(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4970429号
(P4970429)
(45)発行日　平成24年7月4日(2012.7.4)　(24)登録日　平成24年4月13日(2012.4.13)

(51)Int.Cl.			F I	
C23G	1/22	(2006.01)	C23G	1/22
C11D	3/06	(2006.01)	C11D	3/06
C11D	3/20	(2006.01)	C11D	3/20
C11D	3/04	(2006.01)	C11D	3/04
C11D	1/83	(2006.01)	C11D	1/83

請求項の数 7　(全 7 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-511664 (P2008-511664)
(86)(22)出願日　平成18年4月5日 (2006.4.5)
(65)公表番号　特表2008-540847 (P2008-540847A)
(43)公表日　平成20年11月20日 (2008.11.20)
(86)国際出願番号　PCT/EP2006/061358
(87)国際公開番号　WO2006/122852
(87)国際公開日　平成18年11月23日 (2006.11.23)
審査請求日　平成21年4月3日 (2009.4.3)
(31)優先権主張番号　05010847.1
(32)優先日　平成17年5月19日 (2005.5.19)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　505379308
ハイドロ　アルミニウム　ドイチュラント　ゲー　エム　ベー　ハー
ＨＹＤＲＯ　ＡＬＵＭＩＮＩＵＭ　ＤＥＵＴＳＣＨＬＡＮＤ　ＧＭＢＨ
ドイツ連邦共和国，ボン　５３１１７，フリードリッヒ－ヴェーラー－シュトラーセ　２
(74)代理人　100090251
弁理士　森田　憲一
(74)代理人　100139594
弁理士　山口　健次郎
(72)発明者　ケルニッヒ　ベルンハルト
ドイツ連邦共和国，ケルン　５０９６９，ヘーニンガー　ヴェーク　１４５
最終頁に続く

(54)【発明の名称】リソストリップのコンディショニング

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルミニウム合金からなるリソストリップ又はリソシートの表面をコンディショニングする方法であって、
リソストリップ又はリソシートの表面を脱脂媒質によって脱脂する工程と、そして、続いて、リソストリップ又はリソシートの表面をピックリングによって洗浄する工程と、
の少なくとも２つの工程を含み、
ここで、水酸化ナトリウム又はリン酸をピックリングに利用するか、あるいは、ピックリングがリン酸によるＡＣ洗浄を含む、前記方法。
【請求項２】
アルカリ性又は酸性媒質、あるいは、有機溶媒を脱脂媒質として使用する、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
脱脂媒質が、トリポリリン酸ナトリウム５～４０％と、グルコン酸ナトリウム３～１０％と、ソーダ３０～７０％と、非イオン性及びアニオン性界面活性剤の混合物３～８％との混合物１．５～３重量％を少なくとも含有する、請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
ストリップの製造後にてコンディショニングを実施し、そして、コンディショニングされたストリップをコイルに巻き取る、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。
【請求項５】

