



Title	導電性高分子を用いた再利用可能なアルミニウム製印刷板の試作
Author(s)	菊地, 竜也; Kikuchi, Tatsuya; 島口, 寛子 他
Citation	表面技術, 61(9), 652-657 https://doi.org/10.4139/sfj.61.652
Issue Date	2010-09
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/45105
Type	journal article
File Information	kikuchi_JSFSJ61.pdf



【論文題目】

導電性高分子を用いた再利用可能なアルミニウム製印刷板の試作

(Fabrication of Reusable Aluminum Printing Plate with Conducting Polymer)

【著者名】

菊地竜也^{*}、島口寛子^{*}、上田幹人^{*}、坂入正敏^{*}、米澤徹^{*}、高橋英明^{**} (Tatsuya KIKUCHI^{*}, Hiroko SHIMAGUCHI^{*}, Mikito UEDA^{*}, Masatoshi SAKAIRI^{*}, Tetsu Yonezawa^{*}, and Hideaki TAKAHASHI^{**})

【研究機関名】

※北海道大学大学院工学研究院 〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目

(Faculty of Engineering, Hokkaido University, N13W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido, 060-8628)

※※旭川工業高等専門学校 〒071-8142 北海道旭川市春光台2条2丁目

(Asahikawa National College of Technology, Shunkohdai2-2, Asahikawa, Hokkaido, 071-8142)

Abstract

A printing plate for gravure printing, consisting of five-layers of aluminum alloy / anodic oxide film / nickel / polypyrrole / copper, was fabricated by anodizing, electro-less plating, electroplating, and electro-polymerization. Nickel layers were first deposited on anodic oxide film-covered aluminum alloy by electroless- and electro-plating. Polypyrrole layer was then deposited on the nickel layer by anodic polarization in pyrrole monomer solution. Many copper fine particles were deposited on the polypyrrole-deposited specimen at the initial stage of electroplating in $\text{CuSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ solution, and then continuous copper layer was obtained by longer cathodic polarization. The copper layer with polypyrrole could be easily removed from the nickel layer by pulling with a scotch tape, and this suggests that the structure may be used as a reusable aluminum printing plate by copper electroplating and electro-polymerization again.

キーワード

Aluminum alloy, Anodizing, Polypyrrole, Electroplating, Gravure printing

1. 緒言

食品などを包装するために用いられる紙やフィルム表面には、グラビア印刷を用いて様々な模様・画像が施されている。グラビア印刷は凹版印刷法の代表的な手法であり、鉄製、樹脂製およびアルミニウム製の印刷ロール上に Cu めっき層を形成したのち、化学エッチングやレーザー加工により印刷パターンを製版する。印刷工程においては、製版ロール上に表面保護層として Cr めっきを施したのち、印刷ロールにインクを塗布し、凹部のインクを紙やフィルムに転写する^{1)、2)}。近年のグラビア印刷は、ロールの軽量化、高精度化および耐食性の観点から、アルミニウム合金製印刷ロールを使用する割合が増大傾向にある。グラビア印刷終了後は、表面の Cu めっき層を剥離したのち、再び Cu めっきおよび印刷パターンの形成を行うことにより、印刷ロールとして再利用される。

図 1 a) は、現在使用されているアルミニウム製印刷ロールの基本的な断面構造を模式的に示している。印刷ロールを再利用するさいには、Cu めっき層を簡単に剥離する工程が重要となるが、従来の印刷ロールにおいては、Cu めっき層の下地に比較的密着性の乏しい Ag の化合物をコーティングすることにより、Cu めっき層の剥離を実現していた。しかしながら、近年、写真製版のデジタル化の進行により、Ag 化合物コーティングに用いる原材料の入手が難しくなりつつあること、また貴金属価格が高騰していることなどの理由から、Ag 化合物コーティングを用いずに、Cu めっき層を簡単に剥離するための新しい積層構造の開発が求められている。

著者らは、Ag を用いずに上部の Cu めっき層を剥離する方法について検討を加えてきた^{3)、4)}。このプロセスを図 2 に示す。アルミニウム上にアノード酸化皮膜を化成したのち (図 2 a)、レーザー照射により、アノード酸化皮膜をスポット状に破壊・除去する (図 2 b)。その後、皮膜除去部に Ni めっきを施し (図 2 c)、Ni めっき層を通して試料全面に厚い Cu めっき層を施す (図 2 d)。このプロセスは、アノード酸化皮膜と Cu めっき層との密着性の低さを利用して Cu めっき層を剥離しようとするものである。しかし、上述の方法においては、Cu めっきのさい、強酸性の水溶液によりアノード酸化皮膜が溶解したり、剥離のさい、Ni 析出層も一緒に除去されるなどの欠点が見出された。

一方、著者らはこれまでの研究において、レーザー照射と導電性高分子の電解重合を融合した新規な微細構造体作製法を開発し、三次元マイクロアクチュエーターの作製を試みて

きた^{5)~7)}。試作したアクチュエーターは、金属電極と導電性高分子であるポリピロールからなり、電気めっきおよび電解重合により得られる。この研究過程において、ポリピロールを電気めっき水溶液中に浸漬してカソード分極を行うと、ポリピロール上に粒子状の金属が析出し、分極時間とともに粒子の直径が増大すること、および隣接する金属粒子同士が結合し、ポリピロール上に金属層が形成できることを見出した⁸⁾。このさい、形成された金属層とポリピロール層との密着性はそれほど高くないことから、ポリピロール層と金属層を容易に剥離することが可能であると考えられる。すなわち、上述した印刷ロールの作製工程において、ポリピロールの電解重合とCuめっきを組み合わせることにより、Cuめっき層を簡単に剥離可能な印刷ロールを作製することができると予想される。

本研究においては、ポリピロールを電極としてCuめっき水溶液中でカソード分極を行ったさいの、Cuの析出挙動を検討し、ポリピロール上にCu層を形成することを試みた。また、アルミニウム板にアノード酸化、電気めっきおよびポリピロールの電解重合を行い、模擬的なグラビア印刷板を作製するとともに、Cuめっき層を剥離することによって印刷板が再利用可能であるかどうかを検討し、新しいアルミニウム製グラビア印刷ロール作製法の開発を試みた。

