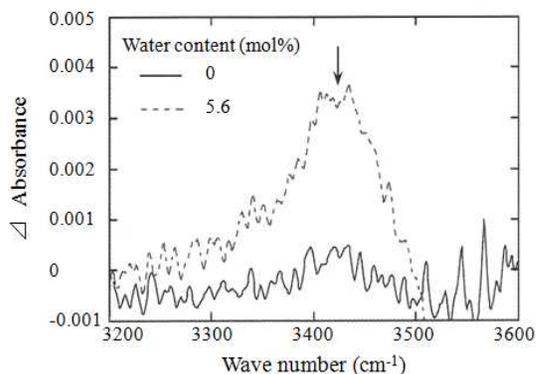
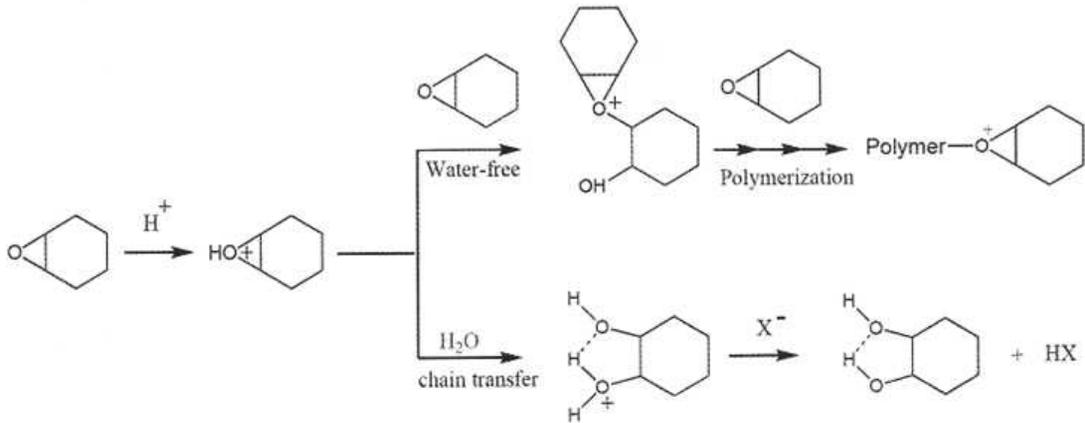


Fig. 15. FT-IR difference spectra of EEC film containing 0 and 5.6 mol % water before and after exposure (Exposure energy: 480 mJ/cm², 254 nm).



Scheme 2. Ring-opening reaction of epoxy compound with and without water.

의 경화광량이 증가하는 결과는 모순된 것으로 보여질 수 있다. 그러나 이것은 EEC와 물과의 연쇄중합 반응에 의한 것으로 생각되어진다. 본래 에폭시 화합물은 옥실란환의 구핵성이 낮기 때문에 성장반응 과정이 연속단계이고 개환반응은 비교적 천천히 진행된다. 하지만 계내의 수분의 양이 증가하면 물은 에폭시 모노머의 옥실란환보다도 구핵성이 높기 때문에 옥실란 환보다도 중합활성 말단이온에 대한 공격이 쉽고 연쇄이동 반응이 일어나기 쉽게 된다(scheme 2).¹⁰⁾

따라서 연쇄이동 중합반응이 진행하고 개환되는 것에 의해 전이율은 높아지게 되지만 실질적인 중합은 정

지하고 중합도는 낮게되며, 잔존하는 수산기가 증가하기 때문에 경화막의 강도가 낮아졌다고 생각된다. 광반응 후 수산기가 증가하는 것은 수산기에 기인하는 적외흡수 스펙트럼의 변화로부터 확인할 수 있다.¹⁰⁾

개환 양이온 중합반응계는 비교적 경화시의 체적수축률이 낮기 때문에 수축시 잉크피막 내부에 발생하는 응력이 상대적으로 적고, 따라서 접착강도의 손실이 적기 때문에 각종 기재에 대해서 접착성이 양호한 경화피막을 형성하는 것이 가능하다. EEC의 경우 초기반응성이 우수하며 옥세탄 모노머, 에폭시 모노머와 배합하여 이용함으로써 경화속도의 향상과 경화막의 강

Table 4. Detachment ratio of the UV curable jet ink (CEL 3000/oxtane/ECC, Media : glass, PVC)

