資 料

(色材, 60 [8] 426-444. 1987)

走査電子顕微鏡およびX線マイクロアナライザ による紙の形態観察と分析

浜 田 忠 平*

1. はじめに

走査電子顕微鏡 (SEM) およびこれにX線スペクトロメーターを取り付け、形態と対応した構成元素の分析を行うX線マイクロアナライザすなわち EPMA (Electron Probe X-ray Microanalyzer) はパルプ、紙の分野でも研究開発や品質管理などに広く活用されている。

紙はその用途によって種々の加工が施される。たとえば、印刷用紙ではカオリン、タルクなどのてん料を充てんしたり、表面にカオリン、炭酸カルシウムなどの微細な顔料をラテックス、でんぷんなどをバインダーとして塗工し、不透明度、平滑度、光沢などを高めている。

したがって、紙の表面や内部の構造、てん料や顔料の粒度、形態およびその分布状態、バインダーの分布状態などは紙の性質に直接影響をおよぼす重要な因子で、新製品の開発、紙の製造や加工、印刷などに関連した種々の問題の解明などに対処するためには、これらの状態を常に把握する必要がある。

この目的に対して、SEM や EPMA は非常に有効な手段で本稿では SEM や EPMA がこの分野でどのように活用されているか、その原理や構成などとともに、筆者らの観察、分析結果を主体として紹介する。

2. 走査電子顕微鏡, X線マイクロアナライザの原理, 構成

図-1 に走査電子顕微鏡 (SEM) の簡単な構成図を示した¹⁾。電子銃から放出され、加速された電子ビームをコンデンサーレンズ、対物レンズによって試料表面に集束させ、さらに偏向コイルによって試料面上を走査させ

る。電子ビームと試料との相互作用によって発生する二次電子の量は主として試料面の凹凸に依存するので、これを検出器で受け、その量的変化を電気的信号に変換させる。この変換された信号を増幅し、試料面上を走査する電子ビームの走査と同期して走査するブラウン管上のビーム輝度を変調することによって像が得られる。

入射電子が試料内に入ると、その進路が絶えず変り、直線とはおよそ掛け離れた曲がりくねった経路をたどりながら試料内を拡散する。この様子を模式的に示すと図-2 のようになる²⁾。試料が低原子番号の元素の場合は涙滴形の拡散領域となり、高原子番号の元素の場合は半球形になる。また加速電圧を高くすると拡散領域が広がり、深くなる。

図-1 SEMの原理構成¹⁾

〔氏名〕 はまだ ただひら
〔現職〕 山陽国策パルプ(株)商品開発研究所 主任研究員
〔趣味〕 登山, カメラ, 音楽鑑賞
〔経歴〕 昭和32年東京理科大学理学部化学科卒, 昭和38年より電子顕微鏡を主体とした研究に従事, 現在に至る。昭和55年農博(東京大学)。

昭和 62. 6. 12 受理

Applications of Scanning Electron Microscope and Electron Probe X-ray Microanalyzer to Papers Tadahira HAMADA

* 山陽国策パルプ(株)商品開発研究所
新宿区上落合 1-30-6 (〒161)

図-2 入射電子の拡散²⁾

図-3 入射電子による試料からの情報³⁾

図-4 反射電子の原子番号依存性⁴⁾

試料に入射して電子はエネルギーを失いつつ拡散し、最後は吸収電流として試料に吸収される。その途中で、入射電子の一部は余りエネルギーを失わず反射電子として試料外に放出され、また一部は試料を構成する原子に衝突してエネルギーを失うと同時に、原子の内部から電子をたたき出し、エネルギーの非常に小さい二次電子を発生させる。入射電子が原子と衝突して失われるエネルギーのほとんどは熱に変換されてしまい、その一部が試料を構成する原子を励起させ、二次電子、特性X線、カ

ソードルミネセンスなどの発生に消費される。

図-3³⁾にSEMにおいて発生する信号の種類を示した。これらの信号のなかで、反射電子と特性X線は図-4⁴⁾~5⁵⁾に示したように、物質を構成する元素の原子番号に依存性があるため、これらの検出器を取り付ければ試料の形態に対応して構成元素のミクロな分析ができる。

