



螢光與磷光油墨技術

姚秉綱

摘要

印刷油墨主要由三種基本成分組成顏料、連接劑、添加劑，它們都是無機化合物或有機化合物。經適當調整三種成分的比例，即可製成不同用途的印刷油墨。在油墨中加入適當的螢光或磷光顏料粉，即可使印刷品具有螢光或磷光反應。螢光或磷光效應在很多商業印刷中，可以增加顏色本身的亮麗度，但無色的螢光顏料主要的應用在防偽印刷及塗料。本篇將從一般油墨介紹，螢光及磷光之原理陳述，到最後更討論螢光或磷光之如何在油墨等之應用，為本篇文章之重點。

關鍵詞

螢光（Fluorescence）；磷光（Phosphorescence）；比耳定律（Beer-Lambert Law）

壹、一般印刷油墨的組成

一、顏料粉：顏料粉分為兩大類——無機顏料粉和有機顏料粉。

1.無機顏料——黑白無機顏料。黑墨用的無機顏料為碳黑。白墨用的無機顏料為鈦白（二氧化鈦 TiO_2 ），鋅鋁白（ $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$ ），氧化鋅（ ZnO ）。氫氧化鋁，碳酸鈣等類則用於油墨填充劑。彩色無機顏料有鉛鉻黃顏料（ PbCrO_4 ）、鉬鉻黃顏料（ $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ ），用於製造黃色油墨。鐵藍（ $\text{Fe}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]_3$ ）用於藍色油墨。

2.有機顏料，在染色應用上已有上千年的歷史。人們從一些動物和植物中獲得有機顏料，用來染絲、棉、麻等紡織品。用於製造油墨不過近百年的歷史。從1856年首次用化學方法合成有機顏料至今，已有數千種合成染料和顏料廣泛用於紡織、印染等領域。但真正能用於製造彩色油墨的顏料和染料卻只有少數幾十種。有機顏料的色彩是由有機物分子中的發色團決定的，如： $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{O}$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $>\text{C}=\text{N}-$ 、 $>\text{C}=\text{S}$ 。此外，還需要助色團提高其色彩飽和度，如： $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{OR}$ 等。用於印刷油墨的顏料多為偶氮顏料、菁顏料與色澱性顏料。

（1）、偶氮顏料，因其分子中含有發色團偶氮基（ $-\text{N}=\text{N}-$ ）而得名，是有機顏

料中最龐大的一類，顏色多為黃色、橘黃、紅色。印刷油墨常用的有耐曬黃（漢沙黃）、聯苯胺黃、金光紅、立索爾紅等。

（2）、色澱性顏料，用沈澱劑將可溶性染料沈澱並染色於氫氧化鋁、硫酸鋁、鋁鋁白等載體上而製成，一般分為酸性色澱及鹽基色澱。酸性色澱不耐光，用於油墨的只有孔雀蘭、射光蘭等。鹽基色澱是鹽基染料與磷鎢、磷鉬、磷鎢鉬等多元酸組成的化合物，它保持鹽基染料原有的色飽和度和亮度，有較好的耐光性。印刷油墨多用耐光鹽基桃紅色澱顏料。

（3）、線菁染料，是20世紀30年代研發出的一個系列，只有蘭、綠兩色，色澤鮮豔，著色力強，耐光耐曬，是蘭色顏料中的佳品。印刷油墨多用菁銅蘭（ $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$ ）、菁綠（ $\text{C}_{32}\text{HCl}_{15}\text{N}_8\text{Cu}$ ）二類。

二、連接劑

印刷油墨用的連接料必須對所用原料有較好的浸潤性，能將其均勻的分散在其中。必須有一定的流變性，以保證油墨能完整有效的轉移到被印物上。必須有較好的成膜性，使其在承印物上迅速成膜乾燥，牢固地粘附在被印物上。因此，印刷油墨用的連接劑應根據油墨使用的範圍及其相應的印刷適性進行選擇配比。由於印刷方式眾多，印刷機械型號各異，被印物也五花八門，因此，連接料也分為若干類

