紙系試料の表層に存在する特定物質のマッピングの昨今

1. はじめに

紙表面における特定の成分の分布図を求める方法の趨勢について述べる。固体表面を調べる時にSEM（走査型電子顕微鏡あるいは二次電子顕微鏡）は広範に用いられ、AFM（原子間力顕微鏡）も多く用いられるようになってきた。しかしそれらは表面の形状を示すものであり、特定の物質や特定の成分が表面あるいは表層にどのように分布するかについては別の手法が必要である。対象試料を有機高分子化合物が多く電気絶縁性の多孔質の低密度固体である紙系に限ると、その目的のために現在使用可能な手法は、EPMA（電子線マイクロアナリシスあるいはX線マイクロアナリシス）、TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析法）そしてESCA（光電子分光法）の三種であると考えることができる。ここでは、それらを用いて紙の表層に存在する特定成分の分布をマップ図として表わす場合の近年の進歩について筆者の知り得たことをまとめて見たい。

ではこれらの三種の手法は固体表層の何処の情報を得るのか、言い換えると分析している情報はどんな範囲から出てくるのかについて述べる。1996年頃の状況では、紙系の試料ではEPMAの分析深さが約7 μm 、分析広さが約7 $\mu\text{m}\phi$ ¹⁾、TOF-SIMSでは分析広さが1 $\mu\text{m}\phi$ 、分析深さが0.001 μm 、ESCAは分析深さが約0.01 μm 、分析広さが約800 $\mu\text{m}\phi$ であった。

これらをまとめて作図して図1に示す。

重要なことは、分析深さが、EPMA>ESCA>TOF-SIMSの順であることである。また分析広さは、ESCA>EPMA>TOF-SIMSの順であった。

しかし2001年頃の状況では大きな変化が見られる。ESCAの分析広さがマッピング用には3 $\mu\text{m}\phi$ と小さくなったのである。これを図2に示す。ここで図1と異なり横軸が対数軸から実数軸に変わっていることに留意願いたい。分析深さは変わらないが、分析広さが、EPMA>ESCA>TOF-SIMSとなったのである。これによってESCAによってマッピングを行なうことが紙系試料においても現実味を帯びてきた。

また、これら三種の手法のその他の特徴について触れる。まずEPMAは、極く浅い表層でなく表面から数 μm の少し深い情報も得たい場合には有効であり定量性も優れている。装置も極端に高価でないので比較的広く行き渡っており、手近にあり使いやすい。

TOF-SIMSは、質量分析で検知するために感度が極めて高い。また二次イオンによるフラグメントの質量数から化合物が明確に同定しやすい。例えばアルカンとアルキンは直ちに区別できる。先に述べたように0.001 μm のごく薄い表層の情報が得られるが、二次イオン化の機構が原因となって定量性が劣る。そして装置が極めて高価である。

ESCAは、分析深さが多くの物性値との対応が良い大きさ（0.01 μm ）であり、定量性もほぼ良い。しか

図1 各種表面分析法の紙系試料についての分析深さ（縦軸）と分析広さ（横軸）の関係（1996年前後に普及している水準についての図）

図2 各種表面分析法の紙系試料についての分析深さ（縦軸）と分析広さ（横軸）の関係（2001年前後に普及している水準についての図）

し本質的に感度が小さい。装置も非常に高価である。次にEPMA, TOF-SIMS, ESCAの順にマッピングをした例について述べる。

2. EPMAによるマッピング

紙系試料のEPMAによるマッピングに関しては現在広範に用いられており、その使用例や各種手法については浜田の一連の研究と総説²⁾に詳しい。ここでは、紙中のロジンサイズ剤の分布をEPMAマッピングして求めた例を示す³⁾。シート表面に存在するロジンサイズ剤中の主成分のアビエチン酸などの樹脂酸が有するC=C二重結合に四酸化オスミウムを気相で附加させ、その修飾済試料のオスミウムのM α 線によってマッピングを行なうと図3の左側が得られる³⁾。このときロジンサイズ剤を定着させたパルプからの手すき紙に硫酸ニッケル水溶液を滴下してから10秒間静置してコットンパフにより表面を拭き取り風乾し、そのあと四酸化オスミウムによって化学修飾した。その試料のNiK α 線のマッピング図を図3の右側に示す。図3の左側と右側を見比べると、ロジンサイズ剤の多い箇所にはニッケルが少ない、つまり水が浸透しにくいことが如実に示されている。

