SEM, EPMA による紙パルプ関連試料の観察, 分析技術の推移 (第4報) EPMA によるカラーマッピング(2)

日本製紙株式会社 商品開発研究所 濱田 忠平*

Progress of Scanning Electron Microscopy (SEM) and Electron Probe Microanalysis (EPMA) for Pulp and Paper Specimens (Part 4) Application of EPMA color mapping (2)

Tadahira Hamada

Research Laboratory of Product Development, Nippon Paper Industries Co., LTD

In previous paper, the development of EPMA color mapping technique in application to pulp and paper specimen was described. In this paper, several examples of color mapping applied to pulp and paper specimens were demonstrated.

Distribution of fillers, pigments, binder (latex and casein), silicone, phenolic resin, lignin and xylan in the cross sections were exhibited. Average profiles of the elements along the thickness direction in papers were shown corresponding to the color maps.

The element tagging techniques were utilized to monitor organic substances which needed to tag with some easily detectable metal iron. It was found that Os tagged latex, casein, phenolic resin and lignin. It was also confirmed that lignin was tagged with either Br or Hg and xylan with Fe.

In the usual analysis by EPMA with STE (Stearate) as X-ray dispersive crystal, it was very difficult to analyze nitrogen in such specimen as paper because the concentration of carbon is extremely higher than that of nitrogen. We tried to use a new Layered Dispersive Element (LDE) instead of STE for the analysis of nitrogen (casein) in coated paper and found that the measurement of casein distribution in cross section of coated paper was possible with this procedure.

STEM-EDS (Scanning Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectrometer) proved very useful to measure the distribution of elements more precisely at higher magnification by using thin cross section of specimen.

分類: Q. 紙, 板紙品質試験法, S. 塗工印刷用紙

1. はじめに

試料の形態に対応した構成元素の分布状態を明瞭に示すことのできる EPMA カラーマッピング法は紙・パルプの分野で広く活用されている。

前稿ではカラーフィルムの多重露出による X 線像の色分け表示法から広領域 EPMA に至る測定技術の進歩について述べた。

本稿では紙の厚さ方向の填料, 顔料, バインダーな

どの分布状態測定法の推移, ラテックス, フェノール樹脂, リグニン, キシランなどの有機物質に Os, Br, Hg, Fe などの特定元素をラベルさせて分析する方法, コーティング多層膜分光素子 (Layered Dispersion Element: LDE と略称する) によるカゼインなどの窒素含有物質の分析法, 試料の薄膜化によるよりミクロな領域での分析法など EPMA カラーマッピング法による紙・パルプ関連試料への活用状況について主として筆者らの検討結果を紹介する。

*平成 7 年 (1995 年) 10 月退社

(A) 反射電子組成像

(B) 紙厚方向のラインプロファイル

図 1 ある市販コート紙断面の線分析

2. 紙の厚さ方向の元素分布状態の測定

2.1 線分析

紙の厚さ方向の填料の分布、各種塗工の際に塗工剤の原紙内部への浸透の度合いなどは紙の性質に重要な影響を及ぼす因子である。EPMA で紙の厚さ方向の元素の分布状態を調べるための最も簡単な方法として、紙の断面を紙面に直角に線分析することが一般に行われている。

図1はある市販コート紙断面を線分析した結果を示した。反射電子組成像(A)で中央の赤線に沿ったAl, Si (カオリン), Ti (二酸化チタン) の分布状態をプロファイル(B)として示した。縦軸がX線強度、横軸が紙の厚さで、左端が表面、右端が裏面である。Alを赤、Siを緑、Tiを青の各線で示した。

反射電子組成像で表側及び裏側の塗工層に対応する部分ではAlとSiのX線強度が著しく高く、また原紙中央部の顔料の凝集した部分もAlとSiのX線強度が著しく高い。塗工層の部分ではAlとSiのX線強度比がほぼ同じぐらいでカオリンだけが存在していると考えられる。原紙中央部では塗工層に比べてSiの強度がAlの強度よりかなり高くなっているが、これはカオリンのほかにタルクが存在していると考えられる。二酸化チタンは原紙内部に散在していることがわかる。

2.2 線分析の平均化

このように、紙の断面を線分析することによって紙中の填料、バインダーなどの分布状態の傾向が把握できる。しかし、この方法では場所による填料や顔料の

図 2 試料上の電子線の軌跡¹⁾

分布のバラツキ、繊維間空隙による各元素の濃度の変動などによる影響が非常に大きいので、より精度を高めるためには、紙の厚さ方向と直角の方向(紙面に平行な方向)に平均化した測定値を得る必要がある。

黒崎らは図2に示したようにEPMAの電子線を固定し、試料を試料台を介して駆動できるように改造して、紙面に平行に、より長く平均化して測定できる方法を開発した¹²⁾。この方法はステージコントロール法ができる広領域EPMAと原理的には同じであるが、当時まだこの装置は普及していなかった。

試料は紙面に平行な方向に沿ってAから一定速度で移動を始め、A'で停止する。このA—A'間のX線信号を測定する。この試料は厚さ方向にA'—Bと移動させるが、このとき同時にA—A'間で測定したX線信号量が記録計に表示される。つぎにBからB'に向かって試料を移動させてX線信号を測定する。

以上を繰り返してA—A', B—B', C—C'……に対応するX線信号を表示することができる。

図3 測定信頼度へ平均化する長さが与える影響¹⁾

試料によって断面の多孔性の状態が異なり、多孔性の度合いが高いほど、紙面に平行な方向に、より長く平均化する必要がある。

図3¹⁾はカオリン (Al, Si) を充填した比較的多孔度の高い試料 (未塗工紙) について、平均化の長さがある程度必要であるか検討した結果を示している。

填料はカオリン単独であるから Al と Si の分布は同じ傾向を示すと考えられるので、両元素の X 線強度を同時に測定し、その変化を比較した。縦軸が X 線

強度、横軸が紙の厚さで、右端が表面、左端が裏面である。

平均化の長さ 120 μm (a), 240 μm (b), 600 μm (c), 1,200 μm (d) のそれぞれについて測定を行った。平均化の長さが長くなるにしたがって測定値の変動が減少する傾向が認められるが、600 μm (c) 以上になると測定値の変動が少なくなり、Al と Si の分布状態もほぼ同じ傾向が認められる。したがって、この試料の場合、精度の高い結果を得るためには 600 μm 以上の長さの平均化を必要とすることがわかる。