型。

1、油脂：印刷油墨用的油脂分爲二大類——乾性油和不乾性油。

(1)、乾性油，主要有亞麻仁油、桐油等植物油，多數情況下爲多種植物油的混合體。其主要成分爲三酸甘油酯 ($R_1COC-CH_2CH-COOR_2CH_2COOR_3$)，主要用於凸版油墨。

(2)、不乾性油，主要採用石油中的高沸點組分，化學穩定性好，揮發性低，粘度極低，對油墨起減粘、快速固化作用。

2、樹脂

樹脂有天然樹脂和人工合成樹脂，它們都是具有複雜化學結構的高分子有機化合物，能溶解於部分有機溶劑，具有適當的粘性及成膜硬度，對顏料有較好的浸潤性，粘彈性較高。

(1)、天然樹脂，松香，經過適當的化學處理，製成三種性能不同的類型。

a 聚合松香，多用於鉛印油墨。

b 石灰松香，多用於印報油墨。

c 松香酸脂，用於輕紙印刷。瀝青，用於鉛印黑墨和印報黑墨。

(2)、合成樹脂，用不飽和單體按照需要的分子量通過化學聚合反應製成。

(3)、聚脂樹脂，爲二元醇或多元醇與二元酸或多元酸進行酯化反應製成，經改性後分爲三類。

a 醇酸樹脂，分爲幹性樹脂和不幹性樹

脂。多用於印鐵油墨及網印油墨。

b 聚合松香季戊四醇樹脂，用於鉛印油墨。

c 松香失水蘋果酸酐甘油樹脂，用於凹印油墨。

(4)、酚醛樹脂，用酚類及醛類聚合而成。耐候性、抗水性強，附著力高，光澤好。用於快固亮光油墨及平印油墨。

(5)、順丁烯二酸樹脂，用順丁烯二酸酐與甘油經縮合反應製成。光澤好，耐光性強，釋放溶劑快。用於淺色、白色油墨、凹印油墨。

(6)、氨基樹脂，用氨基類化合物與醛類經縮聚反應製成。多與其他樹脂配用，製作一般性油墨。

(7)、環氧樹脂，粘附力極強，用於印鐵、印玻璃、印塑膠油墨。用丙烯酸樹脂改性可製作UV乾燥油墨。

(8)、聚胺樹脂，用氨基酸、二元酸或二元胺經縮聚反應製成，粘附性強，成膜硬度高，光澤好。用於非吸收性承印材料印刷油墨。如：塑膠、薄膜等用的凹印油墨或彈性凸版油墨。經改性或配用可製作平印油墨。

(9)、水溶性樹脂，可用於紙凹版印刷油墨及印鐵白墨。

(10)、光敏樹脂，可用於UV乾燥油墨。

三、添加劑

1、溶劑

在製墨過程中溶解、稀釋樹脂或油脂類連接劑，在印刷過程中調整油墨粘度、揮發性、粘附力等。常用溶劑有石油溶劑、苯、甲苯、三氯乙烯、改性乙醇、乙二醇、丙酮、乙酸乙酯等。

2、增塑劑

油墨若發脆，可用增塑劑改性，提高韌性及粘附力。常用增塑劑有鄰苯二甲酸二丁脂、磷酸三甲苯脂。多用於凹印油墨及彈性凸版油墨。

3、乾燥劑

為了提高油墨在承印物上的乾燥速度，防止拉髒，可在油墨中加入適量的乾燥劑。常用乾燥劑有鈷鹽、錳鹽及鉛鹽。多用於平印油墨。

4、輔助劑

(1) 石蠟，改進印張表面光澤度及防水性，減少油墨粘性，提高印品耐磨性。

(2) 抗氧化劑，改善油墨耐印力，抑制油墨氧化結膜，降低乾燥時間。如凡士林、石蠟、對苯二酚、鄰苯二酚、 α 萘酚、 β 萘酚等，只能在印刷時與油墨配用。

(3) 表面活性劑，用於潤濕、分散顏料，提高連接料與顏料的分散度和浸潤力。此外還根據油墨種類及印刷物件，印刷機型等適當選加分散劑、交連劑、防結皮劑、穩定劑、消光劑、消泡劑、防沈澱