2. 実験方法

2. 1 ポリピロール上への Cu めっき層形成

試料として純度 99 wt% の Ni 板（厚さ 0.2 mm、ニラコ）を用いた。Ni 板を $25 \times 15 \text{ mm}^2$ の大きさに切り出したのち、シリコーン樹脂を塗布し、試料の露出面積を $15 \times 15 \text{ mm}^2$ とした。シリコーン塗布試料をエタノール中（室温）で 10 min 超音波洗浄したのち、窒素脱気した 0.1 mol dm^{-3} ピロール / 0.2 mol dm^{-3} ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下 NaDBS と呼ぶ）混合水溶液中（298 K）に浸漬し、ポリピロールの電解重合を行った。電解重合においては、走査速度 $v = 20 \text{ mV / min}$ の条件でアノード分極曲線の測定を行うとともに、電位 $E = 0.50 \sim 0.75 \text{ V}$ の定電位アノード分極を $t_a = 1800 \text{ s}$ 行い、Ni 板表面にポリピロールを重合した（以下、図中においてはポリピロールを PPy と表現する）。このさい、対極として白金板を、参照電極として銀 / 塩化銀電極（HS-205C、東亜ディーケーケー）を用いた。

ポリピロール析出試料を $0.63 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4 / 0.50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 混合水溶液中（303 K、 $\text{pH} = 0.55$ ）に浸漬したのち、走査速度 $v = 20 \text{ mV / min}$ の条件でカソード分極曲線の測定を行うとともに、 $E = 0 \text{ V}$ の定電位カソード分極を $t_c = 1800 \text{ s}$ 行い、ポリピロール上に Cu めっき層を形成した。それぞれの過程における試料の表面を走査型電子顕微鏡（SEM、Miniscope TM-1000、日立）および共焦点走査型レーザー顕微鏡（CSLM、1SA21、LASERTEC）により観察するとともに、一部の試料においては、電子プローブ微小分析装置（EPMA、JXA-8900M WD/ED、JEOL）を用いて組成分析を行った。

2. 2 剥離可能な Cu めっき層を有する印刷板の試作

2.1 節の実験結果を考慮し、アルミニウム合金製印刷板の試作を試みた。印刷板作製においては、アルミニウム合金の耐食性を高めるためにアノード酸化皮膜の化成を行うとともに、Ni 無電解めっきおよび電気めっきを行い、Ni 金属層に覆われたアルミニウム試料を用いてポリピロールの電解重合および Cu めっきを行った。

アルミニウム合金として厚さ 1.1 mm の A6063BE-T5 押し出し材を用いた。この試料は、主な合金成分として Si 0.46 at.%、Mg 0.44 at.%、Fe 0.16 at.%、Mn 0.03 at.% を有し、アルミニウム純度は 98.9 at.% である。押し出し材を $30 \times 20 \text{ mm}^2$ の大きさに切り出したのち、シリコーン樹脂を塗布し、試料の露出面積を $18 \times 20 \text{ mm}^2$ とした。シリコーン塗布試料をエタノール

中（室温）で 10 min 超音波洗浄したのち、 13.6 mol dm^{-3} CH_3COOH / 2.56 mol dm^{-3} HClO_4 混合溶液中（280 K）に浸漬し、28 V の定電圧電解研磨を 150 s 行った。電解研磨ののち、試料を 0.22 mol dm^{-3} $(\text{COOH})_2$ 水溶液中（293 K）に浸漬し、 100 A/m^2 の定電流アノード酸化を 120 min 行い、厚さ $30 \mu\text{m}$ のポーラス型アノード酸化皮膜を化成した。

アノード酸化皮膜化成試料を $8.9 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ / 1.8 mol dm^{-3} CH_3COOH 水溶液中（328 K、pH = 2.1）に 10 min 浸漬した（Pd 触媒化処理⁹⁾、¹⁰⁾）。その後、試料を 0.13 mol dm^{-3} NiSO_4 / 0.27 mol dm^{-3} CH_3COONa / 0.19 mol dm^{-3} NaH_2PO_3 / $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ PbSO_4 混合水溶液中（343 K、pH = 4.6）に 60 min 浸漬することにより、アノード酸化皮膜上に厚さ $7.5 \mu\text{m}$ の Ni-P 無電解めっき層を形成した。Ni-P 無電解めっき試料を 0.31 mol dm^{-3} NiSO_4 / 0.40 mol dm^{-3} H_3BO_3 混合水溶液中に浸漬したのち、 $E = -1.1 \text{ V}$ の定電位カソード分極を 30 min 行い、厚い Ni 電析層を形成した。

3.1 節において述べる実験結果を考慮し、上述の Ni 電析試料にポリピロールの電解重合（ $E = 0.5 \text{ V}$, $t_a = 1800 \text{ s}$ ）および Cu めっき（ $E = 0 \text{ V}$, $t_c = 1800 \text{ s}$ ）を行い、アルミニウム合金 / アノード酸化皮膜 / Ni めっき層 / ポリピロール / Cu めっき層の 5 層からなる模擬印刷板を作製した。図 1 b) に試作した印刷板の断面図を模式的に示した。Cu めっき層表面に、エポキシ樹脂を用いて直径 2.7 mm の金属棒を接着したのち、密着強度測定装置（Romulus、フォトテクニカ）を用いて Cu めっき層の密着力を評価した。また、カーボンテープ（SEM 用導電性カーボン両面テープ、日新 EM）を用いて簡易的な剥離試験を行ったのち、試料の外観を光学顕微鏡により観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 Ni 板上におけるポリピロールの析出挙動