請求項１～４のいずれか一項に記載の方法によってコンディショニングされるリソストリップ又はリソシート。
【請求項６】
アルミニウム合金が、アルミニウム合金ＡＡ１０５０、ＡＡ１１００、ＡＡ３１０３又はＡｌＭｇ０．５のうちの１つである、請求項５に記載のリソストリップ又はリソシート。
【請求項７】
アルミニウム合金が、以下の合金成分（重量％で表示）：
Ｓｉ＜０．１％、
０．３％≦Ｆｅ≦０．４％、
Ｃｕ＜０．０１％、
Ｍｎ＜１．１％、
Ｍｇ＜０．２％、
Ｚｎ＜０．０１％、
Ｔｉ＜０．０１％、
と、単独でそれぞれ０．００５％未満であって、合計で最大０．１５％の不純物と、残余のＡｌとを含有する、請求項５又は６に記載のリソストリップ又はリソシート。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、特に、ストリップ又はシート、更に、特に、アルミニウム合金からなるリソストリップ（lithostrip）又はリソシート（lithosheet）のワークピース（work piece）表面のコンディショニング（conditioning）方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ワークピース（例えば、アルミニウム合金からなるストリップ又はシート）は、次の製造工程用にそれらを準備するために、仕上げ圧延後に表面処理されることが多い。特に、リソグラフ印刷用のストリップ又はシートをコンディショニングして、次のグレーニング（graining）プロセスにおける所定の表面粗度を達成する。リソストリップ又はシートを、通常、仕上げ圧延後に脱脂（degreasing）する。米国特許第５，９９７，７２１号から公知であるように、酸性電解質浴中でアルミニウム合金シートをＡＣ電流によって陽極酸化（anodizing）することによって、表面のそれぞれの脱脂洗浄を１つの工程で実施する。アルミニウム銀を脱脂又は洗浄するその他の方法は、独国特許第ＤＥ４３１７８１５Ｃ１号、すなわちアルカリ媒質の使用から公知である。
【０００３】
しかしながらリソストリップの従来の電気化学グレーニングにおいて、通常、それらを前処理で水酸化ナトリウムにさらして、表面を再度脱脂及び洗浄する。前記工程は、原則として、リソグラフ印刷プレート（lithographic printing plates）の製造の脇で行われる。リソストリップの電気化学グレーニング中の製造速度の向上により、リソストリップ表面の前処理の時間、及び、電気化学グレーニング自体の時間が短縮する。製造速度の向上のために、水酸化ナトリウムによる前処理が、リソストリップ表面からすべての汚染物質を除去するのに十分でないことが分かった。結果として、電気化学グレーニングの結果は安定せず、そして、電気化学グレーニングされたリソストリップ又はシートに表面欠陥が発生する。しかしながら、製造速度の低下により、リソグラフ印刷プレート用の生産コストがより高くなる。
【０００４】
従って、本発明の目的は、ワークピースの表面をコンディショニングする方法と、電気化学グレーニングでの製造速度を向上させることが可能であると同時に、ワークピースの電気化学グレーニングされた表面の高品質を維持する、アルミニウム合金からなるワークピースとを提供することである。

【０００５】
本発明の第１の教示によると、前記目的は、アルミニウム合金からなるアルミニウムワークピースの表面をコンディショニングする方法であって、ワークピース表面を脱脂媒質によって脱脂する工程と、そして、次に、ピックリング（pickling）によってワークピースの表面を洗浄する工程との、少なくとも２つの工程を含む前記方法により達成される。
【０００６】
驚くべきことに、本発明の２工程コンディショニング方法と、通常実施される、リソストリップの電気化学グレーニング前の水酸化ナトリウムでの前処理との組合せは、製造速度が上昇しても電気化学グレーニングの安定した結果をもたらすことが分かっている。本発明のコンディショニング方法は、従来技術から公知のように、アルミニウムワークピースの表面を陽極酸化せずに、圧延によって導入された表面下酸化物粒子（subsurface oxide particles）をほとんど含まないアルミニウムワークピースの表面を提供する。結果として、本発明の方法によってコンディショニングされるアルミニウム合金ワークピースの表面は、従来の洗浄後の電気化学グレーニングで必要とされるよりも明らかに低い電荷密度（９００Ｃ／ｄｍ^{2}未満）で、電気化学グレーニング中に完全にグレーニングされる。
【０００７】
本発明の第１の実施形態によると、アルカリ性又は酸性媒質、あるいは、有機溶媒を脱脂媒質として使用して、ワークピース表面を脱脂することが好ましい。有機溶媒（例えば、イソプロピルアルコール）は、アルミニウムワークピースの表面を効果的に脱脂するのに対して、アルカリ性又は酸性脱脂媒質は、アルミニウムワークピースの表面を次のピックリング工程に対して増感するという追加の利点を有する。
【０００８】
本発明のコンディショニング方法の第２の実施形態によると、トリポリリン酸ナトリウム５～４０％と、グルコン酸ナトリウム３～１０％と、ソーダ３０～７０％と、非イオン性及びアニオン性界面活性剤の混合物３～８％との混合物１．５～３重量％を、脱脂媒質が少なくとも含有する場合に、圧延油の除去に関する更なる改良を達成することができる。前記脱脂媒質は、コンディショニングしたアルミニウムワークピースの表面から圧延油及び他の汚染物質を高い有効性で除去する。好ましくは、脱脂媒質の温度を上昇させることによって、脱脂媒質の脱脂効果を向上することができる。
【０００９】
水酸化ナトリウムを、ピックリングに利用することが好ましい。水酸化ナトリウムをピックリングで使用することにより、特に、高温（すなわち、７０℃以上）で、アルミニウムワークピース表面上の島状の酸化物（oxide islands）を良好に除去することができる。しかしながら、より低い温度であっても、水酸化ナトリウムは安定した電気化学グレーニングプロセスを上昇した製造速度で指示する。更に、ピックリングにはフッ化水素酸も使用され得る。
【００１０】
本発明の方法の更に有利な実施形態によると、ピックリングは、リン酸によるＡＣ洗浄を含む。ＡＣ洗浄の間、交流はピックリングプロセスを補助（support）し、そして、リン酸は電解質として使用される。リン酸は特に、圧延中に導入されるアルミニウムワークピース表面上の島状酸化物を攻撃する。リソストリップ表面のアルミニウムは、非常に強力には攻撃されない。本発明の方法の脱脂工程後に、リン酸によるＡＣ洗浄を使用することにより、アルミニウムワークピース表面から、島状酸化物及び汚染物質を良好に除去することができる。しかしながら、電解質として硫酸を使用するＡＣ洗浄も可能である。
【００１１】
本発明の更なる実施形態によると、ピックリングにリン酸を利用することが好ましい。リン酸は、ＡＣ電流の非存在下でも、アルミニウムワークピース表面の島状酸化物を主に攻撃して、ワークピース自体のアルミニウム除去をほとんど生じさせない、という利点を有する。結果として、ワークピース表面から多すぎるアルミニウムを除去することなく、ピックリングを極めて完全に達成することができる。驚くべきことに、リン酸のみを用い

