スパッタエッチングによる紙の微細な粗面化とその光学的利用 (第2報) 黒染色紙における濃色化とその表面微細構造の関係*

特種製紙株式会社 福 井 里 司
京都大学大学院農学研究科 山 内 龍 男

Micro-Surface Roughening of Paper by Sputter Etching and Its Optical Application

Part 2. Color deepening of black colored-paper by sputter etching and its relation with the micro-surface structure*

Satoshi Fukui
Tokushu Paper MFG. Co., Ltd.

Tatsuo Yamauchi
Graduate School of Agriculture, Kyoto University

Color of paper was deepened by sputtering and its extent varied with the sputtering conditions, especially sputtering energy and gas pressure. The general relation with the gas pressure and sputtering energy was as follows: Sputtering at the gas pressure of 10 Pa showed a maximum color deepening L^* of -3 at a sputtering energy of 20 J/cm^2 . Sputtering at the gas pressure of 100 Pa showed a maximum color deepening L^* of -1 at a sputtering energy of 70 J/cm^2 . Sputtering at gas pressure between 0.2 and 1 Pa caused high rate of color deepening to L^* of -3 at a sputtering energy of 20 J/cm^2 and the sputtering over 20 J/cm^2 gave further increase in color depth.

These complex changes in color deepening with sputtering energy and gas pressure were interpreted as the combination of color deepening and anti-color deepening occurring concurrently by the sputtering. The former was caused by the microstructure i.e. dense forests of cones or numerous microcraters and their pre-structures, and the latter was caused by thermal degradation of fiber and dye and by etching of fiber surface layer which had an abundance of color dye.

Keywords: Etching, Sputtering, Color depth, Colored papers, Microstructure, Surface treatment

1. 緒 言

染色紙の工業的製造において、パルプ繊維に対する染料の吸着限界や操業上の制約から、ある一定以上の

濃色の染色紙を得ることは極めて困難である。このような事情は羊毛繊維など他の天然繊維や合成繊維でも同じであり、これらの衣料用繊維では濃色化を図るため既に種々の方法が検討されてきた。その一つがスパッタエッチングによる表面粗面化である¹⁾。すなわちエッチングにより繊維表面に生じた可視光波長オーダーの微細かつ均一な構造が光の乱反射を引き起こし、

*本研究の一部は平成10年度繊維学会秋季研究発表会で発表した。

濃色化をもたらすと考えられている。主として木材繊維からなる紙においてもスパッタリングにより類似の微細構造がその表面に生じることが知られている²⁾。前報³⁾ではガス圧、スパッタリング仕事量などのスパッタリング条件が紙表面の微細構造に与える影響を詳しく検討して、ガス圧力が10 Pa から100 Pa に増大すると見かけのエッチング深さは減少して微細構造の発達が抑えられる一方、ガス圧力が1 Pa から0.2 Pa に減少すると見かけのエッチング深さが減少するとともに微細構造も円錐状突起密集型からミクロクレータ密集型に変わることを、さらにスパッタリング仕事量が同じでも電力の大きい程微細構造変化が早く進行することなどを明らかにした。

本研究では染色紙の濃色化とスパッタリング条件の関係を明らかにする目的で、まず色相的に単純な無彩色である黒色に染色した紙を試料として、そのスパッタエッチングにより生じた表面微細構造の変化と濃色化との関係を検討する。なお有彩色で染色した紙における濃色化と彩度向上の詳しい検討結果は次報で報告する。

2. 実験

2.1 試料

よく離解した未叩解の広葉樹晒クラフトパルプ懸濁液に、染料としてCI Direct Black 19を対パルプ4(重量)%加え室温下で30分間攪はんした後、さらに硫酸アルミニウムを対パルプ2(重量)%加え5分間攪はんしてから標準法により坪量60 g/m²の手抄き染色シートを作成した。また染料を加えないシートも併せて作成した。これらより前報³⁾と同様直径68 mmの円形エッチング用試料を切り出し、約24時間真空乾燥した後スパッタリングに供した。