図 3 は、Ni 板を a) NaDBS および b) NaDBS / ピロール混合水溶液中に浸漬し、アノード分極曲線を測定したさいの電位 (E) と電流密度 (i_a) との関係を示している。a) NaDBS 水溶液の場合には、 $E = -0.2$ V においてアノード電流が生じ、電位とともに電流密度は増大するが、 $E = 0.4$ V 以上の電位では、 $i_a = 0.01$ A m⁻² の定常値を示すことがわかる。b) NaDBS / ピロール混合水溶液の場合には、分極初期の電流密度は a) と同様の値を示すが、 $E = 0.4$ V になると電流密度が再び急激に増大し、 $E = 0.8$ V において $i_a = 50$ A m⁻² の大きな値を示す。分極中の試料の目視観察より、 $E = 0.4$ V 以上の電位において、NaDBS / ピロール混合水溶液中では試料表面に黒色の析出物が観察されたのに対し、NaDBS 水溶液の場合には、試料表面に変化は観察されなかった。いずれの水溶液中においても、 $E = -0.2$ V ~ 0.4 V の範囲で測定される小さな電流密度は、Ni 表面に存在する自然酸化皮膜の欠陥部を通して生じた Ni の活性溶解に対応するものと考えられる^{5)、11)}。また、NaDBS / ピロール混合水溶液中で、 $E = 0.4$ V 以上で観察されるアノード電流の増大は、ポリピロールの析出に対応し、電解重合のさい、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン (DBS⁻) がポリピロール中にドーブされる⁵⁾。

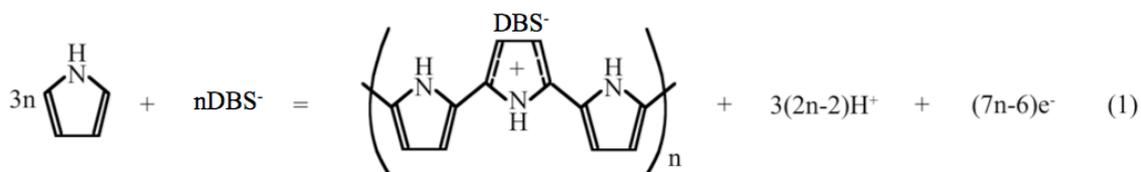


図 4 は、Ni 板を NaDBS / ピロール混合水溶液中に浸漬し、 $E = 0.50 \sim 0.75$ V の定電位アノード分極を 1800 s 行ったさいの分極時間 (t_a) と電流密度 (i_a) との関係を示している。a) $E = 0.50$ V においては、電流密度は初期に若干増大したのち、 $i_a = 1$ A m⁻² の定常値を示す。b) $E = 0.56$ V および c) $E = 0.68$ V においては、 $E = 0.50$ V と同様に初期の増大ののち定常値を示すが、その値は、電位が高い程大きいことがわかる。d) $E = 0.75$ V においては、分極時間が 1200 s をこえると電流密度が再び増大する。

$E = 0.50$ V、0.56 V および 0.75 V の定電位アノード分極を $t_a = 1800$ s 行った試料の、デジタルカメラによる外観写真を図 5 に示す。図中、試料上部から Ni 板、シリコーン樹脂およびポリピロール析出部であり、黒色のポリピロールが試料全

面に析出している様子が観察される。a) $E = 0.50 \text{ V}$ の場合には、平滑なポリピロール層の析出が観察されるが、電位が 0.56 V になると、ポリピロールに縞上の膨れが形成され、光が反射して白く見えるとともに (b)、電位の上昇によりその膨れは大きくなっていることが明らかである (c)。膨れが生じたポリピロールは、素地の Ni 板から完全に剥離しており、ピンセットを用いた機械的な接触によって簡単に剥がれ落ちた。上述の膨れが生じる理由は、電解重合したポリピロール膜が内部応力を有するためであると考えられる。本研究において用いた Ni 板の算術平均粗さ (R_a) は $0.18 \mu\text{m}$ であり、極めて平滑である。そのため、ポリピロール膜の厚さが増大すると、内部応力によりポリピロールが Ni 素地から局所的に剥離し、電位の上昇とともにその傾向が高くなると考えられる。図 4 d) において、 $t_a = 1200 \text{ s}$ 以上に測定される電流密度の増大は、上述のポリピロールの剥離によってポリピロール膜に欠陥部が生じ、Ni 板の一部が水溶液に露出することによって生じたものと考えられる。以上の実験結果より、 $E = 0.50 \text{ V}$ の電解重合を $t_a = 1800 \text{ s}$ 行ったポリピロール析出試料を用いて Cu めっき層の形成を試みた。

3.2 ポリピロール上における Cu の析出挙動

図 6 は、a) Ni 板および b) ポリピロール析出 Ni 試料を用い、 $0.63 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4 / 0.50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 混合水溶液中で得られたカソード分極曲線を示している。a) Ni 板の場合には、 $E = 0.05 \text{ V}$ 付近から電流密度が急激に増大したのち、 $E = 0 \text{ V}$ をこえるとその増大の程度は緩やかになる。一方、b) ポリピロール析出試料の場合においても、分極曲線の形状は a) とほぼ同様であることがわかる。試料の目視観察より、いずれの試料においても、 $E = 0.05 \text{ V}$ 以下の電位において、試料表面に茶色の析出物の形成が観察された。すなわち、上述の電流密度の増大は、試料表面への Cu の還元析出に対応する。



図 7 は、a) Ni 板および b) ポリピロール析出 Ni 試料を $0.63 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4 / 0.50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 混合水溶液中に浸漬したのち、 $E = 0 \text{ V}$ の定電位カソード分極を $t_c = 1800 \text{ s}$ 行ったさいのカソード分極時間 (t_c) と電流密度 (i_c) との関係を示している。a) Ni 板の場合には、電流密度は分極直後に急激に増大したのち、分極時間とともに減少し、 $t_c = 1800 \text{ s}$ において $i_c = 120 \text{ Am}^{-2}$ の値を示す。一方、b) ポリピロール析出試料の場合には、分極初期に $i_c = 90 \text{ Am}^{-2}$ の値を示したのち、若干