たピックリングによって達成された結果は、ＡＣ電流によって補助されたリン酸によるピックリングの結果と比較すると、優れているということが分かった。ＡＣ洗浄中に構築される任意の酸化膜が存在しないことにより、脱脂工程と組合されるリン酸の優れた結果の原因であるということが推定される。

【００１２】

好ましくは、ワークピースはストリップ又はシート（特に、リソストリップ又はリソシート）である。この場合、リソストリップ又はリソシートの製造に必要な電気化学グレーニングプロセスを、より短時間内に完全に達成でき、そして、製造速度を上昇させることができる。更に、必要な電荷密度を低下させると同時に、十分にグレーニングされたストリップ又はシート表面を提供することができる。

【００１３】

本発明のコンディショニング方法を、その後のストリップ（特に、リソストリップ）の製造で実施し、そして、コンディショニングされたストリップをコイルに巻き取る。この場合、リソグラフ印刷プレートを製造するために使用される更なる電気化学グレーニングプロセスでの最適性能を含む、コンディショニングされたリソストリップのコイルが提供され得る。

【００１４】

本発明の第２の教示によると、前記目的は、本発明の方法によってコンディショニングされるアルミニウム合金からなるワークピースによって達成される。前述のように、本発明のワークピースは、次の電気化学グレーニングプロセスのための最適性能を備えた、洗浄された表面を提供する。

【００１５】

更に好ましくは、ワークピースはストリップ又はシート（特に、リソストリップ又はリソシート）である。リソストリップ又はシートはリソグラフ印刷プレート用に生産され、それらが構成しているアルミニウム合金及びその特定の厚さ（通例１ｍｍ未満である）のために「通常の」シートとは異なる。更に、リソストリップ又はシートの表面を、粗面化（roughening）プロセス用に準備する必要がある。なぜなら、リソグラフ印刷プレートの製造は電気化学グレーニングを一般に含み、印刷プロセス用にリソグラフ印刷プレートの表面を準備するからである。本発明のシート又はストリップ（特に、本発明のリソシート又はリソストリップ）では、表面の必要な電気化学グレーニングを、低下した電荷担体密度でより短時間に達成することができる。