劑、光敏劑等輔助化學材料。

(4) 填充劑，根據印刷要求，需將顏料的飽和度和遮蓋力適當稀釋，以減少顏料用量，調節油墨流動性，襯托色彩。應適當添加一些填充料。常用的填充料有氫氧化鋁 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、硫酸鋇 (BaSO_4) 、硫酸鎂 (MgSO_4) 、碳酸鈣 (CaCO_3) 鋁銀白等化學材料。

貳、螢光與磷光顏料

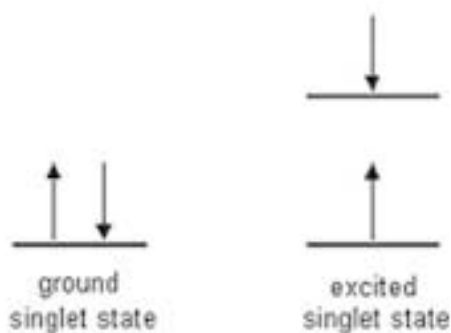
一、螢光與磷光原理

一般說來，化學發光(Luminescence)，包括螢光(Fluorescence)與磷光(phosphorescence)兩種形式。因為兩種發光的性質皆與電子變動有關，所以在瞭解這兩者之前，首先要知道電子的自旋方式。

在軌域中電子的自旋狀態，不是反向單一態(Singlet State)，就是同向三重態(Triplet State)。根據鮑立互不相容原則(Paulie Exclusion Principle)，在同一軌域成對的兩個電子旋轉方向必定是反向單一態，(如圖一)。

螢光現象是由具有相當能量的光、或電磁波來激發反向單一態的電子，在吸收光能量後，由基態反向單一態往上跳躍至激發態反向單一態(Excited Electronic Singlet State)，(如圖二)。

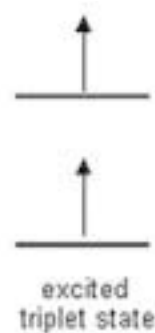
因為電子在高能量之反旋激發態相當



基態反向單一態

激發態反向單一態

圖一、電子自旋狀態



激發態同向三重態

圖二、激發後向三重態

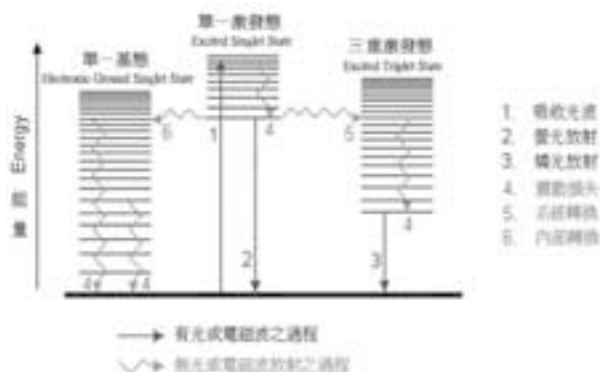
不穩定，當電子瞬間跳回基態反向單一態（Ground State）時，會把部分吸收的能量用電磁波的方式放射出來，這所放射的光或電磁波叫做螢光，（如圖三）。

很多有機物分子內含有雙鍵（Double Bond）、三鍵（Triple Bond）、或複雜的共軛鍵結（Conjugate Bonds），其 π 鍵結電子的能量之吸收，大皆在紫外區或可見光區，很多具有螢光性質。

而一般螢光放射光的能量部份因分子振動而喪失能量，使得頻率降低，或其所釋放的波長會比激發的光源波長還要長。

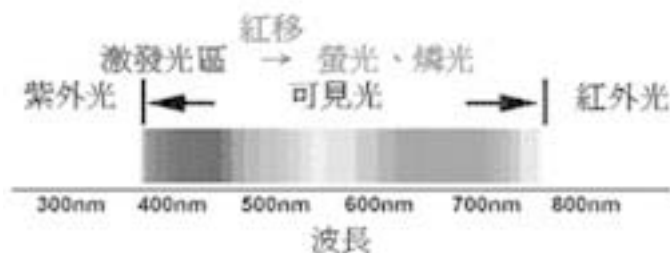
雖吸收光譜雖和放射光譜會有小部份重疊，表示有些小部分能量吸收與螢光放射沒有震動能量損失。但大多螢光放射相較於激發光源，會有長波的顏色。很多有機螢光物質的激發光譜在紫外區域，（如圖四）而螢光顏色則大多顯示在連結激發光譜的可見光區，如紅、橙、黃、綠、藍色等，有時也有在紫外，甚至可有近紅外線放射等完全隱密之特性，（如圖五）。