2.3 広領域 EPMA (ステージコントロール法) による測定

その後、広領域 EPMA (ステージコントロール法) が導入され、このような分布状態の測定は反射電子組成像やカラーマップと対応してより広範囲に、精度よく行えるようになった。

図4に炭酸カルシウムを充填した上質紙A、図5にタルクとカオリンを充填した上質紙Bの断面の填料分布状態を WDS ステージコントロール法で測定した結果を示した³⁾。

左側がカラーマップ、右側がこのカラーマップに対応した紙の厚さ方向のプロファイルである (平均化の長さ 800 μm)。Ca は炭酸カルシウム、Si はタルクとカオリン、Mg はタルク、Al はカオリンの分布を示している。カラーマップでは各元素の濃度を左側のカラーバーのように最高 (白) から最低 (黒) まで8段階に色分けして示した。すなわち、明るい色の方が濃度が高いことになる。

これらのカラーマップとプロファイルから試料Aでは炭酸カルシウム (Ca) の定着量は紙層中央部で最も高く、両サイドに向かって減少する傾向がある。

また、試料Bではタルク (Mg) の定着量は紙層中央部で低く、両サイドに向かって高くなる傾向があり、カオリン (Al) も同様な傾向があるが、表側に比較して裏側の強度が著しく高くなっている。これはカラ

図4 上質紙断面の填料分布状態 (WDS ステージコントロール法) 1. 試料A (炭酸カルシウム充填)³⁾

図 5 上質紙断面の填料分布状態 (WDS ステージコントロール法) 2. 試料 B (タルク, カオリン充填)³⁾

A. 表面強度の弱い試料

B. 表面強度の強い試料

図 6 キャストコート紙断面の反射電子組成像³⁾

ーマップからも確認されるように、裏側に存在する粗粒子によるものと考えられる。Si はカオリンとタルクを含めた全体の填料の分布状態を示したもので、紙層中央部の填料濃度が両サイドに比較してより低い状態が明瞭に示されている。

試料 A も試料 B もツインワイヤー抄き紙であるが、両者の原料や抄紙条件の相違によって、填料分布状態にこのような相違が生じたものと考えられる。

ある市販のキャストコート紙で表面強度が弱いため、印刷時に塗工層の一部が剥離して白点を生じる現象が発生した。この現象は塗工層のバインダー分布状態に起因すると考えられるので、これらの試料の未印刷物を OsO_4 で処理し、断面の WDS ステージコントロール法でその分布状態を測定し検討した。

図 6 はこれらの試料断面の反射電子組成像で A は表面強度の弱い試料、B は表面強度の強い試料である。厚さ約 $67\ \mu\text{m}$ の原紙の片面に厚さ約 $25\ \mu\text{m}$ の塗工層が存在している³⁾。

この反射電子組成像の黒枠に囲まれた部分に対応するバインダー (Os) の分布状態を示すカラーマップとその厚さ方向の平均化したプロファイル (平均化の長さ $767\ \mu\text{m}$) を図 7 に示した³⁾。

表面強度の弱い試料 A ではバインダーは主として塗工層の部分に集中して存在し、原紙内部へはあまり浸透していないが、表面強度の強い正常な試料 B で

図 7 キャストコート紙断面のバインダー分布状態 (WDS ステージコントロール法) (1)³⁾

表 1 キャストコート紙断面のカラーマップ測定条件 (図 7,8 に対応)

試 料	A	B
測 定 方 法	WDS ステージコントロール法	WDS ステージコントロール法
測 定 元 素	Os	Os
加 速 電 圧	15 kV	15 kV
照 射 電 流	1×10^{-7} A	1×10^{-7} A
ピクセルサイズ	$20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (X : $20 \mu\text{m}$, Y : $20 \mu\text{m}$)	$20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (X : $20 \mu\text{m}$, Y : $20 \mu\text{m}$)
測 定 点 数	35,000 点 (X : 500 点, Y : 70 点)	35,000 点 (X : 500 点, Y : 70 点)
測定時間 (各自での滞留時間)	30 ms	30 ms
Os-M α 線平均強度 (Os 濃度 Wt. %)	2.97 wt. %	3.94 wt. %

はバインダーは原紙内部により深く浸透し、原紙と塗工層との境界付近の濃度がより高くなっている。

以上の結果から、この場合の表面強度の低下はバインダーの原紙内部への浸透の度合いが低く、原紙の塗工層との境界付近のバインダー濃度が低下したために起こることがわかった。

2.4 ピクセルサイズの影響

図 7 の状態をより見やすくするため、カラーマップ

の一部を拡大し、紙の厚さ方向の Os の濃度プロファイルと重ね合わせて図 8 に示した³⁾。平均化の長さがより短くなるが ($314 \mu\text{m}$)、Os の分布状態がよりわかりやすくなる。しかし、カラーマップではピクセルの形状が目立ち見苦しくなる。

このカラーマップ測定の際の条件を表 1 に示した。この測定に使用した装置ではピクセルサイズを $2 \mu\text{m}$ 角以下に細かくすることができないため、このように

図8 キャストコート紙断面のバインダー分布状態 (WDS ステージコントロール法) (2)³⁾ 図7の一部を拡大したOs-M α 線像とOs-M α 線強度プロファイルの重ね合わせ表示 (上図は表面強度の弱い試料, 下図は表面強度の強い試料のもの)

拡大すると($\times 300$)ピクセルの形状が目立つようになる。

この装置でもステージ駆動のギヤを交換すれば、最低ピクセルサイズを $0.2\mu\text{m}$ 角とより細かくできるが、交換や調整作業が複雑であり活用されなかった。最近の装置ではピクセルサイズの変更が非常に容易とな