Oxetane monomers	Ink classification	Exposure energy (mJ/cm ²)						
		25	50	100	150	200	250	300
DOX	InkⒶ	uncured		100%	100%	100%	100%	100%
	InkⒷ	100%	100%	0%	0%	0%	0%	0%
	InkⒸ	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
OXA	InkⒹ	uncured	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	InkⒺ	100%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	InkⒻ	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
POX	InkⒼ	uncured			100%	100%	0%	0%
	InkⒼ	100%	100%	100%	0%	0%	0%	0%
	InkⒿ	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%

InkⒶ, Ⓓ, Ⓖ : CEL3000(30) + Oxetane monomer(35) + EEC(35), InkⒷ, Ⓒ, Ⓕ : CEL3000(50) + Oxetane monomer(25) + EEC(25),

InkⒹ, Ⓕ, Ⓙ : CEL3000(80) + Oxetane monomer(10) + EEC(10)

Table 5. Properties of the three kinds of cationic polymerization type UV-curable jet inks

	InkⒸ	InkⒻ	InkⒼ
Surface tension (mN/m)	35.4	36.2	35.7
Viscosity (mPa·s) at 25°C (40°C)	14.3 (8.3)	15.1 (8.5)	13.2 (7.4)

도, 유연성에 효과적이라는 연구결과가 보고되어 있다.¹¹⁾ 지환식 에폭시 화합물(CEL 3000)과 옥세탄계 화합물(DOX, OXA, POX)을 EEC와 함께 양이온 중합형 모노머로서 이용한 제트잉크의 접착성 결과를 Table 4에 나타내었다.

CEL3000/DOX/EEC계의 경우, EEC의 효과에 의해 InkⒸ는 25 mJ/cm²의 적은 광조사량으로 유리판에 완전히 접착하였다. 그러나 CEL3000의 첨가량이 적어지면 접착성이 현저히 저하되는 결과를 나타내었다. CEL3000/OXA/EEC계인 InkⒼ의 경우, 경화막의 강도가 약하고 150 mJ/cm²이하에서 제작된 경화막은 HB 연필에 의해 표면에 손상이 생겼다. CEL3000/POX/EEC계인 InkⒻ의 경우도 EEC의 효과가 나타나는 것은 250 mJ/cm²이상의 광조사량이 필요하고 그 이하에서는 경화막의 강도가 낮고 접착성이 발현되지 않았다. 이상의 결과를 통해 적은 광조사량으로도 종래의 라디칼 중합형 제트잉크에서는 접착하기 어려운 PVC기재에 대해서 완전히 접착하는 것을 알 수 있었다. 유리판에 대한 접착성과 경화감도를 고려하여 이에 가장 적합한 3종류의 제트잉크 (InkⒸ, InkⒻ, InkⒼ)를 선택하고 각각의 잉크에 대해 표면장력과 점도특성을 측정된 결과를 Table 5에 나타내었다.

40°C로 가열함으로써 토출이 가능한 적정점도가 얻어지고, 표면장력도 25~50 mN/m 정도의 적절한 값을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 3종류의 잉크 중에서 경화성이 가장 좋고 경화막 표면의 강도가 가장 우수한

InkⒸ를 이용해서 유리판에 피에조방식의 IJ 인자테스트를 행하였고, Fig. 16에 그 결과를 나타내었다. 최소 8pt 문자까지 선명하게 인쇄하는 것이 가능하였다.^{12,13)}

5. 잉크기술 응용

잉크젯기술의 적용범위는 상당히 폭넓고, 특히 프린트드 엘렉트로닉분야에 있어서는 해결해야 할 과제도 있지만 매력적인 생산수단으로서 기대가 크다.