2.2 スパッタエッチング

前報³⁾と同様市販の小型高周波スパッタリング装置(真空機工(株)製RFS-200型)を使用し、アルゴンガスによるスパッタエッチングを行った。

2.3 光学的性質の測定

染色紙の測色測定にはミノルタ分光測色計CM3700 dを用いた。色の表示にはL* a* b*系を用いたが、これによればL*が明度に相当し、無彩色の場合この値の低くなるのが濃色化である⁴⁾。そこで本研究ではブランクからの変化量であるL*で濃色化の程度を表すことにした。

2.4 X線光電子分析(XPS)

島津X線光電子分析装置AXIS-HS-1を用い、試料表面をアルゴンでエッチングすることなく直接C 1

sおよびO 1sスペクトルを求めて⁵⁾、それらのピーク面積比から試料表面の炭素/酸素元素構成比率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 スパッタリングに伴う熱変性

以下に詳しく述べるようにスパッタリングにより染色紙の濃色化が認められるが、スパッタリング処理に伴い生じる熱が紙の色に影響する可能性がある。スパッタリング処理した紙表面の繊維が熱変性するとすればおそらく炭化すると考えられるので、処理直後の紙表面の炭素/酸素元素構成比率をXPSで分析した。電力20 W、スパッタリング仕事量72 J/cm²(180秒処理)での結果を図1に示すが、無処理と比べるといずれのスパッタリング条件(ガス圧力)でも炭素比率が増加しており、その程度はガス圧力が減少する程大きい。おそらくガス圧力の低下が紙表面からの熱の放散を減少させた結果、紙表面では温度が相当程度上昇すると考えられる。

そこでスパッタリングに伴う染色紙の濃色化を検討する前に熱が染色紙の濃色化にどのように影響するのかを検討した。図2は加熱乾燥器により常圧下で加熱した際の染色紙のL*に与える加熱時間と加熱温度の影響を示している。温度のいかんによらず熱処理によりL*はプラスになる、すなわち濃色化と反対の淡色化が見られる。処理温度が高い程また処理時間の長い程L*は増加するが、とくに処理時間の短い間での増

Fig.1 Carbon/Oxygen ratio on an etched surface of handsheet: electric power of 20 W and sputtering energy of 72 J/cm² (180 s).

Fig.2 Effect of temperature and heat treatment time on color deepening ΔL^* of black colored-handsheet.

加が著しい。

3.2 スパッタエッチングによる黒紙の濃色化

3.2.1 スパッタリング時の電力が濃色化に及ぼす影響

ガス圧力を 10 Pa で一定とし、電力値を 5, 10, 20, 40 W と変化させた時のスパッタリング仕事量と濃色化の尺度である L^* の関係を図 3 に示す。スパッタエッチングにより L^* が減少し、スパッタリング仕事量 10 J/cm² 以下の極く軽度のスパッタリング処理 (20 W で約 20 秒の処理に相当) ですでに視覚的に明確に感知できる濃色化レベル, ΔL^* : -0.5 を大きく越える濃色化が認められる。さらにいずれの電力においてもスパッタリング仕事量約 15~20 J/cm² で ΔL^* の極小値すなわち最大の濃色化, ΔL^* : 約-3 を示すが、これ以上のスパッタリングでは ΔL^* はむしろ増大, すなわち濃色化の程度が減少することが分かる。

このような結果は前報³⁾で明らかにした微細構造と密接に関係すると考えられる。すなわち最大の濃色化が見られるスパッタリング仕事量 15~20 J/cm² での表面の微細構造は大きさ 0.1~0.2 μm の浅い突起が繊維全面に見られ (図 4-a 参照), このような微細な凹凸のある構造が濃色化に有効であることが分かる。さらなるスパッタリング (例えば 72 J/cm², 図 4-b 参照) で生じる円錐状突起密集構造も合成繊維でのそれで見られたように濃色化に寄与すると考えられるが⁴⁾, 図 3 で示すように濃色化の程度はむしろ低下し、染色紙では同時に生じる淡色化がかなり大きいことが

Fig.3 Effect of electric power and sputtering power on color deepening ΔL^* of black colored-handsheet : gas pressure of 10 Pa.