一般而言，螢光從吸收、分子震動、至放射這個過程所需時間為 10^{-9} 至 10^{-5} 秒之間，對肉眼而言，這是瞬間發生的事，肉眼

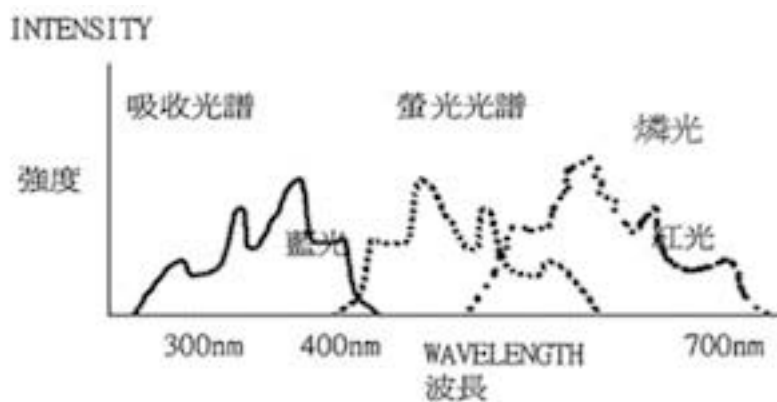


圖三、分子吸收光子後，可能的發生的情況

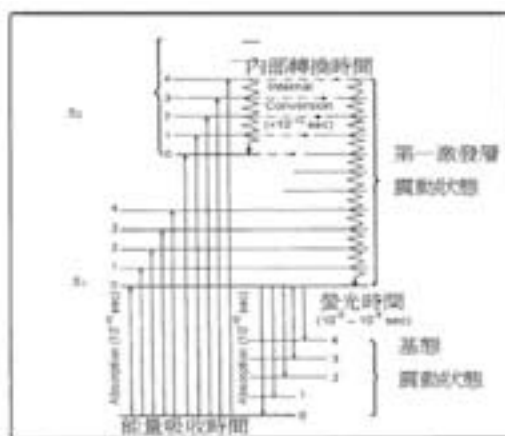
資料來源：Sheffield Hallam University School of Science and Mathematics



圖四、激發光與紅移螢光在光譜上之相對關係



圖五、吸收光譜、螢光與燐光光譜比較



圖六、吸收、內部轉換、與螢光時間

無法分辨這短程的時間。好似當激發光源開啓時，螢光隨即發生。當激發的光源被移開時，螢光現相隨之消失，（如圖六）。

二、螢光與磷光之區別

磷光與螢光的不同，則是在當電子被激發時，電子自旋的方向改變為同向之三重態（Triplet State），當激發的電子跳回基態時，會使得兩個電子旋轉同向，依鮑立互不相容原則，此電子無法直接跳回基態，必須再翻轉成反向單一態（Singlet State），才能跳回基態。因此磷光之電子被激發時，狀態比螢光之激發電子相對來說，比較穩定。當被激發時，更多磷光電子因此可以暫時停留在激發狀態，能量得以蓄存，隨時間而慢慢跳回基態，磷光發光之時間也因此變長，甚至多達許多小時之久。因此對一般人而言，磷光與螢光最大之特性，便在於當激發光源移開時，磷光會繼續發光，而螢光瞬間立刻停止。在有些狀況下，磷光材料在白天吸收日光後，晚上會放持續射光，一般人俗稱為夜光或蓄光，而發光的時間也有所不同。