低下するものの、その後の電流密度はほとんど変化していないことがわかる。Ni板に定電位カソード分極を施したさいの、試料の表面状態の変化をSEMにより観察した写真を図8に示した。図8 a)は、分極前のNi板の表面SEM写真であり、写真縦方向に観察される筋状の凹凸は、Ni板の圧延跡によるものである。直径20 μm 程度の大きさを有するNi結晶粒の存在により、SEM写真中にコントラストの違いが観察される。このNi板を定電位カソード分極すると、 $t_c = 10\text{ s}$ では(b)、直径数100 nm程度の大きさを有するCu微粒子が表面全体に析出している様子が観察される。分極時間が60 sになると(c)、隣接するCu粒子同士が結合し、微小な凹凸を有するCu析出層が形成されるとともに、さらなる分極により(d)、厚いCu層が形成される。Ni板表面には薄い自然酸化皮膜が存在し、この皮膜は半導体的性質を示すとともに、多くの微細な欠陥部を有する。このNi板をCuめっき中に浸漬してカソード分極すると、酸化皮膜の欠陥部を通して粒子状のCuが数多く析出する。図8 d)において、Ni素地基板の結晶粒に対応した表面粗さの違いが観察されるが、これは、Ni結晶面の表面状態によってCu析出挙動や成長速度の相違が生じたものと理解される^{12)、13)}。Ni表面には薄い自然酸化皮膜が存在し、Cuの析出は主に自然酸化皮膜の欠陥部を通して生起するものと理解される。すなわち、自然酸化皮膜の厚さおよび緻密さの程度が、初期のCu析出挙動およびその後の成長速度に影響を与えるものと考えられる。図7 a)において電流密度が分極時間とともに小さくなる理由は、Cuの析出が粒子径拡大に対応する三次元成長から、連続層の厚さが増大する二次元成長と変化することにより、Cu表面積が時間とともに減少するためと考えられる。

図9は、ポリピロール析出試料を $0.63\text{ mol dm}^{-3}\text{ CuSO}_4 / 0.50\text{ mol dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 混合水溶液中に浸漬したのち、 $E = 0\text{ V}$ の定電位カソード分極を a) $t_c = 0\text{ s}$ 、b) 10 s、c) 60 s および d) 600 s 行ったさいの試料の表面SEM写真を示している。a) ポリピロール析出試料の表面は若干粗く¹⁴⁾、CSLM測定より数 μm 程度の凹凸を有していることがわかった。この試料を $t_c = 10\text{ s}$ カソード分極すると(b)、ポリピロール表面に直径500 nm程度のCu微粒子が析出している様子が観察される^{15)~18)}。この表面を図8 b)と比較すると、Cu析出サイト数は、大幅に減少していることが明らかである。 $t_c = 60\text{ s}$ になると(c)、Cu微粒子の直径は1~2 μm 程度に成長するが、ポリピロール露出部に新たなCu粒子の析出は認められない。さらなる分極時間の増大によってポリピロールがCu膜に覆われるが(d)、

成長した粒子間の界面が存在していることがわかる。これらの試料の断面を EPMA により面分析したところ、ポリピロール上の析出物は Cu であることを確認した。ポリピロール析出試料を Cu めっき水溶液中に浸漬してカソード分極すると、 $E = 0 \text{ V}$ における電流密度が Ni 板の場合に比べて小さいため (図 6)、Cu 粒子の析出数は少ない (図 9 b)。Cu 粒子の析出は、ほとんど Cu 表面のみで生起するため、粒子の成長と結合が進行し、やがて連続した膜となる。図 7 b) において、定電位分極中に電流密度がほとんど変化しない理由は、Cu の析出速度が小さく、粒径の増大による析出面積の増大と、粒子同士が接触して二次元成長となる面積の減少とが、釣り合うためと考えられる。

3.3 アルミニウム合金製印刷板の試作

図 10 は、アルミニウム合金を用いて印刷板を試作したさいの、各プロセスにおけるデジタルカメラの外観写真を示している。図 10a) は用いたアルミニウム合金を電解研磨したさいの表面写真であり、シリコン樹脂の上部に金属光沢を有するアルミニウム素地が観察される。この試料に厚さ $30 \mu\text{m}$ のポーラス型アノード酸化皮膜を化成したものが図 10b) であり、表面の金属光沢が失われ、灰色を呈していることがわかる。これは、アノード酸化皮膜中に Si などの合金元素が取り込まれるためである¹⁹⁾。アノード酸化皮膜化成部の上半分のみが水溶液に露出するようにシリコン樹脂を再び塗布し、Pd 活性化処理、Ni-P 無電解めっきおよび Ni 電気めっきを行ったものが図 10c) および d) である。写真からは若干わかりにくいだが、金属光沢を有する Ni-P 層および Ni 電析層がアノード酸化皮膜上に形成されている。この Ni めっき試料を NaDBS / ピロール混合水溶液中に浸漬し、 $E = 0.50 \text{ V}$ の電解重合を $t_a = 1800 \text{ s}$ 行ったさいの表面写真が図 10e) である。Ni 電析層上にポリピロールが析出している様子が観察され、剥離などの欠陥部は認められなかった。ポリピロール析出試料を $\text{CuSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合水溶液中に浸漬したのち、 $E = 0 \text{ V}$ の定電位カソード分極を $t_c = 1800 \text{ s}$ 行ったさいの表面写真が図 10f) であり、ポリピロール層が Cu 電析層に覆われていることが明らかである。上述の一連のプロセスにより、アルミニウム合金 / アノード酸化皮膜 / Ni めっき層 / ポリピロール / Cu めっき層の 5 層からなる模擬印刷板を試作することができた (図 1 b)。グラビア印刷工程においては、この Cu めっき層に印刷パターンを製版して使用する。使用後は、Cu めっき層を剥離して再利用するが、本研究において作製した