図-6⁶⁾にSEMで発生する各信号がどのような深さで発生するかを示した。エネルギーの低い二次電子は試料

図-5 特性X線の原子番号依存性 ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, M_{α} 線の Moseley の法則図示)⁵⁾

図-6 SEM における各種信号の発生領域⁶⁾

図-7 SEM における視野と照明効果⁷⁾

図-8 反射電子の情報分離⁸⁾

表面のごく浅いところで発生した分のみが真空中に飛び出し、検出される。エネルギーの高い反射電子や特性X線はさらに深い領域から発生する。

二次電子検出の際、試料表面には検出器側からの電界がおよんでおり、発生方向のいかんにかかわらず、発生した二次電子のほぼ全部が集められる。したがって、SEM 像は、走査電子ビームの方向から試料を眺め、試料は発生する二次電子を逆方向にたどった方向から照明されていることになる (図-7)⁷⁾。

反射電子の検出器のなかには、信号を凹凸の情報と組成の情報に分離して示すことのできるものがある。

図-8⁸⁾ にこの原理を示した。

入射電子と対称の位置にA, B二つの検出器を置き、「原子番号の情報」に関しては左右の検出器に入る信号は大きさ、極性とも同一であるのに対し「凹凸の情報」は信号の絶対値の大きさは同じでもその極性が逆になることを利用している。

図-8の(a)は試料の組成が異なり表面の凹凸のない試料の場合で、組成に関する信号が発生するため、検出器Aに入る信号Aと検出器Bに入る信号Bは大きさ、極性とも同一である。そこで $A+B$ が組成像、 $A-B$ が凹凸像となって示される。

図-8の(b)は試料の組成が一定で表面に凹凸のある試料で、凹凸の情報が発生するため、検出器Aと検出器Bには大きさが等しく極性が異なる信号A, Bが入る。したがって、 $A+B$ が組成像、 $A-B$ が凹凸像となって示される。

このように信号を加算すれば組成像、減算すれば凹凸像となって示される。

試料から発生する特性X線を検出する装置がX線マイ

図-9 特性X線の発生機構⁹⁾

クロアナライザ, すなわち EPMA (Electron Probe X-ray Microanalyzer) である。

特性X線の波長は物質を構成する元素について固有の値を取り, K, L, M……等の系列に分類される。

図-9⁹⁾にこれらの特性X線の発生機構を図示した。入射電子の過剰のエネルギーが試料を構成する元素中の電子の結合エネルギーより大きくなれば, その殻から電子をたたき出す。たとえば, K殻の電子が励起され, その空席に L, M……殻の電子が入り込むときK系列の特性X線が発生し, その波長は次式で与えられる。

$$E_n - E_K = h\nu_K = h \frac{C}{\lambda_K} \quad (1)$$

E_K : K殻電子のエネルギー

E_n : L, M……殻電子のエネルギー

h : プランクの定数 $6.63 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$

C : 光速 $\approx 3 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$

ν_K : K系列特性X線の振動数 sec^{-1}

λ_K : K系列特性X線の波長

Z : 原子番号

このようにして放出された特性X線の波長と原子番号の間には Moseley の法則がある。

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = C(Z - \sigma)^2 \quad (2)$$

C, σ : 定数

λ : X線の波長

Z : 原子番号

この関係を図-5⁵⁾に示した。各系列の波長は原子番号の増加とともに短くなる(エネルギーは大となる)。

X線の発生領域は深さとともに横方向への広がりをもち, その空間分解能はおのずら限界がある。この分析領域の大きさは加速電圧, 試料密度, 元素などに依存性がある。

電子線の拡散などに関する報告は多いが, ここでは Castaing¹⁰⁾の与えているX線の発生領域の深さ Z_m を示す(図-10)。

$$Z_m = 0.033(V_0^{1.7} - V_K^{1.7}) \frac{A}{\rho Z} (\mu\text{m}) \quad (3)$$

また発生領域の最大径 δ は

$$\delta = d_0 + Z_m (\mu\text{m}) \quad (4)$$

ここで, V_0 は加速電圧 (kV), V_K は励起電圧 (keV), A は分析個所の平均原子量, Z は平均原子番号, ρ は平均密度, d_0 は電子プローブ径とする。