り、最低 $0.2\mu\text{m}$ 角から最高 $200\mu\text{m}$ 角までのピクセルサイズを自由に選択してそのまま測定できるようになった。

図9に図7~8と同じ試料の断面をピクセルサイズ $0.36\mu\text{m}$ 角で測定したOsの分布状態を示すカラーマップとその厚さ方向のプロファイルを、また表2に測定の際の条件を示した。

図8に比較してピクセルの形状が目立たなくなり、非常に美しいカラーマップが得られている。

このカラーマップの測定倍率は580倍であるが、この領域はWDSビームスキャン法では測定できず、前述したWDSステージコントロール法では画質が低下し、WDSによるカラーマップ測定のギャップとなっていたが、装置の進歩・改善によって、現在では容易に測定できるようになった。

また、WDSステージコントロール法では測定点数が非常に多いため(図7では35,000点, 図9では240,000点)、これまではX線強度の平均値, 最大値, 最小値しか表示できなかったが(表1), 現在では標準偏差まで表示できるようになった(表2)。

2.5 画像処理

EPMAでは線分析, 面分析, 相分析などに関連した各種プログラムが内蔵またはオプションとして用意されている。たとえば、画像の加減, 相分布図, 傾斜面や凹凸のある面の分析, 粒子解析など多種多様な分析を微小部から広領域までの広い範囲で行うことができる。ここでは前述したキャストコート紙断面の顔料分布状態を相分布図(相分析マップ, フェーズマップ)

図9 キャストコート紙断面のバインダー分布状態 (WDS ステージコントロール法) (3) 図7と同一試料の別の部分をピクセルサイズを小さくして測定 (上図はOs-M α 線像, 下図はOs-M α 線強度のプロファイル)

表 2 キャストコート紙断面のカラーマップ測定条件（図 9 に対応）

試料	A	B
測定方法	WDS ステージコントロール法	WDS ステージコントロール法
測定元素	Os	Os
加速電圧	15 kV	15 kV
照射電流	$1.079 \times 10^{-7} \text{A}$	$1.079 \times 10^{-7} \text{A}$
ピクセルサイズ	$0.36 \times 0.36 \mu\text{m}^2$ (X : $0.36 \mu\text{m}$, Y : $0.36 \mu\text{m}$)	$0.36 \times 0.36 \mu\text{m}^2$ (X : $0.36 \mu\text{m}$, Y : $0.36 \mu\text{m}$)
測定点数	240,000 点 (X : 800 点, Y : 300 点)	240,000 点 (X : 800 点, Y : 300 点)
測定時間（各点での滞留時間）	20 ms	20 ms
Os—M α 線強度 最大値	476 count	526 count
最小値	0	0
平均値	62	51
標準偏差/平均	0.579	0.901

図 10 キャストコート紙断面の顔料，填料分布状態（WDS ステージコントロール法）(1) カラーマップ

試料 A

試料 B

図 11 キャストコート紙断面の顔料、填料分布状態 (WDS ステージコントロール法) (2) X 線強度プロファイル (上図は Si-K α 線強度プロファイル, 下図は Ca-K α 線強度プロファイル)

試料 A

試料 B

図 12 キャストコート紙断面の Si・Ca 二元散布図

とクレベース剥離紙断面のシリコン樹脂分布状態を示す重ね合わせ表示像 (EDS で測定) について述べる。

図 10 に図 9 と同時に測定したキャストコート紙断面の反射電子組成像, Ca, Si の分布状態を示すカラーマップを, 図 11 にその紙厚方向の X 線強度のプロフ

ァイルを示した。

試料 A も試料 B も塗工層は 2 層で構成され, トップ塗工層は Si, アンダー塗工層は Ca が主成分でそれぞれカオリンと炭酸カルシウムを主成分とした塗工液でダブル塗工されているのがわかる。また原紙中には試料 A では Si (タルク), 試料 B では Ca (炭酸カル

図 13 キャストコート紙断面の相分析マップ

図 14 クレーベース剥離紙断面のシリコン樹脂分布状態 (EDS ビームスキャン法)³⁾

シウム)が主成分で、前者は酸性抄き紙、後者は中性抄き紙と考えられる。

図 12 はこれらのカラーマップの収集データー (Si, Ca, Os) から Si, Ca の 2 元素を選び、各元素ごとに求めた X 線強度比を全ての画素についてプロットした二元散布図を示した。散布図上には、分析視野中の各顔料組成に対応して、いくつかの点集合部が表れている。

この図で Si の比率の非常に高い部分を緑、中間部

分を赤に、また Ca の比率の非常に高い部分を青、中間部分を黄にそれぞれ指定して元のマップに戻したのが図 13 に示した相分析マップ (フェーズマップ) である。この図から各元素の分布状態 (緑はタルク、青は炭酸カルシウムがほぼ単独に、赤はカオリン、黄は炭酸カルシウムの比率の高い部分) がより明瞭になり、ダブル塗工の状態や原紙中の各填料の分布状態が手に取るように示される。

図 14 は粘着ラベルの基紙として使われている剥離

紙のなかで塗工紙を原紙としたクレベース剥離紙断面の反射電子組成像と EDS カラーマップを示した³⁾。

A は反射電子組成像、B は Al-K α 、Si-K α 線の強度分布をそれぞれ赤、緑で示したもので、Al は顔料塗工層のカオリン、Si は顔料塗工層のカリオンと表面に塗工されているシリコン樹脂からそれぞれ発生した信号である。このような試料では表面のシリコン塗工被膜は非常に薄いため、反射電子組成像や X 線像では塗工状態を明瞭に示すことは困難である。

C は B の Al-K α 線像と Si-K α 線像を重ね合わせ表示したもので、シリコンの塗工状態が非常に明瞭に示されるようになる。すなわち、青の部分が顔料塗工層（カオリン+塗工層に浸透したシリコン）、ピンクの部分がシリコン塗工層で、顔料塗工層の表面に 0.6~1.2 μm の厚さのシリコン被膜が形成され、シリコンは原紙内部にはほとんど浸透していないことがわかる。