分かる。淡色化の原因としては、染料が多く分布していると考えられる繊維表面層の削除および繊維と染料の熱変性が考えられる。図 3 には横軸に前報³⁾と同様にして評価したみかけのエッチング深さも併せ示してある。例えば明瞭な円錐状突起密集構造を示す、電力 20 W でスパッタリング仕事量 72 J/cm² (180 秒処理) でのスパッタリングでは熱変性効果による淡色化に加えて、既に繊維表面層約 0.6 μm が削除されていることが淡色化に大きく働いていると考えられる。さらなるスパッタリング (例えば 240 J/cm², 図 4-c 参照) によりスケールアップした円錐状突起密集構造が見られるが³⁾, 濃色化はさらに減少してスパッタリングに伴う淡色化がさらに大きいことを示す。図 2 で示したように熱変性に基づく効果が 50/100 秒処理以上ではあまり大きくないと考えられることから、とくに染料に富む繊維表面層の削除による淡色化効果が大きいと考えられる。

前報³⁾で明らかにしたようにスパッタリング仕事量の増加に伴う微細構造変化は電力が大きい程早い、一方エッチング深さには電力はほとんど影響しない。すなわち、同じ仕事量では電力が大きいほど表面の凹凸化が進んでいるのにエッチング深さはほぼ同じであ

Fig.4 Microstructure formed on a handsheet by sputter etching³⁾.

るから、電力が大きい程 ΔL^* は大きいはずである。実際図3に示すように同じスパッタリング仕事量であっても電力が大きい程 ΔL^* (マイナス), すなわち濃色化の程度は大きい。

3.2.2 スパッタリング時のガス圧が濃色化におよぼす影響

電力を20 Wで一定とし、ガス圧力を0.2, 1, 10, 100 Paと変化させた時のスパッタリング仕事量と濃色化の尺度である ΔL^* の関係を図5に示す。ガス圧力が100 Paと大きい時は濃色化すなわち ΔL^* のマイナス量は小さく、その最大濃色化はスパッタリング仕事量約70 J/cm²に現れる。このことは前報³⁾で明らかにしたように、100 Paでは円錐状突起密集構造やミクロクレタ密集構造などのような微細構造がほとんど出現しないためと考えられる。一方ガス圧力が1, 0.2 Paと小さい時は10 Pa時と同様著しい濃色化が認められ、さらにスパッタリング仕事量約20 J/cm²までの急激な濃色化の後も更なるスパッタリングに伴い濃色化が進む。上で述べたようにガス圧力が低いと、スパッタリング中の紙試料表面の温度上昇はかなり大きくなり、熱による淡色化がより一層進むと考えられるが、この影響は仕事量約20 J/cm² (約50秒)まで顕著でありそれ以上のスパッタリングでは染料に富む繊維表層削除による淡色化効果がより大きい

Fig.5 Effect of sputtering power on color deepening dL^* for the blackcolored polymer film: Gas pressure of 10 Pa, Electric power of 20 W.

と考えられる。図5に併せて示すエッチング深さはガス圧力が低いと小さく、これによる淡色化もまた10 Paでのそれより小さいと考えられる。一方でガス圧力0.2, 1 Pa下のスパッタリングにより出現・発達する微細構造、すなわちマイクロクレタ密集構造(例えば, 0.2 Pa, 72 J/cm², 図4-d 参照)が濃色化に有効であり, 上記の淡色化を凌ぐため仕事量約20 J/cm²以上でも濃色化が進むものと考えられる。

3.3 スパッタエッチングによる黒染色フィルムの濃色化

以上の推論を確認する目的で無染色紙をスパッタエッチングした後染料液に含浸させて染色した紙の濃色化を測定したのが図6であり, この試料(例えば72 J/cm², 10 Pa)をSEM観察した結果が図7である。スパッタリング後に染色水溶液で処理した結果として, おそらく乾燥時の表面張力により円錐状突起密集構造(図4-b 参照)がかなりくずれており, むしろマイクロクレタ密集構造に近い構造になっている。このような微細構造を持つ染色紙ではスパッタリングに伴う上記の淡色化が生じないため, スパッタリング仕事量120 J/cm²まで ΔL^* のマイナス側への増大が続き, 最大 ΔL^* として約-10の大きな濃色化が得られる。

