《解 説》

パウダレスエッチングの印刷への応用

Application of Powderless Etching to Plate-Making

金属の深い食刻が行えるパウダレスエッチングの理論、実例、装置について述べる。

現在、印刷版、電子部品などに使用されているが、機械の自動化により今後、かなりの発展が期待される。

吉 松 富 弥*

Tomiya Yoshimatsu

1. パウダレスエッチングとは

金属表面に凹凸をつけるエッチングの技術は明治の末期から大正時代の初期にかけて、次第に使用され研究され始めた。

その対象となる金属は、鉄、銅、亜鉛、真ちゅう、アルミニウム、マグネシウム等で化学反応に使用された腐蝕薬品は主として希硝酸の水溶液と塩化第二鉄液である。その中で特に化学腐蝕が容易で画線画像の仕上りが優れたものとして、亜鉛に対する硝酸と銅に対する塩化第二鉄液の組合せが主流を占めて今日に至っている。

大正十三年頃までは専ら液をためて、その中に金属を浸せきさせるバット腐蝕であったが、その頃日本で初めてエッチングマシンが登場した。全て耐酸陶器製で当時としては画

期的なものであった。その機械が発売されてから金属腐蝕は盛んになり、印刷版、ネームプレートの製造にエッチング技術が活躍を開始した。

当時エッチングを行う際の非画線部、画線部の区別はグリュエ液という膠状の感光性皮膜の焼付現象によって行われ、更に進んでコールドエナメル、ポリビニールアルコール(P. V. A.)¹⁾最近ではポリ珪酸系のもも生まれ、液の保存、作業性に大きな進歩をとげた。

さて、非画線部のエッチングに就いては深さ方向のエッチングの進行と共に画線の膜面のエッジに側面方向にもエッチングが生じ、これが画線画像を浸蝕するため、出来る限り画線を保護しながら、エッチングの深さを求めなければならない。この側面からの画線画像の浸蝕をサイドニッチと云い、その浸蝕に

* 吉松商会(株) 代表取締役社長
〒145 東京都大田区上池台5-20-6
☎03 (726) 6195~7

Yoshimatsu Co., Ltd.
20-6, Kamiikedai 5-chome, Ohta-ku, Tokyo 145

キリン血粉盛りによる
エッチングの側壁

パウダレスエッチングによる側壁

図1 エッチング形状

よる画線画像の縮少をカラーロスと呼んでいる。そこで考えられたのが赤褐色の「キリン血粉」といわれる樹脂粉末である。

第一回目のエッチングによって浅く深度を得てやや凸状になった画像部の側壁に「キリン血粉」を刷毛でこすりつけ、パーニングして溶着させ、また第二回目のエッチングを行う同じ作業をくりかえすことにより段階状の側壁即ちショルダーを得て深いエッチングが出来た。この作業を「四方盛り」と言い、画線画像の四方から刷毛で粉をこすりつけるので、時間もかかり、かなりの熟練を要した。

図1は「四方盛り」四回の側壁の形状である。キリン血粉盛り腐蝕は全ての金属に使用出来、今まで深い蝕刻には便利に使われている。印刷版の内でも金属凸版分野では種々の画線画像点線写真などがあり、版数版種が多く、一枚の金属版に張り込みネガで焼付け、

図2 パウダレスエッチングの温度と
側壁形状の関係

腐蝕して、後で切り抜いて一版一版に製作されている。

昭和35年以上の様なキリン血粉なしの自動深ぼりエッチングの方法がアメリカの「ダウ・ケミカル・カンパニー」から発表され、世

界の凸版エッチング技術に夢のような革命をもたらした。これが粉なし腐蝕、即ちパウダレスエッチング法といわれるものである。

2. 特徴および原理

腐蝕液の中に特殊の油剤と界面活性剤を混入し、腐蝕深度の進行と同時に画線画像の側壁に油剤を付着させ、サイドエッチを防ぎながら腐蝕深度を得て行く方法である。

人間の手でキリン血粉盛り作業をしていた従来の方法から脱却し、化学的物理的な粉なしエッチングを完成させた。

但しその対象となる金属は現在、亜鉛、マグネシウム、銅に限られている。

2-1 原理

パウダ・レスエッチングの原理は界面活性剤を補助剤として、油剤を化学反応によって生ずる熱で作用させるものであり、摂氏15°から35°Cの範囲で腐蝕金属の画線部周囲に油膜を付着させて腐蝕を停止させ、サイドエッチを防いでショルダーを形成させるものである。これがパウダレスエッチングにおける熱格差理論といわれる。

図2(a)の画線部（レジスト部）は感光耐蝕膜があるために化学反応なしで液温と同じと考える。その周辺部は反応熱が発生するから液温より高くなり、更に画線部から遠ざかるに従い高温になってゆく。或る高温の限界を越すと油剤は金属表面に対する付着力を失い、腐蝕深度は酸によって増すことになる。即ち図2(a)の格差熱分布の逆の図型図2(b)に示される様なショルダー（側壁）が形成されると考えられる。液温が低いと非画線部と画線部の格差が大きくグラフが鋭くなるのでショルダー角度は鋭角的に立ってくる。液温が高いと全反応部と非反応部の温度格差が少いのでグラフはなだらかな曲線となりショルダーも鈍角的になる。さてこのパウダレスエッ

