研 究 報 文

Ar イオン処理による塗工層構造の観察

日本合成ゴム株式会社 四日市研究所 中西一男, 後藤ことえ, 伊藤 敬

The Structure of the Coated Paper Treated with Argon ion

Kazuo Nakanishi, Kotoe Goto and Takashi Ito
Development Center, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.

It is suspected that there is a surface layer which structure is different from the inner part of the coated layer. And it might be easily considered that the structure of real cross section is broken when microtomed. The broken layer might cover the real cross section. The observation of the structure of the coated layer by a scanning electron microscope must be considered very carefully.

Herein, we introduce a new technique to remove the above-mentioned layers in order to observe the inner or real structures.

The technique includes argon ion etching procedure of the coated layer stained with osmium tetroxide. This etching is assumed to remove the layers resulting in clear observation of the structure.

Using this technique, we can observe the coated layer structure more precisely. Application of this to two types of coated paper made in different drying temperature and to two kinds of coated paper of different air permeability shows effectiveness clearly and gives reasonable results.

Keywords : Coated paper, Coated layer, Coated layer structure, Surface layer, Scanning electron microscopy, Ion etching, Observation

1. はじめに

近年、塗工紙の高品質化に対する要求はますます高くなってきている。このような中で塗工紙の構造を分析し、印刷光沢、ブリスターや強度といった塗工紙物性と塗工層構造との相関を議論することは、ラテックスの品質設計に重要な役割を果たす。

塗工層構造観察のための一つの方法として、SEM（走査型電子顕微鏡）による表面及び内部（断面）の観察^{1,2)}が行われる。一般に、塗工層の表面においては、水溶性物質やバインダー等がマイグレーションしていることが知られている^{3,4)}。このことから極表面には内部とは異なった構造を持つ層（以下、異質層とする）が存在しているのではないかと予想される。塗工紙物性の中には表面のみの情報だけでは議論できない

ものがいくつか存在する。例えば、印刷光沢を議論する場合は塗工層へのインクの浸透性をも考慮する必要がある。そのため、極表面の情報だけでなく、少し内部に入った部分の情報も必要であると考えられる。従って、物性と構造との関係を議論するためには、この異質構造をとっていると考えられる表面の情報のみでは不十分である。この部分を除去した後の構造の情報も必要であると考えられる。

一方、塗工層内部（断面）の観察については、ミクロトーム等によりカットした断面の構造がカット刃により破壊されている危険性が予想される。この問題のため、精度の高い、よりミクロな塗工層断面の構造を観察することは困難であると思われる。そこで、この破壊層を取り除いてやるが必要となる。

今回、我々は Ar イオン処理を用いて上記の表面の

異質層及び断面の破壊層を除去し、塗工層構造をよりミクロに観察する方法を開発したのでここに報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

今回、試料として用いた塗工紙の塗工液配合は表1のとおりである。塗工紙は塗工液を市販の原紙にロット#8により両面塗工することにより作製した。塗工量は 17 g/m^2 (片面)、塗工後の乾燥は電気乾燥機を用いて 150°C 、10 sec で行った。

2.2 試料の調製

表面観察用の試料は刃物でカットした細片をそのまま用いた。また、断面観察用の試料は塩ビ板にはさみ⁵⁾ウルトラマイクロームにより切削したものを分析に供した。

2.3 分析装置

SEM 観察は日立製作所製の SEM (S-2400) を使用した。また、試料カットのためのマイクロームは

LKB 社マイクローム (2088 型) を使用した。Ar イオン処理には日本電子製カウフマン型高速イオン銃 (XP-HSIG)^{6,7)}を用いた。カウフマン型高速イオン銃の構成を図1に示す。

3. 結果及び考察

3.1 新処理法の開発

存在が予想される表面の異質層及び断面の破壊層を除去するために Ar イオンを利用する方法を開発した。Ar イオン照射時には熱の発生を伴う。ラテックスは熱履歴を受けると融合 (成膜) する¹⁾。したがって、この熱によりバインダー等が変化するのを抑えるため OsO_4 染色を行った後、Ar イオンの間欠照射* (照射割合は 50%) を行った。これらの効果を写真1に示す。Ar イオン照射前に OsO_4 染色を行ったものは未染色のものよりもバインダーの形がより明確に観察できた。また、間欠照射の方が連続照射よりもバインダー等の形がやや明確であった。

*) 0.5 sec イオンを照射し、 0.5 sec 休む。これを繰り返す照射方法。

上記の結果より、 OsO_4 染色と、Ar イオン間欠照射 (50%) を組み合わせることで塗工層構造をできるだけ変化させないで表面の異質層及び断面の破壊層を除去し、塗工層構造が観察できることが分った。応用例を以下に述べる。