【００１６】

本発明のワークピースの最適化表面以外では、ワークピースのアルミニウム合金が、アルミニウム合金ＡＡ１０５０、ＡＡ１ｌ００、ＡＡ３１０３、又はＡｌＭｇ０．５のうちの１つである場合に、電気化学グレーニング中の機械的特徴及び改良されたグレーニング構造を提供する。これらのアルミニウム合金は、リソグラフ印刷プレートに必要な機械的強度を提供すると同時に、合金成分の量が少ないために、表面の均質なグレーニングが可能となる。しかしながら、その他のアルミニウム合金からなるワークピースも同じ利点を提供することができる。

【００１７】

本発明のワークピースの更に好ましい実施形態によると、アルミニウム合金は、以下の合金成分（重量％で表示）：

Ｓｉ＜０．１％、
０．３％≦Ｆｅ≦０．４％、
Ｃｕ＜０．０１％、
Ｍｎ＜１．１％、
Ｍｇ＜０．２％、
Ｚｎ＜０．０１％、
Ｔｉ＜０．０１％、

と、単独でそれぞれ０．００５％未満であって、合計で最大０．１５％の不純物と、残余

のＡｌとを、含有する。

【００１８】

本発明のアルミニウム合金は、特に、前記アルミニウム合金からなるリソストリップを本発明の方法によってコンディショニングする場合に、最先端の機械的及びグレーニング特性を有する。

【００１９】

アルミニウムワークピースの表面をコンディショニングする本発明の方法は、本発明のワークピースと同様に、多くの各種の方法で更に設計及び開発することができる。この点で、それは独立請求項１及び８の従属請求項はもちろんのこと、図面と関連した本発明の実施形態の説明にも言及される。図面は、図１ａ）～１ｃ）に、本発明の３つの異なる実施形態の方法によってコンディショニングされたアルミニウム合金ワークピース表面の透過型電子顕微鏡（ＳＥＭ）の写真を示す。

【００２０】

本発明の本実施形態において、ワークピースは、冷間圧延ＡｌＭｇ０．５アルミニウム合金からなる。しかしながら、ＡｌＭｇ０．５アルミニウム合金によって達成される結果は、特許請求の範囲で述べた他のアルミ合金も代表することが分かっている。図１ａ）～１ｃ）は左側にワークピースの脱脂表面のＳＥＭ写真を示し、それによって、トリポリリン酸ナトリウム５～４０％と、グルコン酸ナトリウム３～１０％と、ソーダ３０～７０％と、非イオン性及びアニオン性界面活性剤の混合物３～８％との混合物１．５～３重量％を少なくとも含有する媒質によって、脱脂が実施されている。暗色領域は、巻き込まれた（rolled in）表面下の島状酸化物として識別される。これらの島状酸化物は通常、脱脂中に除去されない。しかしながら、島状酸化物は各表面範囲がグレーニングされるのを防止するので、電気化学グレーニング前の前処理が表面下（subsurface）の島状酸化物を除去する能力は、電気化学グレーニングの結果を改善するために非常に重要である。図１ａ）では右側に、本発明のコンディショニング方法の第１の実施形態により、濃度５０ｇ／Ｌの水酸化ナトリウムによる１０秒間、温度８０℃での処理後の、図１ａ）の左側写真のワークピース表面が示されている。

【００２１】

これに対して、水酸化ナトリウムによる高温でのピックリングは、島状酸化物をほぼ完全に除去する。このことは脱脂及びピックリングの２つのコンディショニング工程間の相互作用を示す。これに対して、点食構造（pitted structure）は、ピックリングがワークピース表面のバルク材料をすでに攻撃していることを示す。しかしながら、前記点食構造は、水酸化ナトリウムによるピックリングの温度を低下させること、又は時間を短縮することによって防ぐことができる。

【００２２】

図１ｂ）は右側に、リン酸電解質中のＡＣ洗浄によってコンディショニングされる本発明のワークピースの表面のＳＥＭ写真を示す。本発明の本実施形態において、電流密度１０Ａ／ｄｍ^{2}によって、リン酸濃度２０％で、８０℃の温度にて１０秒間、ＡＣ洗浄を実施した。脱脂後の左のＳＥＭ写真、並びに、リン酸中でのＡＣ洗浄及び脱脂によるピックリング後の右ＳＥＭ写真を比較すると、黒色の島状酸化物の小さい部分がワークピース表面に残されていることが導かれる。しかしながら、バルク材料が攻撃されたことを示す点食構造は、本発明の本実施形態におけるリン酸でのＡＣ洗浄によって観察されていない。