模擬印刷板の Cu 層が剥離可能であるか試みた結果が図 10g) および h) である。図 10f) 中のシリコン樹脂を剥離したのち、SEM 用導電性カーボン両面テープを Cu 上に貼り付けた (図 10g)。その後、貼り付けたカーボンテープを試料上方に持ち上げると、Cu 電析層およびポリピロール層が Ni 電析層表面から剥離した (図 10h)。剥離後の試料の表面観察より、Ni 電析層表面にポリピロールおよび Cu の残存は確認されなかった。すなわち、図 10h) の試料を用いてポリピロールの電解重合および Cu めっきを再び行うことにより、印刷板として再利用可能であると考えられる。上述の剥離工程において、密着強度測定装置を用いて Ni 電析層とポリピロール / Cu 層との密着力を測定したところ、その強度は平均 $8.0 \times 10^3 \text{ g cm}^{-2}$ の値を示した。これは、図 10 h) に示したとおり、ポリピロール / Cu 層を Ni 電析層から簡単に剥離可能な数値である。図 10 g) および h) に示した剥離試験を、現在実際に用いられているアルミニウム製印刷ロールに適用したところ、同程度の力で Cu めっき層が剥離した。今後、実機と同様のアルミニウムロールを用いてポリピロール / Cu めっき層を形成することにより、詳細な Cu 剥離挙動を比較・検討したい。

アノード酸化、無電解めっき、電気めっきおよび電解重合を用いて、金属とポリピロールからなる積層構造を構築するとともに、最表面の金属層を簡単に剥離できるアルミニウム合金製模擬印刷板の試作に成功した。一方、この積層構造において、Cu 電析層をポリピロール層から剥離することができれば、再利用時にポリピロールの電解重合が不要となり、再利用プロセスを単純化することができる。そのためには、Ni 電析層の表面を、電気化学的あるいは機械的な手法を用いて粗面化することにより、Ni 電析層とポリピロール層との密着性を向上し (アンカー効果)、Cu 電析層をポリピロール上から剥離することが重要である。

5. 結論

再利用可能なアルミニウム合金製模擬印刷板を試作するために、ポリピロール上における Cu の析出挙動を検討するとともに、酸化皮膜、金属およびポリピロール層からなる積層構造の構築を試みた結果、次の結論を得た。

(1) ポリピロール析出試料を Cu めっき水溶液中に浸漬してカソード分極を行うと、ポリピロール上に Cu の微粒子が多数析出する。分極時間の増大とともに Cu 粒子は大きくなり、隣接する粒子同士が結合して連続した Cu 膜になる。

(2) アノード酸化、無電解めっき、電気めっきおよび電解重合の連続プロセスにより、アルミニウム合金／アノード酸化皮膜／Ni めっき層／ポリピロール／Cu めっき層の 5 層からなる積層構造の構築が可能であり、Cu 電析層およびポリピロール層を Ni 層／アノード酸化皮膜／Al の 3 層構造から容易に剥離できる。Ni 析出層とポリピロール層との間の密着力は $8.0 \times 10^3 \text{ g cm}^{-2}$ を示す。これはカーボンテープを用いた剥離試験によってポリピロール／Cu 層を簡単に剥離可能な値である。

謝辞

本研究は、日本学術振興会科学研究費補助金（課題番号19206078）からの研究費により行われたものである。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 加工技術研究会編；グラビア技術総覧、p. 149（加工技術研究会、1994）
- 2) J. Urushihara；*Chemistry & Chemical Industry*, **60**, 1075(2007).
- 3) T. Saito, T. Kikuchi, H. Takahashi, K. Sato；Abstract of 212th ECS Meeting, p. 937 (The Electrochemical Society, 2007)
- 4) H. Takahashi, M. Sakairi, T. Kikuchi；Modern Aspects of Electrochemistry 46, Progress in Corrosion Science and Engineering, Su-Il Pyun, Jong-Won Lee eds., p. 152 (Springer, 2010)
- 5) Y. Akiyama, T. Kikuchi, M. Ueda, M. Iida, M. Sakairi, H. Takahashi；*Electrochim. Acta*, **51**, 4834(2006).
- 6) T. Kikuchi, Y. Akiyama, M. Ueda, M. Sakairi, H. Takahashi；*Electrochim. Acta*, **52**, 4480(2007).
- 7) T. Kikuchi, S. Ueda, M. Ueda, M. Sakairi, H. Takahashi；*J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **60**, 335(2009).
- 8) 菊地竜也、島口寛子、上田幹人、坂入正敏、米澤徹；電気化学会第75回大会講演要旨集、p. 234（電気化学会、2009）
- 9) H. Jha, T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi；*J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **60**, 208(2009).
- 10) T. Kikuchi, Y. Wachi, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Iino, N. Katayama；*J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **59**, 555(2008).
- 11) M. Okuyama, S. Haruyama；*Corr. Sci.*, **14**, 1(1974).
- 12) J. Liu, C. Liu, P. P. Conway；*Electrochem. Commun.*, **11**, 2207(2009).
- 13) A. Schreiber, C. Rosenkranz, M. M. Lohrengel；*Electrochim. Acta*, **52**, 7738(2007).
- 14) A. Nozaki, J. Kawakita, S. Kuroda, Y. Sakamoto；*Electrochemistry*, **78**, 140(2010).
- 15) D. K. Sarkar, X. J. Zhou, A. Tannous, K. T. Leung；*J. Phys. Chem. B*, **107**, 2879(2003).
- 16) X. J. Zhou, A. J. Harmer, N. F. Heining, K. T. Leung；*Langmuir*, **20**, 5109(2004).
- 17) R. Aitout, L. Makhloufi, B. Saidani；*Thin Solid Films*, **515**, 1992(2006).
- 18) M. Helpel, Y. M. Chen, R. Stephenson；*J. Electrochem. Soc.*, **143**, 498(1996).
- 19) H. Takahashi, K. Watanabe, S. Hashimoto, R. Furuichi；*J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **41**, 423(1990).

図のキャプション

Fig. 1 Schematic model illustrating the cross-section of a) gravure printing roll and b) lamination structure fabricated in this investigation.

Fig. 2 Steps in the fabrication of aluminum printing plate in a previous investigation³⁾; a) anodizing, b) laser irradiation, c) Ni electroplating, and d) Cu electroplating.