図 15 にクレベース剥離紙に発生したストリーク部の表面 SEM 像（二次電子像）を示した³⁾。矢印の部分がストリークで B は A をさらに拡大して示した。表面に幅 200~300 μm の線状のくぼみが観察される。

図 15 クレベース剥離紙表面のストリーク（二次電子像）³⁾

図 16 クレベース剥離紙ストリーク部断面のシリコン分布状態³⁾

図 16 にこのストリーク部断面の反射電子組成像と Si-Al 重ね合わせ表示像を示した³⁾。矢印の部分がストリーク部で、この部分は塗工層の厚さが薄く、不均一になっていて、この部分からシリコンが原紙内部に浸透している状態が明瞭に示されている。

このようにカラーマップをさらに画像処理することによって、SEM 像（二次電子像、反射電子像）や X 線像だけでは表示できなかった元素の分布状態の微妙な相違を明瞭に示すことができるようになった。

3. 有機物質の分布状態の測定

紙・パルプの主成分はセルロースで（リグニンを多量に含むものもある）、また紙の製造や加工の際に使用されるバインダーや添加剤の多くは有機物質である。セルロース、リグニンの構成元素は H, C, O で、これらのバインダーや添加剤の主要な構成元素も H, C, O である。したがって、紙の中に含まれるこれらの有機物質を EPMA で分析する場合、特定できる元素の存在しないものが多い。

これらの有機物質の分布状態を調べるためには、有機物質中に存在する特有の官能基に EPMA で分析可能な元素をラベルする方法が行われている。筆者らは前述したように塗工紙のバインダー（ラテックス、カゼイン）の二重結合に着目し、OsO₄ を気相中で反応させてラベルさせる方法を確立した⁴⁾。

紙・パルプに関連したすべての対象物に特定の元素を選択的にラベルさせることはできないが、ここではラテックス⁴⁾、カゼイン¹⁾⁽⁵⁾、リグニン⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽¹²⁾、フェノール樹脂¹⁰⁾、キシランについての測定例を述べる。

3.1 ラテックス、カゼイン

一般に塗工紙のバインダーとしてはラテックス、でん粉、カゼインなどが使用されているが、それぞれ単独で使用されることは少なく、ラテックスにでん粉、またはラテックスにカゼインを配合して使用される。ラテックスは OsO₄、Br をラベルさせることができるが、でん粉は EPMA で特定できる元素をラベルすることはできない。したがって、ラテックス—でん粉系のバインダーではラテックスだけの分布状態を調べることになる。しかしカゼインはラテックスと同様に OsO₄ でラベルされるため、ラテックス—カゼイン系のバインダーではバインダー全体の分布状態が示される⁵⁾。

図 17 にカーボン試料台上に作製したラテックス及びカゼイン被膜を気相オスミウム酸（OsO₄）で処理し、EPMA で測定した X 線エネルギースペクトルを示した⁵⁾。

A はラテックス、B はカゼインの被膜で、どちらも 1.91 KeV に Os—M α 線、8.91 KeV に Os—L α 線のピークが認められ、Os がラベルされたことを示している。ただし、カゼインの場合は Os—M α 線強度はラテックスの約 1/2 とかなり低い値を示している。

図 7~9 に示した市販キャストコート紙はラテックス—カゼイン系のバインダーを使用しているの、Os の分布状態はラテックス+カゼインの分布状態に対応している。

カゼイン中には窒素が含まれているので、後述するように、コーティング多層膜分光素子 (LDE) を取りつけた WDS で N を測定すればカゼインだけの分布状態を調べることができる⁵⁾。

3.2 リグニン

パルプの高収率化、各種漂白法などの研究を行う際に、木材及びパルプ中のリグニンの挙動を知ることは重要で、この目的に対してこれまで紫外線顕微鏡法、電子顕微鏡法、EPMA など種々の方法が検討されてきた。このなかで EPMA を使用する方法としては坂らによる臭素法⁶⁾、Westermarck らによる酢酸水銀法⁷⁾、Kolar¹²⁾ によるスルホン化法が知られている。

筆者らは気相オスミウム酸処理によって木材、パルプ及び紙の中のリグニンに Os をラベルさせるオスミウム酸法を確立した⁸⁾。

臭素法では試料をエタノールで脱水し、クロロホル

ムで置換後、臭素・クロロホルム溶液 (クロロホルム 90 ml に臭素 0.3 ml 添加) に入れ、5 分間処理する。処理後、試料をクロロホルムで洗浄し、エタノールに置換して風乾する。

水銀法では試料 20 mg に対し酢酸水銀溶液 (酢酸水銀 II 0.15 g, メタノール 6 ml, 酢酸 0.25 ml) を加え、95℃ で 8 時間反応させ、反応終了後、沸騰しているメタノール中に移して 4 時間に 1 回ずつ 2 回洗浄し、風乾する。

オスミウム酸法では塗工紙の場合と同様に密閉した吸引鐘中のシャーレーに 4% オスミウム酸溶液を入れ、この上にスライドガラス上に固定した試料を置く、この状態で試料を 24 時間以上処理し、真空乾燥機で 30 分間吸引する。

なお、各方法とも試料は処理前にアルコール・ベンゼン混合液で十分に抽出を行い、樹脂成分などを除去する。

図 18 に木粉 (国内産広葉樹混合材) から単離した Klason リグニンと結晶性セルロースについてオスミウム酸で処理後、EDS で測定した X 線エネルギースペクトルを示した⁸⁾。(A) は Klason リグニン、(B) は結晶性セルロースで、Klason リグニンでは 1.93