Ar イオンの照射条件は各試料とも加速電圧 500 V 、エミッション電流 9 mA である。照射室内の真空度は約 $2.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ とした。

3.2 塗工層の表面観察

最低成膜温度 (MFT: Minimum Filmforming Temperature) $+35^\circ\text{C}$ のラテックスを用いた塗工紙について、熱履歴を受けた塗工層表面のラテックス膜の構造変化を SEM により観察した。結果を写真2、3に示す。塗工紙は室温乾燥処理 (25°C) 及び熱風乾燥処理 (150°C 、5 sec) を行ったものを用いた。

Ar イオン処理前は、表面の異質層のために双方で構造の差は見られなかった。それに対し、Ar イオン処理を行ったものは双方の構造差が明確に観察された。即ち、イオンにより表面異質層を除去すると、室温乾燥を行ったものはラテックス粒子がほぼ原形のまま残っている様子を観察することができた。一方、熱風乾燥を行ったものは MFT を超える温度での乾燥のため、ラテックス粒子が融合 (成膜) し、ピグメントの周囲に付着している構造を観察することができた。報告者らの予想どおりの構造であった。

このように、今回開発した方法の利用により熱履歴

Table 1 The coating color composition

Formulation	ratio parts
Pigment (US#1 clay, US#2 clay, CA-90)	100
Binder	
Latex	13.0
Starch	3.5
Dispersing agent (Aron T-40)	0.28
Insolubilizer (Sumirez 639)	0.30
NH_4OH	0.10

Fig.1 Schematic diagram of ion gun

A) Intermittent irradiation of Ar^+ ion at rate of 50%

B) Continuous irradiation of Ar^+ ion

SEM photographs of the surface of the coated layer etched with Ar^+ ion without staining with osmium tetroxide

C) Intermittent irradiation of Ar^+ ion at rate of 50%

D) Continuous irradiation of Ar^+ ion

SEM photographs of the surface of the coated layer etched with Ar^+ ion after staining with osmium tetroxide

Photo.1 The effect of osmium tetroxide staining and intermittent irradiation of Ar^+ ion

A) Before treatment with Ar^+ ion

B) After treatment with Ar^+ ion

Photo.2 SEM photographs of the surface of the coated paper dried at room temperature

Photo.3 SEM photographs of the surface of the coated paper dried by hot air (drying temperature : 150°C)

を受けた塗工層のミクロな状態が観察できることが分かった。この結果、本方法の有効性が確認できた。

3.3 塗工層の断面観察

透気性の異なる試料の塗工層の内部（断面）を

SEMにより観察した。結果を写真4, 5に示す。カッターによって破壊された層のため Ar イオン処理前は塗工層のミクロな構造が観察できず、また、透気性の違いによる塗工層構造の差も観察できない。それに

Photo.4 SEM photographs of the cross section of the coated paper of good air permeability

Photo.5 SEM photographs of the cross section of the coated paper of poor air permeability

対し、Ar イオン処理を行ったものは透気性の良い塗工層は構造が粗であり、かつピグメントの配向がランダムであることが観察できた。

この結果から、ポーラスな塗工層構造が形成されているために透気性が良くなっているものと推定できる。

4. 結 論

今回、我々は Os 染色と Ar イオン処理を併用する事により、存在を予想していた表面の異質層及び断面の破壊層を除去する方法を開発した。また、この方法を利用することで以下の事が判明した。

- ① 表面および断面の塗工層構造をよりミクロに観察する事が可能。
- ② 極表面においては内部とは異なった構造を持つ層が存在。
- ③ 断面においてはミクロトームにより破壊された層が存在。

この方法の応用により、印刷光沢や強度といった塗工紙物性と塗工層構造との関係が議論できるものと考ええる。また、その結果はラテックスの品質設計の指針の一つとなるものと考ええる。

謝 辞

Ar イオン銃についてご指導頂きました日本電子㈱電子光学機器技術本部、小島健治、飯島善時両氏に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 中西一男, 新田順一郎, 伊藤敬: 紙パルプ技術協会誌, 46 (10), 1285 (1992)
- 2) Y. Yamaguchi, O. Ishikawa, T. Yamashita, A. Tsuji: Proceeding of TAPPI Coating Conference, 51 (1993)
- 3) 野寄正興: 紙パルプ技術タイムス, 30 (5), 1 (1987)
- 4) H. Tomimasu, T. Yamazaki, S. Ogawa, T. Ogura, Y. Sakai, Proceeding of TAPPI Coating Conference, 35 (1986)
- 5) 浜田忠平, 色材, 60 (8), 426 (1987)
- 6) 小島健治, 田沢豊彦, 飯島善時: 日本電子ニュース, 28 (4), 70 (1988)
- 7) Kaufman, H. R., J. Vac.: Sci. Technol., 21, 725 (1982)

(受理: '94.7.6)