【００２３】

図１ｃ）は、第２工程としてのリン酸でのコンディショニングされる本発明のアルミニウムワークピースの表面を示す。脱脂されたワークピース表面と比較して、リン酸でのピックリングは、島状酸化物を主に攻撃し、そして、水酸化ナトリウムでのコンディショニング後に示されるような点食構造を残すことなく、ワークピース表面から前記島状酸化物を除去することを示す。リン酸でのピックリングは、表面下に巻き込まれる島状酸化物の除去に関して最良な結果を示す。濃度、温度及び施用時間に関するパラメータは、可変性

であり、相互に依存している。従って、異なるパラメータによって、同様の結果を達成することができる。

【００２４】

いずれにしても、アルミニウムワークピース表面をコンディショニングする本発明の２つの工程方法は、巻き込まれる表面下の島状酸化物をほぼ完全に除去し、電気化学グレーニング中の電荷流入の低下を可能にして、完全にグレーニングされた表面を達成する。完全にグレーニングされた表面はリソシート及びリソストリップの製造で特に所望されるので、電気化学グレーニング前の有利な前処理が、本発明のコンディショニング方法によって提示される。

【００２５】

大量生産に適用されるべきアルミニウムワークピースの本発明の２工程コンディショニングの能力を調査するために、異なる濃度、温度を用いた更なる試験を実施した。結果として、濃度２０％～５０％のリン酸では、７０℃以上の温度において、０．１秒～１０秒の施用時間がアルミニウムワークピースの表面下の島状酸化物の除去に関して良好な結果を示した。従って、アルミニウムワークピースの表面の本発明の２工程コンディショニング方法を、コンディショニングされたアルミニウムワークピースの大量生産でも適用することができる。

【図１】

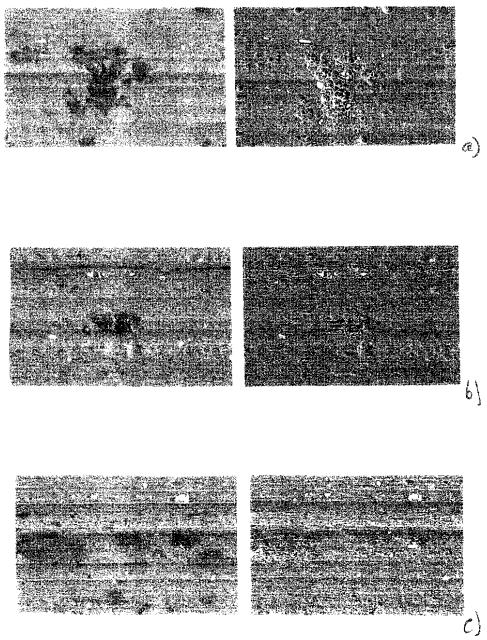


Fig. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C11D	*7/04*	*(2006.01)*	C11D	7/04	
C23G	*1/12*	*(2006.01)*	C23G	1/12	
C25F	*1/04*	*(2006.01)*	C25F	1/04	
C22C	*21/00*	*(2006.01)*	C22C	21/00	M
C23F	*17/00*	*(2006.01)*	C23F	17/00	

(72)発明者 ブリンクマン ヘンク ヤン
ドイツ連邦共和国, ボン ５３１７７, アム クロイター ７

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特開昭５８－２０９５９７（ＪＰ, Ａ）
特開昭６２－０１３５８３（ＪＰ, Ａ）
特開２００４－２５０７９４（ＪＰ, Ａ）
特許第３６４７４６１（ＪＰ, Ｂ２）
特開昭６２－１８２２９１（ＪＰ, Ａ）
特開２００５－０９７７２６（ＪＰ, Ａ）
特公平０１－０４７５４４（ＪＰ, Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C23G 1/00-5/06