図-10はこの分析領域を定性的に示した。 Z_0 は電子線の最大侵入領域を示し, 式(3)の V_K を零とした場合に相当する。

図-11は上式を基に作製した加速電圧, 密度, 励起電圧から電子線の浸透深さ, X線の発生領域を読みとるモノグラムである。

その使用法は, まず, 試料の密度と電子線の加速電圧を直線で結び, この延長線と拡散領域軸の交点を読み取る。この値が電子線の試料中への浸透深さ $Z_0 (\mu\text{m})$ を与える。次に, 同じ試料密度から分析特性X線の励起電圧に相当する電圧を通る直線を引き, この延長線と拡散領域軸の交点を同様に読み取る。この両者の数値の差が分析領域の特性X線の最大発生深さ Z_m を与える。

特性X線の検出器には, X線の持つエネルギーを電氣的信号に変えてスペクトルを作るエネルギー分散型 (Energy dispersive spectrometer, EDS) とX線の波長

図-10 分析領域¹⁰⁾

図-11 分析領域の概算ノモグラム

図-12 EDS のブロックダイアグラム¹¹⁾

を識別してスペクトルを作る波長分散型 (Wavelength dispersive spectrometer, WDS) がある。

図-12¹¹⁾ に EDS のブロックダイアグラムを示した。試料から発生した特性X線は液体窒素で冷却された固体検出器 (リチウムを拡散したシリコン半導体検出器) に入り電気的信号に変えられる。この電気的信号のパルスの高さは各元素固有のエネルギーの大きさに比例するので、これを増強したあと多重波高分析器に送られ、ここでパルス信号の高さごとに分別、集計する操作を行い、スペクトルとして CRT 上に表示される。

図-13¹¹⁾ に WDS のブロックダイアグラムを示した。試料から発生した特性X線はわん曲結晶で分光された後、再び一点に集められて検出器に入り、電気的信号に変換される。このときX線源、分光結晶、検出器のスリットは常にローランド円と呼ばれる円周上にある (ブラッグの条件を満足させる波長のX線のみを検出器に取り込むため、このような操作を行う)。X線検出器によ

図-13 WDS のブロックダイアグラム¹¹⁾表-1¹²⁾ 分光結晶と分光可能範囲 (但し, $\theta=5\sim80^\circ$ とし $K\alpha, L\alpha, M\alpha$ 線のみを対象とした。)

分光結晶	分光範囲(Å)	原子番号 10 20 30 40 50 60 70 80 90																							
		元素 B N F Na Al P Be C O Ne Mg Si S K Ca V Mn Co Cu Ga Se Kr Y Zr Mo Rh Cd Sn La Nd Eu Gd Er Tm W Re Ir Pt Au Pa U																							
LiF	0.35~3.99	K L																							
NaCl	0.49~5.33	K L M																							
SiO ₂	0.59~6.58	K L M																							
EDdT	0.77~8.63	K L M																							
PET	0.77~8.67	K L M																							
ADP	0.93~10.48	K L M																							
ジブサム	1.33~14.95	K L M																							
マイカ	1.74~19.64	K L M																							
RAP	2.28~25.71	K L M																							
KAP	2.30~26.01	K L M																							
ラウレート	6.10~25.71	K L M																							
ミリスレート	6.89~77	K L M																							
鉛ステアレート	8.74~98	K L M																							
リグノセレート	10.90~123	K L M																							
セロレート	11.95~134	K L M																							
メリレート	13.60~153	K L M																							

て検出された特性X線は、電気的信号に変換された後、その強度はチャートプリンターで表示されるか、またはCRT上に像として示される。

単一の分光結晶によって分光可能な波長には制限があるので、表-1¹²⁾に示した分光結晶のなかから数種類の分光結晶を組み合わせ使用することにより⁴Be~⁹²Uまでの元素を検出することができる。

EDSとWDSの検出器の性能は表-2¹³⁾に示したようにそれぞれ一長一短があるが、大部分の試料が非導電性のこの分野では試料電流値の低いEDSの方がより多く使用されている。しかし、通常の紙では試料電流値の高いWDSでも、試料作製を適度に行えば十分に適用することができ、精度の高い定量分析や元素の分布状態を調