(A) Latex film

(B) Casein film

図 17 OsO₄ 処理したラテックス及びカゼイン被膜表面の X 線エネルギースペクトル⁵⁾

(A) Klason lignin

(B) Crystalline cellulose

図 18 OsO₄ 処理した Klason リグニンと結晶性セルロースの X 線エネルギースペクトル⁸⁾

(A) Klason lignin

(B) Crystalline cellulose

図 19 臭素化した Klason リグニンと結晶性セルロースの X 線エネルギースペクトル⁸⁾

(A) Klason lignin

(B) Crystalline cellulose

図 20 水銀法で処理した Klason リグニンと結晶性セルロースの X 線エネルギースペクトル⁸⁾

KeV に Os—M α 線, 8.91 KeV に Os—L α 線のピークが認められるが, 結晶性セルロースではこれらのピークは全く認められない。すなわち, 気相オスmium酸処理によってリグニンとオスmium酸が選択的に反応することがわかる。

図 19 に臭素法, 図 20 に水銀法で処理した Klason リグニンと結晶性セルロースの X 線エネルギースペクトルを示した⁸⁾。臭素法, 水銀法でも Klason リグニンでは Br—L α 線 (1.49 KeV), Hg—M α 線 (2.22 KeV), Hg—L α 線 (9.08 KeV) の各ピークが認められるが, 結晶性セルロースではこれらのピークは全く認められない。

以上の結果から, この 3 種の方法によれば, いずれもリグニンの分布状態を調べることができるが, この中でオスmium酸法は反応時間は長い処理が簡単で, 脱水, 置換, 加熱, 洗浄などの処理を必要としないため, 試料の適用範囲が広く, 最も扱いやすい方法と考えられる。

図 21 に SGP 手抄き紙表面の二次電子像とこれに対応するリグニンの分布状態を Os—M α 線の強度別色分け表示像 (EDS カラーマップ) で示した⁸⁾。右端のカラーバーで示したように Os—M α 線強度の最高を白, 最低を黒とし, 16 段階に色分けして示した。

二次電子像では 2 本の繊維が交差した部分を示しているが, カラーマップではこの繊維も表面はリグニンで覆われ, 部分的にかなりムラが認められる。これはパルプ化及び抄紙の際に剥離したり, 再付着した細胞間層のムラによるものと思われる。

図 22 はアカシヤチップのなかでクラフト蒸解の際に蒸解粕となりそうな節周辺部の横断面の二次電子像と対応するリグニン分布状態を示した (EDS カラーマップ)⁷⁾。

中央の大きな空洞部分が道管で, 道管を取り囲む周

二次電子像

Os—M α 線像図 21 SGP 手抄き紙表面のリグニン分布状態 (OsO₄ 処理)⁸⁾

囲柔細胞の部分はリグニン濃度が特に高く、大きな広がりを見せている。また、縦方向に走る放射柔細胞中にもリグニン濃度の高い部分が存在することがわかる。

3.3 フェノール樹脂

電子機器などに広く使用されているプリント配線板用積層板は厚さ約 250 μm の LBKP 原紙にフェノール樹脂を含浸させ、一次硬化させたプリプレグを数枚重ね合わせて、加熱圧着して板状に成形させたものである。

最近、この紙・フェノール積層板の高品質化に伴って板の寸法安定性、耐熱性、打ち抜き加工性、銀スルーホール適性などに対する要求が厳しくなってきた。これらの積層板の物性に影響を及ぼす重要な因子の一つとしてプリプレグ及び積層板中のフェノール樹脂の分布状態が考えられる。積層板原紙のメーカーとしては、原紙の紙層構造と関連するこの問題を十分に把握し、より良い原紙の製造に役立てなければならない。

積層板中のフェノール樹脂の分布状態を調べる方法としては、Seiler¹³⁾、Marton¹⁴⁾らによる横断面切片を光学顕微鏡で観察する方法が報告されている。

筆者らは前述したようにリグニンを Os でラベルできることから、リグニンと化学構造の類似したフェノール樹脂も同様にオスミウム酸と反応すると考え、EPMA による方法を検討した結果、プリプレグ及び積層板中のフェノール樹脂の分布状態をカラーマップとして明瞭に示すことができた¹⁰⁾。

オスミウム酸による処理はラテックスやリグニンの場合と同様に気層オスミウム酸中で行う。処理時間はプリプレグで 48 時間以上、積層板で 72 時間以上行えばよいことがわかった。

図 23 にオスミウム酸処理を行った原紙 (A)、プリプレグ (B)、積層板 (C) 表面の X 線エネルギースペクトルを示した¹⁰⁾。

二次電子像

Os-M α 線像

図 22 アカシヤ材節周辺部横断面のリグニン分布状態 (OsO₄ 処理)⁹⁾

原紙 (A) では Os のピークはほとんど認められないが、プリプレグ (B)、積層板 (C) では 1.914 KeV に Os-M α の強いピークが、また 8.91 KeV に Os-L α 線のピークが認められ、フェノール樹脂がオスミウム酸と反応することを示している。

積層板は非常にかたく、ち密なため、この方法で処理すると、オスミウム酸は試料内部まで深く浸透せず、表面から約 30 μm の領域までしか Os がラベルされないことがわかった。EPMA で分析する際、その分析領域は表面から数 μm であるから、この方法は表面の分析を行う場合には特に問題はないが、断面から厚さ方向の分布状態を調べるには適当ではない。

そこで、試料をあらかじめ EPMA で測定する大きさ (約 2.5 $\times$ 5 mm) に精密切断機で切断し、さらに

A. 積層板原紙

B. プリプレグ

C. 積層板

図 23 OsO₄ 処理した積層板原紙、プリプレグ、積層板表面の X 線エネルギースペクトル¹⁰⁾

図 24 紙・フェノール積層板断面のフェノール樹脂 (Os) と難燃剤 (By) の分布状態 (1) 低倍率¹⁰⁾
(WDS ステージコントロール法で測定)

図 25 紙・フェノール積層板断面のフェノール樹脂 (Os) と難燃剤 (By) の分布状態 (2) 高倍率¹⁰⁾
(WDS ビームスキャン法で測定)

測定部をガラスナイフを取りつけたセミシマイクロームで面出し後、オスmium酸処理を行った。この方法によって積層板断面のフェノール樹脂分布状態の明瞭なカラーマッピングができるようになった。