반도체재료, ITO, 도전성재료, 절연체재료 등이 잉크화됨으로써 프린트드 엘렉트로닉 분야에서 잉크젯기술이 갖는 중요성과 역할이 증가되고 있다. 고분자 박막 트랜지스터에 있어서 드레인(Drain)과 게이트(Gate) 전극을 저온소성이 가능한 은 또는 동등의 도전성 나노 페스트잉크를 이용해서 유연성을 갖는 기판에 직접 회로패턴을 인쇄하는 것이 가능하다. 플라스틱 패널 디스플레이 분야에서는 패널의 대형화에 따라 잉크젯 기술이 제조과정의 다양한 곳에 검토되고 있다. 액정 칼라필터와 EL재료의 토출에 관해서는 구체적인 검토가 이루어지고 있다. 도전성 나노 페스트 잉크를 이용한 실장기술에 대해서는 상세한 보고가 이뤄지고 있다. 또한 렌즈일체형 광디바이스에 있어서 마이크로렌즈를 에폭시계 UV 경화형 제트잉크에 의해 형성하고 있다. 잉크 방울의 크기와 도트수를 조정하는 것으로 20~100 μm 정도의 마이크로렌즈가 형성 가능하다. 광경화성 수지를 이용한 입체조형 시스템으로서도 흥미를 끌고 있다.⁵⁾

6. 결론

라디칼중합형 제트잉크는 높은 반응성을 갖지만 저점도화가 과제로 남아 있다. 광경화성이 좋은 다관능 아크릴레이트 모노머와 희석효과가 있는 단관능의 아크릴레이트 모노머를 균형감 있게 조합하고, 경우에



Fig. 16. Photograph of ink-jet printed image on glass.

따라서는 잉크를 가온시키는 것에 의해 저점도화합으로써 잉크헤드로부터 토출이 가능한 잉크를 제조할 수 있다.^{3,5)}

에폭시와 옥세탄 그밖에 비닐에테르 화합물 등의 카치온 중합형 모노머와 오늄염 등의 광중합 개시제를 조합시켜 최적화하는 것으로 플라스틱과 유리에 대한 양호한 접착성을 나타내는 양이온 중합형 제트잉크를 설계하는 것이 가능하다.^{3,5)}

산업분야에의 응용을 위해서는 기능재료의 잉크화가 우선적으로 필요하고, 이러한 잉크에 맞춤형으로 헤드를 개발하는 작업이 선행된다면 균일한 박막을 형성시키는 기술로서 엘렉트로닉스 분야를 시작으로 한 많은 산업분야에서 새로운 응용이 기대되는 기술이라고 생각된다.¹³⁾

Literature cited

1. Koseki, K., Recent advanced ink jet printing technology, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 85(6):254-258(2012).
2. Fujii, M., Directions of progress in ink jet technologies, *Journal of Printing Science and Technology*, 48(4): 236-240(2011).
3. Fujii, M. (editorial supervision), Inkjet, *The imaging society of Japan*, Totyo Denki University Press, Japan (2008).
4. Tomotake, A., Technology and feature of UV curable inkjet ink, *Journal of the Imaging Society of Japan*, 49(5):412-416(2010).
5. Koseki, K., Progress of ink-jet printing technologies in industrial fields, *Journal of Printing Science and Technology*, 43(3):152-157 (2006).
6. Koseki, K., Uno, M., Toyokawa, Y., and Suzuki, K., Photopolymerization and adhesion properties of UV curable jet ink, *Journal of Printing Science and Technology*, 43(4):272-278(2006).
7. Koseki, K., Design of UV-curable jet ink, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 81(12):498-503(2008).
8. Koseki, K., Ohtsuka, K., and Jeong, K.M., UV-curable jet ink having a good adhesive property on non-porous surface achieved by photo-graft polymerization, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 25(6):699-704(2012).
9. Koseki, K., and Kamisaki, M., Photosensitivity and adhesion properties of cationic polymerizable jet ink, *Journal of Printing Science and Technology*, 44(4): 209-216 (2007).
10. K. Koseki and K. Ohtsuka, Influence of water on polymerization behavior of photoinduced cationic polymerization, *Journal of Printing Science and Technology*, 48(1):63-67(2011).
11. Crivello, J.V., Conlon, D.A., Olson, D.R., Webb, K.K., Effects of polyols as chain transfer agents and flexibilizers in photoinitiated cationic polymerization, *Journal of Radiation Curing*, 13(4):3-6 (1986).
12. Carter, J.W., Braddock, J.K., *Rad Tech N.A.*, 94, 246(1994).
13. Koseki, K., Mikada, K., and Jeong, K.M., Cationic polymerization type UV-curable ink having a good adhesive property on glass surface, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 86(3):77-82(2013).
14. Shibatani, M., Latest advances in inkjet technology for industrial applications, *Journal of Printing Science and Technology*, 48(4):246- (2011).