べるためにはEDSより有効である。

図-14は走査電子顕微鏡にEDSとWDSを同時に取り付けた場合の構成図を示した。電子プローブが試料に入射して発生したX線はEDSの場合はすぐに検出器に入るが、WDSの場合はまず分光結晶で回折されてから検出器に入る。したがって、EDSでは検出器をX線発生源近くまで接近させることができるが、WDSではローランド円の関係で検出器までの距離がかなり長くなり、結果として同一条件では検出器に到達するX線量が、分光結晶による損失も含めてEDSよりかなり少くなる。

このためWDSでは強い試料電流によってX線の発生量を多くしなければならない。またWDSではローラ

表-2¹³⁾ エネルギー分散法 (EDS) と波長分散法 (WDS) の特徴の比較

No.	項 目	エネルギー分散法 (EDS)	波 長 分 散 法 (WDS)
* 1	感 度 (分析時の試料電流)	$10^{-10} \sim 10^{-12}$ A	$10^{-7} \sim 10^{-8}$ A
2	分解能 (Mn-K 線に対する半値幅)	150 eV	10 eV
3	P/b 比	悪 い (~ 100)	良 い (100 $\sim$ 1,000)
4	分析元素の範囲	Be ウィンドウ検出器 $^{11}\text{Na} \sim ^{92}\text{U}$	$^4\text{Be} \sim ^{92}\text{U}$
* 5	試料のコンタミネーション	ウィンドウレス検出器 $^5\text{Be} \sim ^{92}\text{U}$ 少ない	多 い
* 6	試料のダメージ	少ない	多 い
* 7	定性分析スピード	早 い (元素同時 display) 50 $\sim$ 400 秒	遅 い (元素逐次 scanning 式) 20 $\sim$ 120 分
8	定量分析の精度	悪 い (5 $\sim$ 0.5%)	良 い (0.1 $\sim$ 0.2%)
* 9	検出器に対する試料設定	大まかでよい (数 mm 以内)	厳 密 ($\pm 3 \mu\text{m}$ 以内)
* 10	多元素同時分析	容 易 (電氣的)	分光結晶分光器の追加必要あり
* 11	取付スペース	小さい	広 い (特殊な試料室設計要)
* 12	低倍率の元素面分析	$\times 10$ 位	$\times 300$ 位
13	検出限界	1,500 $\sim$ 200 ppm	50 $\sim$ 100 ppm
14	保 守	機械的な保守は不要 液体窒素の補給要 (消費量 1l/日)	容易 ただし分光器のセッティング, 分光器結晶の劣化に注意

* エネルギー分散法 (EDS) が波長分散法 (WDS) に比べすぐれている点

図-14 EDS と WDS を取り付けた SEM の構成図

ンド円のために分析範囲がかなり限定され、比較的高い倍率でないと分析できない。

以上述べてきたように、EDS も WDS もそれぞれ一長一短があるので、図-14 のように EDS と WDS を同時に取り付け、目的によって両者を使い分けることが望ましい。

紙の製造や加工、印刷などに関連した問題を取り扱う場合、比較的大い範囲の情報が必要な場合が少なくない。

表-2 に示したように EDS では比較的低倍率 (最低

$\times 10$) の分析ができるが、P/b 比が悪く、また走査線の間隔が粗くなるため、測定元素の含有量の低い試料では信号量が不足して精度の高い分析が困難である。

また分析精度の高い WDS ではその機構上低倍率での分析はできない (最低 $\times 300$)。

このような欠点を改善するため開発された装置が CMA (Computer aided X-ray Microanalyzer) で、WDS とコンピュータを連動させてミクロな分析精度を保持したまま広い領域の成分元素の種類、含有率、分布状態などを調べることができる。

図-15¹⁴⁾ に CMA の簡単な構成図を示した。この装置は本体 (電子照射系、大型試料ステージ、X線分光器、操作・走査系、X線測定系)、コンピュータ、複合インターフェイス、データー格納装置、データー表示装置などから構成されている。

照射電流、電子光学系、電子ビームスタビライザー、X線検出、ステージ駆動などをすべてコンピュータでコントロールして、最低 $1 \mu\text{m}$ 角から最高 $200 \mu\text{m}$ 角の画素サイズで試料表面を順次分析し、各分析点のデーターの収集、解析を行う機構になっている。この方法で最高 $8 \times 8 \text{ cm}$ の試料の構成元素の種類、含有率、分布などの精度の高い情報が得られ、CRT 上にはカラーマップとして表示できる。