Fig. 3 Changes in anodic current density, i_a , with potential, E , in a) 0.2 mol dm^{-3} NaDBS and b) 0.2 mol dm^{-3} NaDBS / 0.1 mol dm^{-3} Pyrrole solutions using Ni plate.

Fig. 4 Changes in anodic current density, i_a , with anodic polarization time, t_a , during anodic polarization at 0.50 to 0.75 V in 0.2 mol dm^{-3} NaDBS / 0.1 mol dm^{-3} Pyrrole solution using Ni plate.

Fig. 5 OM images of the surface of specimens after PPy electro-polymerization at a) $E = 0.50 \text{ V}$, b) 0.56 V , and c) 0.75 V .

Fig. 6 Changes in cathodic current density, i_c , with potential, E , in 0.63 mol dm^{-3} CuSO_4 / 0.50 mol dm^{-3} H_2SO_4 solution using PPy-electrodeposited specimen. The PPy film was formed on the Ni plate by electro-polymerization at $E = 0.50 \text{ V}$ for $t_a = 1800 \text{ s}$.

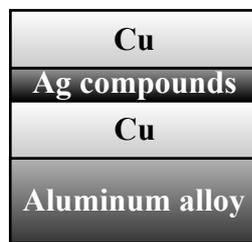
Fig. 7 Changes in cathodic current density, i_c , with anodic polarization time, t_c , during cathodic polarization at 0 V in 0.63 mol dm^{-3} CuSO_4 / 0.50 mol dm^{-3} H_2SO_4 solution using a) Ni plate and b) PPy-electrodeposited specimen.

Fig. 8 SEM images of the surface of Ni plate after Cu electroplating for a) 0 s , b) 10 s , c) 60 s , and d) 600 s .

Fig. 9 SEM images of the surface of PPy-electrodeposited specimen after Cu electroplating for a) 0 s , b) 10 s , c) 60 s , and d) 600 s .

Fig. 10 OM images of the surface of specimens after a) electro-polishing, b) anodizing, c) Ni-P electro-less plating, d) Ni electroplating, e) PPy electro-polymerization, f) Cu electroplating, g) carbon tape bonding, and h) PPy removal.

a)



b)