チングに必要な液の構成を概略的に述べると先ず腐蝕を進行させる腐蝕液（硝酸、塩化第二鉄液等）と腐蝕を停止させる役目を果たす油剤（高沸点芳香族炭化水素）、次に腐蝕液と油剤と水とを良く混合させて均一化し、更に金属の素肌に油剤をたずさえて付着させる接着剤の役割を果たす界面活性剤（高度硫酸化油*）とから構成されている。

次にパウダレスエッチング法にもう一つの理論がある。それは液吹付力による衝撃理論である。これは腐蝕液を金属に吹付けて腐蝕を行う場合、その金属に直角に衝突する液滴の力が一番大きく、斜めに当たる力はそれより弱く、前述の硝酸、油剤、活性剤、水の混合液の中油剤を弱い所に残し、直角面即ち深度方向の面は油剤を衝突力で除去するという

写真1 パウダレスエッチングによる金属断面

※油脂にスルホン基 So_3Na をつけたもの

図3 パウダレスエッチングの進行原理図

写真2 パウダレスエッチングによる画像の平面写真

写真3 同上の断面

理論である。油剤ではないが耐蝕酸化膜の発生するステルスチールの場合、浸せきしたままでは表面に「黒皮」と云われる酸化皮膜

が生じて殆んど腐蝕は進行しない。ところがスプレー等高圧の液粒を衝突させると黒皮が脱落し、素肌の金属面を腐蝕液がたたき蝕刻が進行する。画線の側壁ショルダーは富士山形になって、あたかもパウダレスを行った様に見える。先述の亜鉛マグネシウムは腐蝕の際に発生する化学反応熱を利用したと考える理論が主で衝撃理論が従である。

しかし一方、吹付衝撃理論が主で熱格差理論が従のものに銅のパウダレスエッチングがある。これは1957年アメリカのフォート・エングレーバース・リサーチ・インスティテュードで発明されたものである。

液の構成

- ①主腐蝕液 30°ボーマ塩化第二鉄液
- ②チオ尿素複合誘導物
- ③イソプロパノールアミン
- ④過硫酸アンモニウム

②の役目が油剤に相当する。塩化第一銅と反応してゼラチン状の皮膜を形成する。③は腐蝕面の平滑剤であるが、一種の界面活性剤と考えてよい。④は腐蝕液の中の添加剤が

有機物であり時間と共に反応が行われるので、その有効寿命を延ばす働きをする。

以上の液の混合物を銅に吹付けると一面ゼラチン状の皮膜が形成されるが、吹付力によって画像の囲辺以外を除去し、画像の囲辺の凸部のひっかかりにゼラチン状を残し、側壁を形成させるものである。

以上述べた通り金属のパウダレスエッチングには2種類の考え方があることがわかる。一つは軽金属に属する金属を腐蝕する時は化合による化学反応熱を利用して、添加剤を作用させサイドエッチを防ぐ熱格差理論を主とするものである。

二番目には重金属に属する金属の場合、殆ど反応はイオン交換によるもので、金属のエッチング反応析出物を利用してゼラチン膜を作り、これを利用してサイドエッチを防ぐ吹付力衝撃理論を主とするものである。

2-2 特徴

金属を腐蝕する場合、深さ方向と直角の側壁方向に同時に蝕刻が進行するため、必ず画像のくずれ、減少がともなう。製品を作る場合画像を焼付けるフィルム又はスクリーン印刷等による転写プリントの原図又は原版は必ず所要の画線又は画点より大きくしなければならない。即ちカラーロスを見込んだ原稿でなければならない。

パウダレスエッチングの場合カラーロスが非常に少いので大幅な原稿の変更をしないで所要の製品をエッチングすることが出来る。それが理由で印刷版には亜鉛銅ヤグネシウム、一時はアルミニウムが使われ、美しい正確な画線画像が世に広められている。

3. 製作工程

金属表面に耐酸皮膜が形成され又は耐酸インキが転写プリントされた後から工程を説明する。

3-1 肌出し作業

この工程は非常に大切な工程である。現像とか硬膜作業によって金属表面の非画線部は必ず酸化され、一種の耐酸皮膜で覆われる。

パウダレスエッチングを行うスタート条件には酸化膜のない均一な金属の素肌でなければならない。そのためにエッチングの前処理として、酸化皮膜を同じ腐蝕液か、又はそれに少量の他の酸液を加えたもので酸化膜をきれいに除去してやる。普通、流しかバットの中に浸せきしながらナイロンブラシか狸の毛の刷毛でやわらかくこすって除去してやる。この場合、油類、ほこり等の雑物が表面につかない様、注意深くきれいな液で素肌を出してやるこれを肌出し作業と云う。

一種のエッチングであるから金属面を清浄に均一にすることは勿論必要であるが、あまり過ると画像のサイドエッチも進行するので注意を要する。光にてて各方向から反射させて見て、同一光沢になれば完了である。