CMA はここ数年の間に鉄鋼や金属の分野で広く活用されるようになったが、筆者らは塗工紙や上質紙などの試料にも有効に活用できることを確認した^{15,16)}。

図-15 CMA システムの構成図¹⁴⁾ 図-16 メタクリル樹脂板包埋による紙の断面作製法³⁰⁾

3. 紙の各種構造観察と分析のための試料作製技術

紙の性質は単に表面の構造だけではなく、厚さ方向の構造の相違に起因することが多いので、断面からの観察や分析が重要となる。したがって、SEM や光学顕微鏡によって紙の断面を観察する場合、紙の構造に変化を与えることなく、その切片を作製する必要がある。

紙の断面を作製する手段として種々の方法が検討されてきたが^{17)~31)}、試料をパラフィン、ワックス、各種合成樹脂（メタクリル樹脂、エポキシ樹脂など）に包埋後、ミクロトームまたは超ミクロトームで切断する方法が一般に行われている。切片の厚さは光学顕微鏡用には $1\sim 2\mu\text{m}$ 、透過電子顕微鏡 (TEM) 用には $1,000\text{Å}$ 以下である。SEM の場合は特に薄くする必要はないが、包埋剤を除去しないと良好なコントラストのある像は得られない。このため光学顕微鏡や TEM には最適とされているエポキシ樹脂はあまり適当ではない。

SEM 用としては、しょうのうとナフタリンで氷結包埋して切断する方法²⁷⁾、氷結破断による方法²⁵⁾、 α エチルシアノアクリレートを使用する方法²²⁾などが試みられている。

筆者ら^{30,31)}は図-16 に示したように、試料を半重合さ

図-17 包埋せずに紙の断面を作製する方法³¹⁾

せたメタクリル樹脂板にはさんで加熱包埋する方法および図-17に示したように試料を2枚の塩化ビニル板の間にはさんで無包埋で切断する方法を確立した。後者は包埋処理によって変質するような試料のために検討したが、大部分の紙はこの方法によって切断できる。しかし、ティッシュペーパーのように非常に薄い紙や、含浸用のかさ高な紙などはこの方法では困難で、エポキシ樹脂などに包埋後、切断した切片を光学顕微鏡で観察した方が好結果が得られる。

紙の構造観察方法として、紙面に垂直に切断する方法以外に、図-18に示したように、紙面に斜めに切断したり、紙面に平行に切断する方法がある^{32,33)}。これらの方法は光学顕微鏡による低倍率観察に利用されているが、最近のSEMでは低倍率($\times 10$)で反射電子検出やEDSによる分析ができるため、この方法をSEMやEPMAに適用すれば、従来よりかなり広い範囲の情報が得られる。

4. 走査電子顕微鏡, X線マイクロアナライザによる紙の構造観察と分析

4.1 未塗工紙のてん料分布状態

紙に含まれるてん料の三次元的な分布状態は紙の白色度や不透明度などの特性に大きな影響をおよぼす。したがって、これらの特性を改良しようとする場合、その分布に関する情報が必要となってくる。この目的に対し、前述した反射電子組成像によれば、その分布状態を明瞭に観察することができるが、2種以上のてん料を含む試料ではその識別は困難である。このような場合、EPMAによるX線像は特に有効である。

図-19はタルクを充てんした市販上質紙表裏面の二次

電子像(A, C)と反射電子説成像(B, D)を示した⁴²⁾。

二次電子像ではてん料のほかに微細繊維、繊維のエッジなどが二次電子を強く放出するため明るく見え、てん料の分布状態は不明瞭となる。

反射電子は原子番号に依存性があるため、繊維の構成元素より重い元素で構成されているてん料はより反射率が高いため、反射電子組成像ではてん料だけが明るく見え、その存在状態は非常に明瞭となる。この結果、反射電子組成像ではフェルト面に比べワイヤー面のてん料定着状態が非常に悪く、微細粒子が脱落している状態を手取るように見ることができる。

図-20に炭酸カルシウムを充てんした2種の市販上質紙横断面の反射電子組成像を示した。

(A)はフェルト面からワイヤー面に至る紙層中でてん料が比較的均一に分布しているが、(B)では紙層の中央部よりワイヤー側にかけて、てん料がほとんど脱落している状態が明瞭には認められる。