3. TOF-SIMSによるマッピング

一次イオン源として、Cs⁺, Ga⁺, In⁺などを用いてから、空間分解能はAr⁺などを用いていた時代に比較すると飛躍的に向上し、導電体や半導体では分析広さは0.1 μm に向上した。しかし電気絶縁体では分析

図3 エマルジョン型ロジンを0.0, 0.5, 2.0%添加したL・BKP手すき紙表層のEPMAによるマッピング像

1.0%

0.3%

0.0%

20 μm

図4 ロジンサイズ剤の添加量を0.0, 0.3, 1.0%と変化させた時の196.3~268.6 amu (O_xO_y^-) イオンフラグメントのTOF-SIMSによるマッピング像。試料シートは O_xO_y によって気相化学修飾した。

広さは $1\mu\text{m}\phi$ である。図4にTOF-SIMSによるロジンサイズ剤添加したパルプからの手すき紙を OsO_4 で気相化学修飾してからTOF-SIMSによっておこなったマッピング像を示す⁴⁾。二次イオンは $195\sim 269\text{amu}$ で OsO_x^- と帰属される。ロジン添加量が多くてもイオン強度が大きくなり、つまり定量的でない部分があることが分かる。しかしこれだけの優れた空間分解能で観測された例はTOF-SIMSの出現以前にはなかった⁵⁾。

4. ESCAによるマッピング

ESCAを用いるマッピングの方式は、適切な太さのX線ビームを試料表面にあて検出器をずらしながら光電子を捉えてエネルギー分光して検出する方式(クラトスなど)、X線ビームを約 $10\mu\text{m}\phi$ に絞りビームをスキャンする方法(アルバック・ファイ)そして比較的太いX線ビームを全体に当てて光電子の位置の情報を角度の情報に光学的に変換し収差を減らして結果として位置の情報を精密化し空間分解能を向上させる方法(VG ESCALAB 250など)があり、後者の場合空間分解能は $3\mu\text{m}\phi$ を保証するが同時に光電子スペクトルを得ることは出来ない。しかし $3\mu\text{m}\phi$ が保証される時代が来たことは特筆すべきことである。この例を半導体デバイスの表層について図5に示す⁶⁾。酸化ケイ素部分と未酸化の原子状ケイ素の像を求め重ね合わせて赤と緑の図が得られる。この場合の分析広さを図5から求めると $3\mu\text{m}\phi$ が保証され、絶縁体試料であっても帯電による分析スポットの径の変化はないと言われている。しかもESCA自体は本来感度の非常に小さな方法ではあるが定量性がほぼ妥当であることは多くの検討に極めて有利である。

図6に北岡らが得た前者の方法によるESCAマッピングの例を示す。試料は手すき紙を調製する際にアラムを添加した場合としない場合に分け、シートを乾燥後、タブサイズを行なう。その後乾燥してから、加熱処理を行なっている。それら試料を気相で臭素化してからクラトスの分光装置を用いてESCAマッピングを行なった。このマッピング図は、XY軸がフルスケール各々 $200\mu\text{m}$ で、縦軸は臭素の Br_{3d} 光電子強度の炭素の C_{1s} 光電子強度に対する比から求めたBrのCに対する原子数比をパーセントで示している。その結果、図6から分かるように、アラム添加しないと臭素/炭素の原子数比の変動が大きくなり、サイズ効果もない。しかしアラムを添加した場合には、その変動は小さくなりサイズ効果も発現する。北岡らはこれによってロジンサイズ剤の分布を評価することが可能で

あると考えていて、この分布から導入したBr/Cの原子数比の変動が大きい方がサイズ効果が小さい傾向があることを認めている。またパルプ(L・BKP)にカチオン性の4級アミンポリマーPDADMACを添加して手すき紙を調製し、アニオン系ロジンサイズ剤水溶液にタブサイズした場合には、得られた手すき紙の加熱処理の有無によって、その後のシートの水浸漬の前