図 24 にある積層板断面の反射電子組成像と Os (フェノール樹脂), Br (難燃剤) の分布状態を示す WDS カラーマップ (ステージコントロール法) を示した¹⁰⁾。

Os も Br も層状の濃淡となって分布しているが、表面及び裏面から幅約 200 μm と中心部の幅約 40 μm の領域で Os の濃度が高い。また中心部では逆に Br の濃度が低く、反射電子組成像に対応している。

図 25 にある積層板断面をさらに高い倍率で観察し

た反射電子組成像とこれに対応する Os (フェノール樹脂) と Br (難燃剤) の分布状態を示す WDS カラーマップ (ビームスキャン法) を示した¹⁰⁾。

反射電子組成像で暗く見える部分が繊維の断面である。Os 及び Br の濃度はこの繊維を取り囲む明るい部分で高く、繊維細胞壁中では低い。しかし繊維内部のルーメン中ではかなり高い濃度を示している。このことは細胞壁の壁孔を通してフェノール樹脂や難燃剤が繊維内部の空隙の大きいルーメンに侵入したと考えられる。

3.4 キシラン

パルプ中に含まれるキシランは紙の強さを高めるた

図 26 Fe をラベルさせた Aspen 及び Loblolly pine キシラン (エステル化カーボキシル基に Fe をラベル) の X 線エネルギースペクトル¹¹⁾

図 27 Fe をラベルさせた Aspen 及び Loblolly pine キシラン (酸性カーボキシル基に Fe をラベル) の X 線エネルギースペクトル¹¹⁾

めに重要な役割を果たすことはよく知られている。したがって、繊維細胞壁中のキシランの分布状態を調べることは紙の強さに関連した種々の問題に対処するために有効な手段の一つとなる。

キシランもセルロースやリグニンと同様に水素、酸素、炭素で構成され、EPMA で特定できる固有の元素を持たないが Sachs¹¹⁾ はキシラン中のカーボキシル基に Fe をラベルさせ、パルプ及び紙中のキシランを EDS で分析する方法を見出した。

キシランのカーボキシル基にはエステル化されたものと酸性のものが存在するが、前者はアルカリ性のヒドロキシルアミン溶液で前処理を行った後、1% FeCl_3 溶液で処理する。前処理及び FeCl_3 による処理はすべて 60% エタノール溶液で行う。この処理はまずエステル化された Carboxyl hydroxamic acid を生成し、これが FeCl_3 と反応して不溶性の鉄錯塩を生成する。後者は 12% 酢酸溶液に浸漬、洗浄後、12% 酢酸溶液に溶解したコロイド状水酸化第二鉄の 1% 溶液中で処理し、12% 塩酸及び水で洗浄する。このようにして酸性のカーボキシル基に Fe がラベルされる。

このような処理を行った Aspen 及び Loblolly pine より抽出したキシランの X 線エネルギースペクトルを図 26~27 に示した¹¹⁾。図 26 はエステル化カーボキ

A. 二次電子像 B. Fe-K α 線像

図 28 L—UKP 手抄き紙断面のキシランの分布状態

シル基に、図 27 は酸性カーボキシル基にそれぞれ Fe をラベルさせたもので、どちらも Fe のはっきりとしたピークが認められ、キシランに Fe がラベルされていることがわかる。Fe のピークの左側に S の強いピークが認められるが、これは試料の固定に使用したカーボン接着剤から由来するものである。

また、これらの処理によって Fe はセルロース及びリグニンには全くラベルされないことも確認されている。

この報告では繊維細胞壁中のキシランの分布図は示されていないが、図 28 に筆者らがこの方法で測定した広葉樹未晒クラフトパグブ (L—UKP) 手抄き紙断面のキシラン (Fe) の分布状態を示す EDS カラーマ

ツプを示した。

二次電子像 (A) ではコラップした数本の繊維が重なり合って紙層を形成している状態が観察されるが、カラーマップ (B) ではキシランがこれらの繊維相互の接触部分にかなり高い濃度で凝集して存在し、繊維細胞壁中では比較的分散した状態で分布していることがわかる。

4. コーティング多層膜分光素子 (LDE) による窒素含有物質の分析

紙には塗工紙のバインダーとしてのカゼイン、紙の軽量化、かさ高化のための尿素ホルマリン樹脂顔料、紙力増強剤のPAMなどの窒素含有物質を使用しているものがある。

これまで、EPMAで窒素などの超軽元素を分析する場合、分光結晶としてNEW—STE (STE) やMYRが一般に使用されているが、これらはLangmuir-Blodgett法で作製された脂肪酸鉛累積膜 (LB膜) で組成上炭素を多量に含み、そのために炭素のK吸収端近傍の短波長側のピーク波長を持つN—K α 線やO—K α 線はLB膜自体に吸収されX線強度をロスしている。したがって、紙のような炭素含有量に比較して添加物に由来する窒素含有量が非常に少なく、また電子線照射に弱い試料では、窒素はほとんど分析できなかった。

最近、コーティング多層膜作製技術の進歩によって、多層膜を軽元素用分光素子として使用し、EPMAの超軽元素分析性能を向上させることができるようになった。

筆者らはこの分光素子を装着した EPMA を使用して塗工紙中のカゼインの分布状態が測定できるかどうか検討を試みた。

図 29 にコーティング多層膜分光素子 (Layered Dispersion Element : LDE と略称する) と LB 膜の構造の概念図を示す¹⁵⁾。重元素層を t_A 、軽元素層を t_B とすると、周期 d すなわち面間隔は $t_A + t_B$ となる。 d が $58 \text{ \AA} \sim 150 \text{ \AA}$ のものが EPMA では超軽元素用の分光素子として用いられている。(a) の LDE の A 層は、(b) の L-B 膜の鉛に対応する X 線散乱層で、原子密度が大きく、X 線散乱能が大きいことが必要であり、一般に重元素で形成されている。これが LDE の X 線回折強度を大きくする第一因子となる。また LDE の B 層は L-B 膜の脂肪酸部に対応するスペーサー層で、一般に X 線吸収の小さい軽元素で形成されている。この層での X 線吸収の少なさが LDE の X 線回折強度を大きくする第二因子となる。