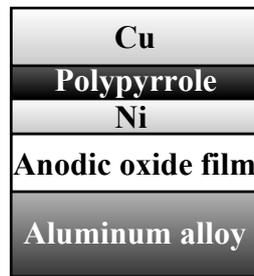


Fig. 1

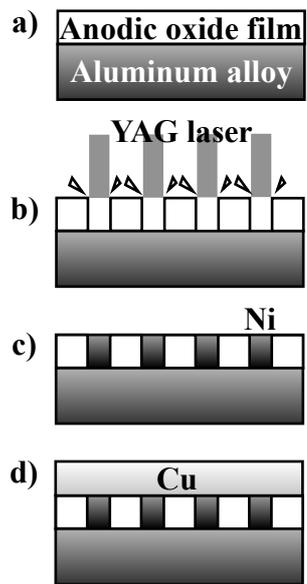


Fig. 2

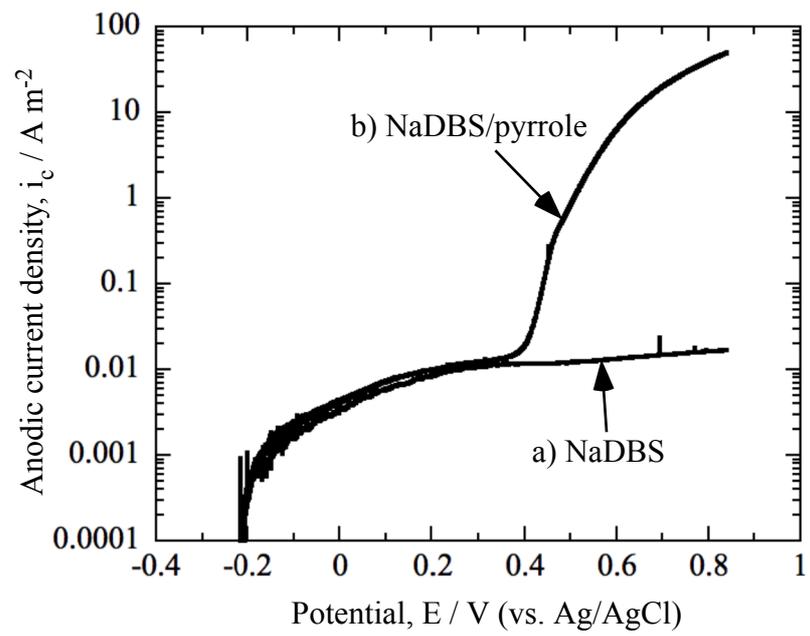


Fig. 3

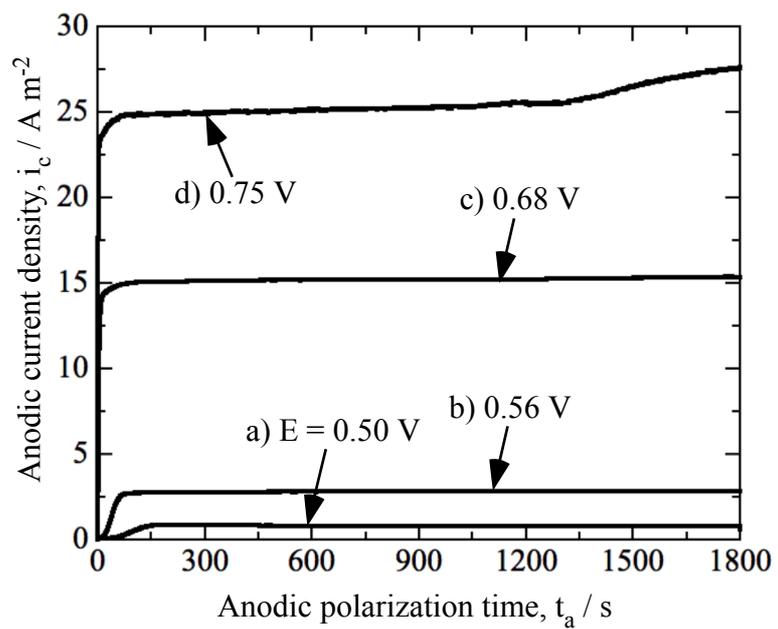


Fig. 4

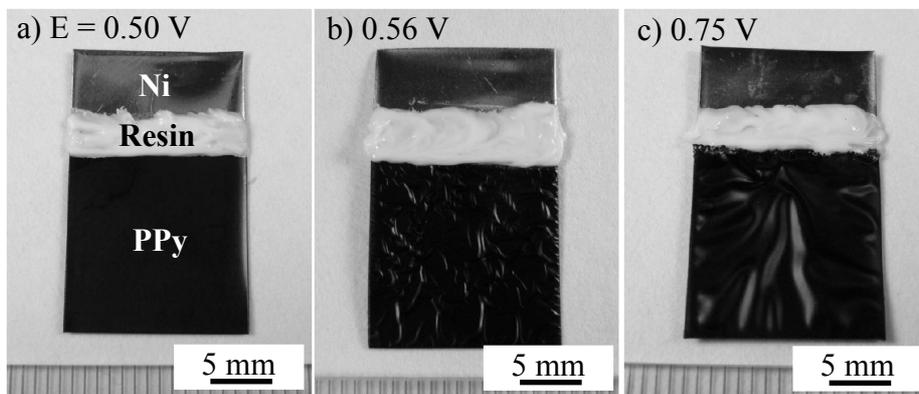


Fig. 5