三、螢光與磷光重要特性

1、螢光一次反應放光：

當螢光材料 M 之濃度稀薄時，其螢光放射強度與濃度 $[M]$ 或 c 成正比。

比耳定律（Beer-Lambert Law）說明光強度為 T_0 之入射光經過一層厚度為 b ，濃度為 c 的材料時，其吸收度 A （Absorbance）

為

$A = \epsilon bc$ 其中， ϵ 為吸收係數（Absorption coefficient）。

上述入射光經厚度為 b ，有部分光被吸收後，沒有被吸收之部分為所穿透光之強度 T_b ，經運算可得到

$$T_b = T_0 10^{-\epsilon bc}$$

參考資料：P.W. Adkins, p.978, Physical Chemistry, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, England

若定義輻射強度 $P_b = T_b/T_0$ ，上式可改寫成為：

$$P_b/P_0 = 10^{-\epsilon bc}$$

所以材質吸收光強度 T_a 與輻射吸收強度 P_a 為

$$T_a = T_0 - T_b = T_0 (1 - 10^{-\epsilon bc}), \text{ 或}$$

$$P_a = P_0 - P_b = 1 - 10^{-\epsilon bc}$$

而 P_0 為進入溶液前之輻射強度， P_b 為穿透介質長度 b 後輻射強度之值。

因為螢光輻射的強度 F 正比於系統吸收激發光束的輻射強度：

$$F = K' \times (P_0 - P_b)$$

而常數 K' 則和螢光的量子效率（Quantum Efficiency）有關。所以

$$F = K' \times (1 - 10^{-\epsilon bc})$$

再將指數項以多項式展開變成

$$F = K' P_0 \left[2.3 \epsilon bc - \frac{(-2.3 \epsilon bc)^2}{2!} - \frac{(-2.3 \epsilon bc)^3}{3!} - \dots \right]$$

假如 $\epsilon bc = A < 0.05$ ，括弧中第二項以

後各項總值比第一項小甚多，因此上式可寫成 $F=2.3K'P_0 \cdot \epsilon bc$

當光源強度 P_0 與厚度 b 固定時， F 與 c 成正比。

$$F \sim c$$

因此，在 ϵbc 值很小很小時，或濃度很稀薄時，將溶液的螢光強度對發射物質的濃度作圖，所得為一直線。當 c 足夠大時，即吸收度超過0.05（或穿透率小於90%），則圖形不再是線性，而 F 值將比線性的外插值小。在極高濃度時， F 會達到一個最大值，然後隨著濃度增加反而減少，此現象是下節討論的自消光（self-quenching）的結果。典型的螢光強度（如圖七）所示。

2、高濃度效應：

如前所述，當螢光材料濃度稀薄，螢光分子之間無互相作用時，螢光強度會隨其螢光材料濃度增加而升高，然後螢光強度增加會隨濃度變大而成長減緩。

但當螢光材料濃度累積到一定程度

時，我們發現，其螢光強度不但不會增強，反因隨濃度增加而減弱，這稱為自消光（Self-Quenching）現象。這是因為下列兩種關係。

（1）極性交互作用（Dipole Dipole Interaction）或電子轉換（Charge Transfer）

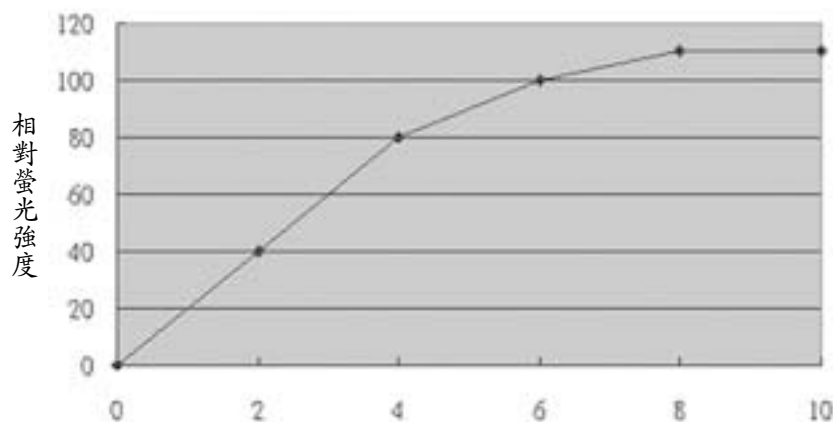
M 基態 $\rightarrow h\nu$ 激發光 $\rightarrow M^*$ 激發態
 $+ M \rightarrow$ 無放射 $\rightarrow M$ 基態 $+ M$ 基態