図 29 LDE と L-B 膜の構造概念図¹⁵⁾

このように、LDE では特定な元素の分光性能を向上させるように作製されるために、現在では数種類の面間隔の異なる LDE が用意されている。

窒素分析用の LDE には X 線強度は高いが P/B 比の低い A (LDE—NH: 日本電子製) と X 線強度は低い P/B 比の高い B (LDE—1 H: 日本電子製) の 2 種類のタイプがある。

図 30 はこの 2 種の分光素子を装着した EPMA で測定したある市販キャストコート紙表面の WDS スペクトルで N—K α 線の部分を示した⁵⁾。どちらも他の一般的な元素の WDS スペクトルに比較して X 線強度が弱く、バックグラウンドも高いが、N—K α 線 (波長 3.16 Å) がはっきりと認められる。また A (LDE—NH) に比較して B (LDE—1 H) の方が X 線強度は低い P/B 比が高いことがわかる。

この 2 種の分光素子を使用して各種塗工紙断面のカラーマッピングを行った結果、P/B 比の高い分光素子 B (LDE—1 H) の方が良い結果が得られる場合が多いが、窒素が原紙内部に広く拡散して存在する試料では信号量の多い分光素子 A (LDE—NH) の方が適していることがわかった。

図 31 にキャストコート板紙断面の WDS カラーマップを示した⁵⁾。反射電子組成像とこれに対応する Si、Ca、Os、N の分布状態を濃度別に 18 段階に色分けして示した。Si はカオリン、Ca は炭酸カルシウム、Os

はラテックス+カゼイン、N はカゼインの分布状態を示している。

反射電子組成像から表面の塗工層と裏面の薄いバック塗工層が存在することがわかる。Si と Ca 分布状態から表面塗工層は炭酸カルシウムを主成分としたアンダー塗工層の上にカオリンを主成分としたトップ塗工層が存在し、ダブル塗工されている。また裏面の薄いバック塗工層にはカオリンと炭酸カルシウムが混在している。次に Os 及び N のバインダー分布状態を調べると、Os は表面及び裏面に層状に存在するが、N は表面だけに存在している。このことから、表面塗工層のバインダーはラテックスとカゼイン、バック塗工層のバインダーはラテックスだけが使用されていることがわかる。

原紙内部にはカオリン、タルク、炭酸カルシウムなどの填料や顔料と共にラテックスやカゼインが紙層全域に存在しているが、これは塗工層から浸透したもの以外に原紙に配合された損紙に由来するものもあると考えられる。

このようにコーティング多層膜分光素子 (LDE) を装着した EPMA によって、キャストコート紙中のカゼインのような窒素含有物質の分布状態の測定ができるようになった。しかし、一般に紙に使用される窒素含有物質はより微量なためにこの分光素子を使用しても測定できないものも少なくない。

図 31 キャストコート板紙断面の WDS カラーマップ⁵⁾

窒素のような軽元素からの Auger 電子の発生効率と検出効率が X 線と比べて高いことから、このような試料に対し、今後 Auger 分光法の適用を検討する必要がある。特に試料の帯電や電子線損傷の問題をクリアする方法を確立しなければならない¹⁶⁾。

5. 薄膜試料による分析

パルプや紙の物性に関連する問題を EPMA で検討する場合、これまで主としてマクロな領域を取り扱ってきた。しかし製品の高品質化や多機能化に対応してよりミクロな領域の精度の高い情報が必要なケースも多くなってきた。

一般に EPMA で分析を行う場合、試料はバルクの状態で行うため、図 32 (A) に示したように、電子線が試料に入射すると入射電子は涙滴形に拡散し、この部分が X 線の発生源になる。この涙滴形は加速電圧の増加と共に拡大するので、入射電子を細く絞って分解能を高めようとしても入射電子径に対してかなり広い領域から X 線が発生するため高倍率での分析では精度が低下する。

これに対して走査型透過電子顕微鏡 (STEM) に EDS を取り付けた装置 (分析電子顕微鏡) で薄膜切

図 32 バルク試料 (A) と薄膜試料 (B) の X 線発生領域の比較図

二次電子像

Br-L α 線像

図 33 臭素化した木材横断面のリグニン分布状態⁹⁾。バルクの状態と比較的高倍率で測定

片とした試料を用いると、図 32 (B) に示したように電子線の試料内での拡散が少なくなり、X 線発生源の大きさと入射電子径が同程度となる。したがって、高倍率での分析には STEM が有効となる。

図 33 に臭素処理した木材横断面をバルクの状態、EPMA (EDS) によって高倍率で測定したリグニンの分布状態を示した⁹⁾。二次電子像で黒く見える部分が各繊維の中央部のルーメンで、この像からは不明瞭であるが、各繊維は薄い細胞間層 (リグニン) によって接合されている。この細胞間層の部分はリグニン濃度が特に高いはずであるが、Br-L α 線像では細胞壁全体から信号が拡散して発生し、リグニンの分布状態が示されていない。

図 34 は STEM-EDS によってさらに微小領域でのリグニンの分布状態を示したもので、オスミウム酸処理した SGP 手抄き紙断面の結束繊維の部分の透過電子像とこれに対応する Os-M α 線像である⁹⁾。

透過電子像で左上から右下の方向に走る黒い部分が

A. 透過電子像

B. Os-M α 線像

図 34 OsO₄ 処理した SGP 結束繊維横断面のリグニン分布状態⁹⁾。薄膜切片を STEM-EDS によって測定

細胞間層で、2本の繊維がこの部分でしっかりと接着されている。またOs—M α 線像からこの細胞間層のリグニン濃度が特に高いことがわかる。

このように薄膜試料を用いるSTEM—EDSによれば、より微細な領域での分析ができるが、この方法ではX線の検出にEDSを使用するため、分解能、感度、P/B比などの分析能力がいまだに不十分な状況にある。