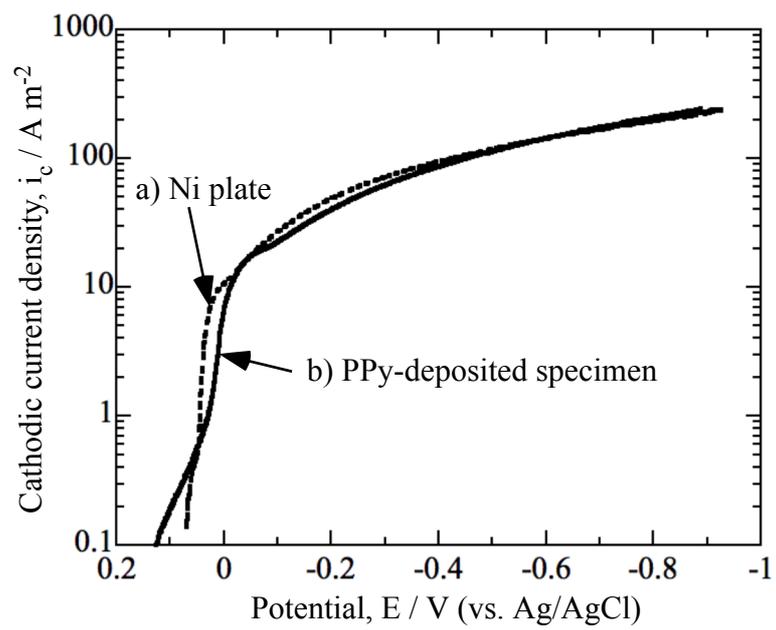


Fig. 6

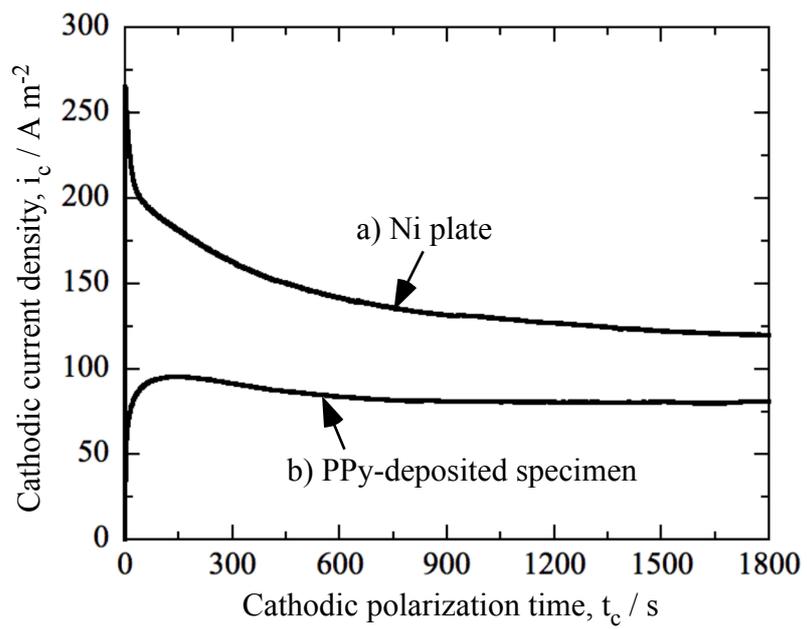


Fig. 7

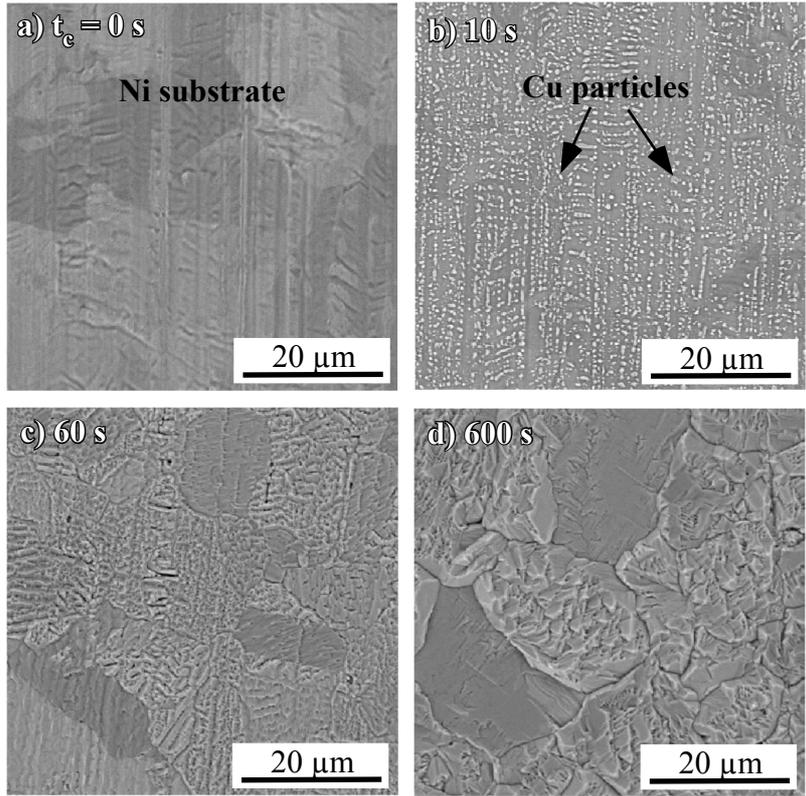


Fig. 8

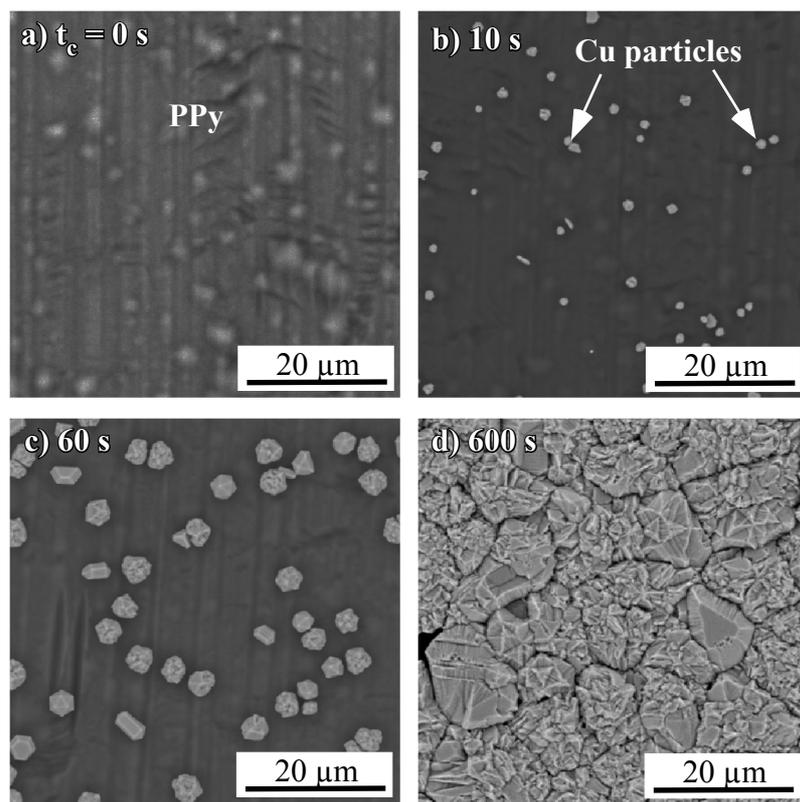


Fig. 9

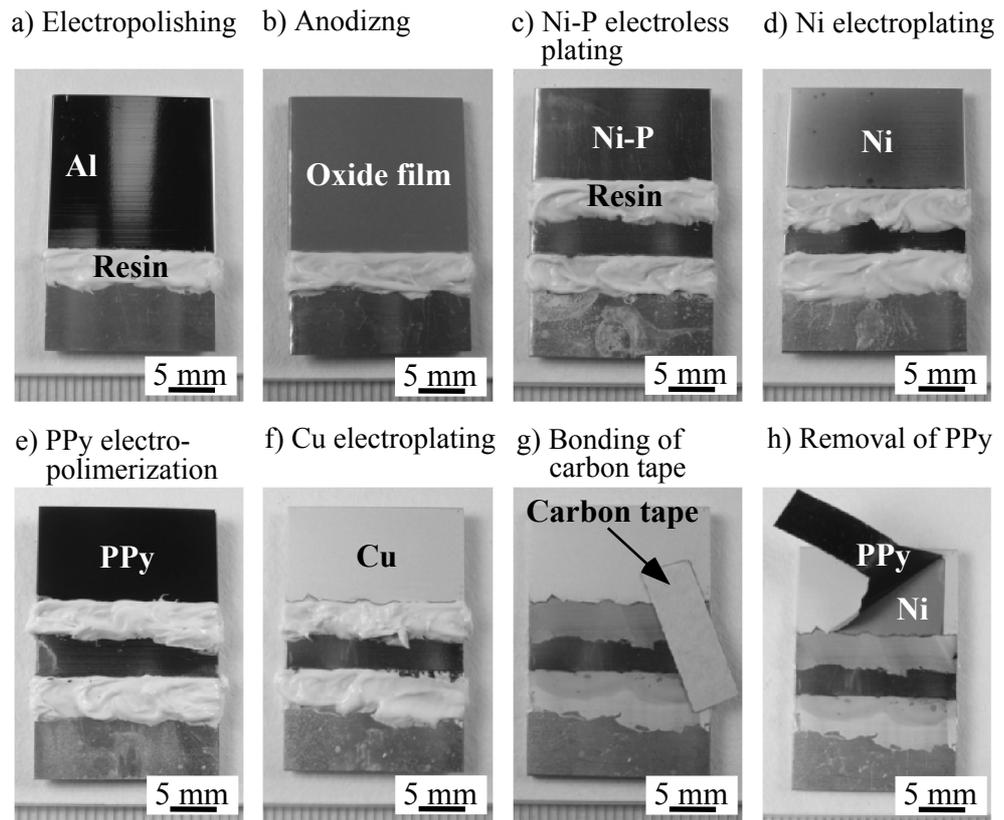


Fig. 10