（2）雙子複合物形成（Eximer or Exciplex Formation）。

M^* 激發態 $+ M \rightarrow M M^*$ 雙子複合物
 $\rightarrow h\nu'$ 放射更紅移螢光 $\rightarrow M$ 基態 $+ M$ 基態

（參考資料N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry; Benjamin/Cummings, New York, 1978）

前者（1）會將能量在接近之交互作用距離將能量轉移掉，而無螢光放射。後者（2）會因分子間碰撞形成複合物，激發狀態位能降低，而將放射能階紅移，形成另一個比較寬闊、沒有能接特性的紅移放射



圖七、典型螢光強度

光譜。這兩種情況在螢光材料之溶解狀態更為很多研究所發現。在流體狀態中的螢光分子，其螢光強度之降低，取決於二次反應常數 k_2 ，而 $k_2 \cdot [M] \cdot [M]$ 正是螢光強度隨碰撞、或分子接近能量時因轉移而減低之常數。一般而言，二次反應常數 k_2 為擴散瓶頸反應常數（Diffusion Control Reaction Constant），其數值大小與溶液黏稠度 η 成反比，而與分子大小無關。

3、極性環境作用

螢光的放射波長或顏色也會隨周遭環境而改變，影響其中之一是周遭的極性。在有極性環境下，因為激發狀態之極性較高，比較容易受極性作用影響，而極性吸引作用使其位能稍微降低，最後結果是一般在極性環境下，螢光光譜會有紅移現象。

四、螢光的特點與應用

1、高量子發光效率

螢光與磷光為發光性材料，而且效率極高，在不同螢光材料與激發光搭配下，可產生選擇性非常高的發光顏色。對很多高強度有機螢光顏料而言，在印刷油墨中，只要添加10%以下重量比的螢光顏料，有些甚至只要1%左右，就足以產生非常高的螢光強度。

2、分子標籤

在科學研究裡，很多研究利用高強度螢光之分子做標籤，以追蹤微量化學或物

理反應分子的走向。在工業生產中，很多油漆、塗料、汽油、或接著劑之中，也常添加有螢光劑作為追蹤或標示劑。

3、螢光劑

在很多紙張或白色衣服裡，因為本身常具有黃色，為了增加其亮度與白度，常添加有螢光劑，這些螢光劑一般吸收340-400nm之間，而放射在430-460nm藍光範圍。放射藍螢光之效果，可把紙張，纖維或塑膠等之原本黃色遮蓋，使其更白色亮麗。

4、日光有機螢光色料

在製作各種成品之中，包括印刷，染整，塗料，塑膠射出顏料之中，可以添加螢光色料，使產品在紫外或者是可見光下，發出螢光，使原有的顏色更為光亮鮮明。

5、無機螢光顏料

這系列的螢光材料可以應用在燈管，電視CRT映像管等等。它們一般是無色，但在如紫外線的激發光下，放射出強烈的顏色。無機螢光的顏色會受到它們晶體結構影響。

傳統的無機螢光顏料是由硫化鋅，加一點硫化鉻鋅組成。它們的顏色是由啟動劑（Activator）決定。例如啟動劑是銅的話，螢光顯示為綠色到深紅，如果是銀的話，顏色則為深藍至深紅。這些顏料特性是顆粒較粗，當它們被研磨到更微細的顆

粒時，結晶狀態被破壞，螢光強度會降低。

更進步的無機螢光顏料的基本材料更趨於複雜，這些顏料是由微晶組成加上一些稀有元素作為啟動劑。很多此類顏料可以應用在防偽印刷上，它們可以具有耐光性好、乾濕耐候性好耐水與耐溶劑性好。

很多郵票使用螢光顏料。大多數的螢光是由254nm激發。德國、義大利、與加拿大的郵票是由有機螢光顏料製作。而香港、與美國郵票則是由無機的螢光顏料（ $\text{ZnSiO}_3\text{:Mn}$ ）製作，而有較佳的耐光性。