3-2 エッチング

機械については後述するが、肌出した金属表面は少し時間がたつと再び酸化膜が発生するので、すばやく機械にセットして機械をスタートさせ、液滴を吹き付けることが大切である。金属表面が活性のままエッチングを開始しなければ、サイドエッチを防ぐ添加剤の作用が完全に平均に行わないためである。

前述の様にパウダレスエッチングは衝撃理論と熱格差理論が相助け合って作用するので処理機であるエッチングマシンは、羽根又はスプレーによって液を金属にぶつけなければならない。またその液は冷却装置とか加熱装置によってサーモスタットにより自動温度調節、油剤付着力の適正温度を保持しなければならない。そうしてこの二つのバランスによってエッチングは進行し、蝕刻深度をタイマーによってコントロールして、機械を停止させる。普通1mmの深さのエッチングに必要な

な時間は亜鉛の場合約15分、マグネシウムの場合は約7分、銅の場合は約25分である。

次に液の調合基準を下記に示す。

① 亜鉛マグネシウムの場合

(機械の全液量を100lとした計算)

希硝酸 67.5% 42°ボーメ 13l

添加剤 (油剤界面活性剤混合2:1)

3l

水

84l

② 銅の場合

塩化第二鉄液 30°ボーメ 97.6l

ショルダー形成 チオ尿素複合誘導物

2l

ショルダー形成補助剤 イソプロパノール

ルアミン

200cc

液寿命延長剤 過硫酸アンモニウム

200cc

さてエッチングの場合に注意すべき点を示すと先ず普通のエッチングの場合腐蝕途中で機械を止めて深さを計ったり、耐蝕膜(レジスト)の状態をしらべたりして再び機械にかけてエッチングすることが出来る。しかしパウダレスエッチングの場合は腐蝕を途中で中断すると金属表面の活性を失い、油剤またはゼラチン状の皮膜が一面に付着して次に機械をスタートさせても蝕刻は行われない。即ち前述の如く一定の温度(摂氏約25°C)と衝撃力のバランスで蝕刻は進行し、サイドエッチを防いでいるので、その条件のいずれがくずれても一面にサイドエッチ防止力が働いて次に同じ作用を与えて蝕刻は不完全である。次に注意すべきは硝酸の場合水を使用するが、水は軟水でなければならない。その理由は硬水には金属、カルシウム等が含まれ、それが硝酸と反応して酸のバランスをくず

すからである。勿論蒸留水が最適であるが高価なので普通は市水、水道水を使用すれば良い。地下水、工業用市水は不適である。

銅のパウダレスに30°ボーメの塩化第二鉄液を選ぶ理由は一番銅と反応し易く、腐蝕スピードが速いからである。

腐蝕終了後は水又は弱アルカリ液で版面をブラシで洗浄し乾燥して製版工程を終る。

4. 装 置

エッチング装置に必要な条件は次の通り。

(1)液に物理的衝撃力を与えるためにパドル(羽根車)またはポンプによるスプレーで金属に液を吹付ける装置を有する。

写真5 吹上式パドル腐蝕機の内部

写真6 スプレー式腐蝕機の内部

羽根車の回転数は普通 350R.P.M から 600 R.P.M で、スプレーの場合はノズル圧、 0.3 kg/cm^2 から 0.5 kg/cm^2 である。回転には回転計を用い、圧力の測定は圧力計を備える。

(2)腐蝕液の熱格差理論より液温を常に所要の温度に均一に保つ必要から液量に比例した冷凍機とヒーターを内蔵している。普通液量 50l の機械の場合冷凍機は 0.75 kW 、1 HP、ヒーターは 2 kW を使用する。これ等は $\pm 1^\circ \text{C}$ 程度の精度を持つサーモスタットにより自動的に液温約 25°C にコントロールされる。場合によっては液温を均一化させるため循環ポンプまたは羽根車の低速回転によって液を常時かく拌する装置を有する。

(3)腐蝕される金属に衝撃力を均一に受けさせるため、バドル又はスプレーに正対し、回転板に取付けて水平面で回転させる。外国機械では羽根車の形状により更にそれに往復運動を加えて遊星運動を持つ装置もある。

以上がパウダレスエッチング機械の要件である。電気的には冷凍機の ON/OFF スイッチ・ヒーターの ON/OFF スイッチ、サーモスタットとタイマーを備え、羽根車の場合は回転計スプレーの場合は圧力計を備える。

5. 応 用 例

以上述べた如く金属の腐蝕により希望する凸部、凹部を自動的に製作出来ることにより、凸版印刷、凹版印刷に広く利用され、一般印刷、新聞印刷、銅版は特殊美術印刷、シリンダー状の腐蝕によりグラビア印刷、ビジネスフォーム印刷等に利用価値が高い。

最近この深い蝕刻技術を金属の型として利用し、ゴム版の原版、タイル、床材の模様つけの原版、箔押し型等応用範囲が広まりつつある。カラーロスの少い蝕刻、自動的深刻り、滑らかな金属仕上り等パウダレスエッチングの新しい用途は注目に値する。

写真7 パウダレスエッチング装置の操作盤

写真8 シリンダ状丸版腐蝕装置

写真9 平板腐蝕装置