Oxidised silicon

Elemental silicon

Overlay of the two silicon images

図5 半導体デバイス表面の酸化済シリコン部分(上)、未酸化の原子状シリコン部分(中)のESCAによるマッピング像(分析広さは $3\mu\text{m}\phi$)。上の図と中の図を重ね合わせて下の図を得る。赤の部分シリコンを、緑の部分酸化されたシリコンを示す。

図 6 エマルジョンロジンサイズを用いて表面サイズ処理したシートの ESCA によるマッピング像。(A) はアラム添加シートをタブサイズして加熱乾燥 (105℃, 30 分) したシート (サイズ効果あり), (B) は無添加パルプシートをタブサイズして加熱乾燥したシート (サイズ効果なし) で, 臭素により気相化学修飾してから ESCA マッピングした縦軸 (Z 軸) は臭素の Br_{3d} 光電子強度の炭素の C_{1s} 光電子の強度への比から求めた Br の C への原子数比を示し, XY 軸のフルスケールは各々 200 μm である (九州大学大学院北岡卓也助手のご提供)。

後でこの原子数 Br/C の分布の変動が異なることを示している⁷⁾。

5. おわりに

「分析深さや情報の質が ESCA と同等で, 分析広さが 0.1 μm φ であり, 真空を要しない」, そんな表層分析法を使えることが筆者の長年の夢でもあった。そうすれば現在不可能な部分のマッピングが高い空間分解能で出来るようになる。困難ではあるが ESCA によるマッピングも一部は着実に進んで来た。その夢が実現すれば紙やパルプの研究は更に進展する。気がついたら, そうなっていたという時は何時来るのだろうか。対象は異なるが, 微生物の中で特定のウイルスを退治することは野口英世以来未だに成功していない。どんな分野にも解決する問題と本質的に解決できない問題がある。しかし現在の紙パルプの若い研究者が年配になる前には何らかのブレイク・スルーがなされ意外に実現が早まるかもしれない。

マップ図はわかり易く, 瞬時にアピールし説得力がある。スペクトル強度比について如何に力説しても中々受け入れて貰えない…。しかしマップ図だと直ちに受け入れて貰える。映像化時代の現在ではあまり聞かれなくなった古い諺になってしまうが「百聞は一見にしかず」とは一つにはこのことだと思う。言ってみれば簡単なことで, 「厚さ…程度の表面—表層—における○○○成分の分布はこのマップ図の通りです」と言えるか言えないかの話である。最近, 半導体やブ

ラスチック関連メーカーでは商品説明に, TOF-SIMS のマップ図が要求されることが増えつつあるとも聞く。紙パルプの関連材料の表面についての説明にこうしたマップ図が用いられる時代も近いかも知れない。ここでは ESCA によるマッピングが広さ 3 μm φ の空間分解能で可能になったことを知り, 筆を執った。最後に九州大学大学院農学研究科の北岡卓也助手から図 6 を提供して戴いた, 厚く御礼申し上げる。

(東京農工大学 佐渡 篤)

文 献

- 1) Y. OZAKI and A. SAWATARI, Nordic Pulp & Paper Res. J. 12 (4) 260-266 (1997)
- 2) 例えば, 浜田忠平, 紙パ技協誌 54 (6) 792-810 (2000)
- 3) 尾崎 靖, 佐渡 篤, 繊維学会誌 54 (9) 467-475 (1998)
- 4) A. SAWATARI, M. SAWAGUCHI and Y. OZAKI, Abstr. 1999 Pre-ISWPC, p. 349-354, Seoul (1999)
- 5) J. S. BRINEN, Nordic Pulp & Paper Res. J. 8 (1) 123 (1993)
- 6) ESCALAB-250 カタログ, p. 2, サーモ VG サイエントフィック社 (2000)
- 7) 西野玲子, 北岡卓也, 田中浩雄, 「ロジンサイズ成分の分布状態とサイズ特性の相関」, 第 50 回日本木材学会大会研究発表要旨集, p. 338, 京都 (2000 年 4 月)