6、新螢光防偽技術

在印刷油墨中，螢光磷光也有很多應用，除了在使顏色更為鮮明外，很多更用在防偽應用上，最主要的是隱性螢光材料。

螢光與磷光油墨在早期防偽使用是漸漸普遍的，目前使用在一些國家的錢幣、信用卡等防偽用途上。檢視螢光需要雖需使用螢光燈，但其小體積使得不方便性減到最小。只是近年來的防偽，它的效果就

漸漸力不從心。因為螢光材料可以不同，但放出的『視覺平均顏色』可以大致相同，使得仿造類似顏色的門檻較低。尤其能做藍色、綠色螢光油墨的公司，全球非常多家生產，材料取得非常容易不適合做為防偽油墨使用。

a、紅外斯託克效應螢光

這種螢光原料吸收近紅外線光後，反而放射出藍移之螢光。有很多廠家製造的材料，可以吸收960nm紅外雷射、或LED的光，放射出可見光，如紅、藍、綠的顏色。在一些鈔票上已有使用（如新版人民幣及百慕達）鈔券上，就印有一個隱藏的紅外螢光區塊，可用紅外線雷射筆型檢測器將螢光反應出來。

b、螢光與磷光結合防偽技術

高防偽性螢光的需求，隨近年來犯罪科技的進步也不停在演變。多波段激發的螢光近年來，在市場上屢有所見。在不同波長之激發光源之下，螢光材料可以相對發出不同顏色之螢光。也有油墨之中添加特殊無色螢光顏料，使得其油墨在一般光

螢光應用

正常光源下觀看



紫外燈下觀看



源下呈現一個顏色。而當激發光源照射該油墨時，又呈現出另一顏色之螢光。這些皆顯示出不同材料在吸收與放射光譜之間做非線性的複雜分子光學作用。

近年來，有兼具磷螢光顏料的產品，是由多苯環（Benzene, Naphthalene, Anthracene等）的分子結合三級胺反應而成，結果會產生結合有同時發射螢光與又具有磷光顏色之顏料。

（Gamus, M. 法國專利2.593.840, August 07, 1987）

另外，由DMACN附著在PVA高分子鏈內也會產生有雙波長螢光之反應，這也應用在生產在螢光纖維絲之中，作為防偽用途。

（Dubroca, C., Couturier, A., and Cazeau, Ph., 法國專利2.547.828, December 28, 1984）

一般而言，螢光材料有染料、有機、與無機顏料型。染料與有機顏料型的螢光材料耐用性會比較差，這是因為該材料的分子，大多為雙鍵、或三鍵等複雜共軛鍵結而產生吸收與放射特殊波長的原理。這些電子，當被激發時，很容易在空氣中，被氧化而耗損。近年來，有很多研究在於生產出介於有機與無機之間的螢光材料，使其具有有機材料的高螢光強度，而又能具有接近無機顏料的耐用性。

參、結論

螢光之原理在物理化學中，極其深奧，而其應用之廣泛，非本篇幅所能一一涵蓋。而儘管螢光而與磷光的原理非常複雜，但其效果又非常明顯，這是它成功被廣泛應用的原因。利用量子效率很高的原理，多數的應用是在簡單之激發光源下，就可以用人的肉眼觀察的。

螢光而與磷光顏料用在防偽油墨中，變化很多，利用其非線性的吸收與放射加成的原理，即可製造出容易辨識，但難以複製的防偽油墨。而根據其衰退特性，也可利用儀器來判讀其特性，增加其準確之防偽判讀。

近年來，還有利用螢光作為光源之應用，日亞在其專利之應用中，將發光二極體（LED）的藍光，轉化成白光，克服了傳統紅、藍、綠，或RGB合成白光的瓶頸，創造出無比的世界市場。

一般而言，螢光材料有染料、有機、與無機顏料型。染料與有機顏料型的螢光材料耐用性會比較差，這是因為該材料的分子，大多為雙鍵、或三鍵等複雜共軛鍵結而產生吸收與放射特殊波長的原理。這些電子，當被激發時，很容易在空氣中，被氧化而耗損。近年來，有很多研究在於生產出介於有機與無機之間的螢光材料，使其具有有機材料的高螢光強度，而又能具有接近無機顏料的耐用性。

姚秉綱／台灣大學慶齡工業研究中心