同様の目的で染料が厚さ方向に均一に含まれているポリアクリルアミドフィルム(染料を含む水溶液から成膜)をスパッタエッチングして, その濃色化とスパ

ッタリング仕事量との関係を調べた結果を図8に, またこの試料(例えば240 J/cm², 10 Pa)をSEM観察した結果を図9に示す。ここでは円錐状突起あるいはマイクロクレタ密集構造とはまた少し違った海綿状の微細構造が繊維表面一面に見られる。一方濃色化とスパッタリング仕事量の関係は図6とほぼ同様の変化を示しその ΔL^* は最大-20を越える大きな濃色化が得られる。これらの結果は円錐状突起密集構造であれマイクロクレタ密集構造であれ, またそれらの変形した構造であれ約0.2 μm 前後の凹凸をもつ微細構造が濃色化に効果的であることを示している。

Fig.7 Microstructure formed on a black-colored handsheet (colored after sputtering): 72 J/cm² (20 W, 180 s, 10 Pa).

Fig.6 Effect of gas pressure and sputtering power on color deepening ΔL^* of black colored-handsheet: Electric power of 20 W.

Fig.8 Effect of sputtering power on color deepening ΔL^* for the black-colored polymer film: Gas pressure of 10 Pa, Electric power of 20 W.

Fig.9 Microstructure formed by sputter etching on a colored polymer film : 240 J/cm² (20 W, 600 s, 10 Pa).

4. 結 論

スパッタエッチングによって生じる紙表面の微細構造, すなわち円錐状突起密集構造とその前段階で見られる浅い突起集合構造, およびマイクロクレタ密集構造は染色紙においては濃色化をもたらす。

ガス圧力 10 Pa 前後のスパッタリングではエッチングが急速に進んで染料に富む繊維表層が削除されるが, これは淡色化として作用する。

ガス圧力が低い程スパッタリングにさいして生じる繊維および染料の熱変性はかなり大きく, これも淡色化として作用する。

スパッタリングにより紙表面に生じる微細構造に基づく染色紙の濃色化の程度, 一方繊維および染料の熱変性および染料に富む繊維表層の削除に基づく染色紙

の淡色化の程度はそれぞれスパッタリング条件により異なるが, ガス圧力条件で大別するとスパッタリング仕事量と濃色化度の関係は概略次のようになる。ガス圧力 10 Pa ではスパッタリング仕事量約 20 J/cm² で最大の濃色化度 $\Delta L^* -3$ を示した後, 仕事量の増加と共に濃色化度は減少する。ガス圧力 100 Pa でのスパッタリングでは仕事量 70 J/cm² で最大の濃色化度 ΔL^* 約 -1 を示した後, 仕事量の増加と共に濃色化は減少する。ガス圧力が 0.2 Pa から 1 Pa の間ではスパッタリング仕事量 20 J/cm² に至る間 $\Delta L^* -3$ までの濃色化が急激に進行し, その後も仕事量の増大と共にゆるやかながら濃色化が進む。

謝 辞

XPS 測定装置の使用を快諾された京都大学木質科学研究所今村祐嗣教授に謝意を表します。

文 献

- 1) 脇田登美司：繊維学会予稿集 1995 (G) G 58～61
- 2) S. Fukui, D. Tatsumi and T. Yamauchi : Nordic Pulp Paper Research J. 11 (4) 281 (1996)
- 3) 山内龍男, 福井里司：紙パ技協紙 52(11), 1616 (1998)
- 4) 飯野博夫, 解野誠司, 柳章美, 陳美蘭, 鈴鹿正和, 脇田登美司：繊維学誌, 52 (4), 213～219 (1996)
- 5) K. Nishimiya, T. Hata, Y. Imamura, and S. Ishihara : J. Wood Sci, 44 (1), 56～61 (1998).

(受理：'98.7.21)