また、STEMにWDSが取り付けられれば分析能力は大幅に向上すると考えられるが、振動やX線検出方法とのマッチングなどの問題があり、現状では困難である。

そこで、EPMAを利用して薄膜試料を分析する方法が高分子材料などの分野で試みられ、好結果が得られている。また、この方法を紙試料に適用した報告もあり¹⁷⁾、各種試料に適用できる超薄切片作製法を検討すれば、STEM—EDSより一般的で、より精度の高い分析できると考えられる。

6. おわりに

以上、EPMAの紙・パルプの分野での現在までの活用状況について述べてきた。ここ数年の間にEPMAのハード及びソフト面での進歩は著しく、これまで不可能と思われていた分析手法が可能となったケースも少なくない。このようなEPMAの進歩に対応して試料の薄膜化、導電性の付与、特定元素のラベリングなど試料作製面でのより一層のレベルアップが必要と考えられる。

おわりに、EPMA（日本電子JXA 8600型、JXA 8800型、JXA 8900型）による各種試料の測定に多大のご協力をいただいた日本電子株式会社電子光学機器技術本部応用研究センター 近藤裕爾氏、高橋秀之氏ほか関係者各位に深く感謝いたします。また、試料作製などにご協力をいただいた日本製紙株式会社研究開

発本部商品開発研究所 宮原利浩氏に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 黒崎和夫、香川興勝、三宅俊行：島津評論 51(6) (1972)
- 2) 小原信一郎：紙パルプの技術 29 (4) 26 (1979)
- 3) 濱田忠平：紙パ技協誌 48 (7) 873 (1994)
- 4) 濱田忠平、河野昌宏：紙パ技協誌 39 (5) 447 (1985)
- 5) 濱田忠平、宮原利浩：紙パ技協誌 51 (12) 1916 (1997)
- 6) Saka S., Thomas R. J. and Grantz J. S. : TAPPI 61 (1) 73 (1978)
- 7) Westermarck U., Lidbrandt O. and Erikson I. : Wood Science Technology 22 243 (1988)
- 8) 濱田忠平、北村微生：紙パ技協誌 49 (11) 1707 (1995)
- 9) 北村微生、濱田忠平：ibid. 49 (12) 1886 (1995)
- 10) 濱田忠平、宮原利浩、川崎秀一：紙パ技協誌 50 (7) 1042 (1996)
- 11) Sachs I. : The Microscope 36 1 (1988)
- 12) Kolar J. J., Lindgren B. O. and Treiber E. : Svensk Papperstidn. 85 R 21 (1982)
- 13) Seiler O. J. : Tappi 44 (10) 172 (A) (1961)
- 14) Marton R. and Crosby C. M. : Tappi 52 (4) 681 (1969)
- 15) 近藤裕而：JEOL Application Note XM 69 日本電子ユーザーズミーティング試料 (1992)
- 16) 白神昇、松江照行、雨海文枝：日本電子EPMA、表面分析ユーザーズミーティング資料 (1995)
- 17) 高橋秀之：JEOL Application Note XM 92, 日本電子EPMA、表面分析ユーザーズミーティング資料 (1997)

- ④薬品抵抗性菌の発生を防止する
- ⑤取り扱い時の危険性が低い

(本文 40 ページ)

分光測色計 CM-3630

ミノルタ株式会社 計測機器事業部 牧野 正行

ミノルタ株が、紙パルプ製品用に開発した分光測色計 CM-3630 について説明する。

紙パルプ製品の多くを占める蛍光増白紙の色測定には、照明光の相対紫外強度の調整が必要であるが、これまで多くの測色器が採用してきた、Gaertner-Glieeser の方法（十分な紫外エネルギーを持つ光源から積分球への入射光束中に、紫外カットフィルターを適切量挿入して、照明光中の相対紫外強度を調整する方法）には、以下の 2 つの問題点があった。

1. 一つの測色値、例えば CIE WI が、標準照明光での値と相関性をもつように相対紫外強度を調整するので、他の測色値、例えば CIE Tint については相関性が得られない。
2. 調整には、標準蛍光試料の測定と紫外カットフィルターの移動を繰り返す必要があり、手間と時間がかかる。

CM-3630 は、新技術 NUV C (Numerical UV Control の略) を採用することで、これらの問題点を根本的に改善している。NUV C は、積分球に紫外エネルギーを十分含んだ光源と紫外エネルギーを除去された光源とを備え、各光源によって照明された試料の二つの全分光放射輝度率を、適切な重み係数で合成することで、任意の相対紫外強度をもつ照明光での全分光放射輝度率を数値的に合成する。調整は二つの測色値、(例えば CIE WI と CIE Tint) の双方が相関性をもつように行うことも、全分光放射輝度率そのものが相関性をもつように行うことも可能であり、瞬時に完了する。また、機械的な可動部分を必要とせず、信頼性が高い。

(本文 45 ページ)

SEM, EPMA による紙パルプ関連試料の観察、分析技術の推移 (第 4 報) EPMA によるカラーマッピング(2)

日本製紙株式会社 商品開発研究所 濱田 忠平

試料の形態に対応した構成元素の分布状態を明瞭に示すことのできる EPMA カラーマッピング法は紙パルプの分野で研究や品質管理などに広く活用されている。また、ここ数年の間に EPMA のハード及びソフトの面での進歩は著しく、これまで不可能と考えられていた分析手法が可能となったケースも少なくない。

本稿では紙の厚さ方向の填料、顔料、バインダーなどの分布状態測定法の推移、ラテックス、カゼイン、フェノール樹脂、リグニン、キシランなどの有機物質に OS, Br, Hg, Fe などの EPMA で特定できる元素をラベルさせて分析する方法、コーティング多層膜分光素子 (Layered Dispersion Element: LDE と略称する) によるカゼインなどの窒素含有物質の分析法、試料の薄物化によるよりミクロな領域での分析法など EPMA カラーマッピング法の各種紙パルプ関連試料への活用状況について述べる。

(本文 50 ページ)