紙層中のてん料の分布状態を定量的に調べるためには、紙を紙面に平行に削ったり、シートスプリッター、粘着テープなどによって数フラクションに分割した後、各フラクションを灰化して測定する方法が一般的に行われている^{34)~39)}。これらの方法は灰分を測定するためかなり多量の試料が必要で、また試料によっては分割の困難な場合もある。

Cetnar⁴⁰⁾は塗工原紙のてん料分布に関してEPMAによって半定量的な検討を行った。すなわち、電子プローブを長さ $270\mu\text{m}$ 、幅 $0.5\mu\text{m}$ の線状に走査させ、試料断面の厚さ方向をこの線に垂直にしてフェルト面からワイヤー面にわたって移動させ、成分元素のX線強度の変化をプロットして厚さ方向のてん料分布状態のプロフィール

図-18 各種紙の断面切片作製方法³²⁾

(A) 二次電子像

(B) 反射電子組成像

図-19 市販上質紙表裏面の二次電子像と反射電子組成像⁴²⁾

(A)

(B)

図-20 市販上質紙横断面の反射電子組成像

を得ている。

黒崎ら⁴¹⁾も EPMA によって紙の面から厚さ方向のてん料分布状態の測定を行っている。測定精度を高めるため、電子プローブを走査せずに固定し、試料だけを試料台を介して駆動するようにし、図-21 のように、断面に

平行な方向に一定速度で移動させながら、測定値を積分していくことにより、平均化した測定値を得る方法を開発した。

筆者ら⁴²⁾は前述したマイクロームによる方法で、紙の平行切片を作製し、各切片のX線強度を EDS で測定す

図-21 試料上の電子ビームの軌跡⁴¹⁾ 図-22 市販上質紙の厚さ方向のてん料分布状態⁴²⁾

(A) 炭酸カルシウム

(B) タルク充てん

図-23 市販上質紙斜断面の反射電子組成像⁴²⁾

ることによって厚さ方向のてん料分布のプロファイルを得た。

図-22⁴²⁾ にこの方法で測定した2種の市販上質紙の厚さ方向のてん料分布のプロファイルを示した。

Aは炭酸カルシウム, Bはタルクを充てんした坪量104.7 g/m²の紙で, 前者は6層, 後者は4層に分割し, EDSで各切片の面分析を行った(倍率×20)。AではF面からW面に向かっててん料濃度が徐々に低下し, W面付近で急激に低下するが, Bでは紙層中央部のかなり広い範囲にわたって, F, W面よりてん料濃度が高い傾向にある。この状態は斜断面の反射電子組成像によっても明瞭に観察することができる(図-23)⁴²⁾。

このように, 一見同様に見える紙であっても, 抄紙方法, 抄紙条件の相違からこのようにてん料分布状態が異なることがわかる。

4.2 塗工紙の塗工状態, 顔料の組成と分布状態

塗工紙は通常2種以上の顔料をラテックス, でんぷんなどのバインダーとともに原紙表面に塗工し, 平滑性, 光沢, 白色度などを高め, 印刷適性を向上させている。

図-24に原紙および塗工層表面の二次電子像を示した。原紙繊維の交差による表面の凹凸や間隙は塗工することによって完全に埋められ, 表面は非常に平滑な状態となっている。

図-25はこの塗工紙表面をさらに倍率を高めて観察したもので, 低倍率では平滑に見える塗工層も, 粒子径0.2~2 μmの非常に細かい不整板状粒子やつぶ状粒子が

図-24 塗工原紙と塗工紙表面の二次電子像

図-25 塗工紙表面の二次電子像

図-26 市販塗工紙横断面の反射電子組成像

(A) 塗工層表面

(B) 塗工層裏面

図-27 市販塗工紙コート層表裏面のX線エネルギースペクトル⁴²⁾

(A) 反射電子組成像

(B) Si-K α X線像 (C) Ca-K α X線像

図-28 市販塗工紙横断面の顔料分布状態

重量して存在し、これらの粒子による微細な凹凸や間隙が認められる。

図-26 に市販コート紙とアート紙の横断面の反射電子組成像を示した。両面の明るく見える部分が塗工層で、その厚さはコート紙 (A) では約 10 μm 、アート紙 (B) では約 20 μm である。

このように、塗工層の厚さは一般に 10~20 μm で、なかには 2 種の塗工液でダブル塗工を行う場合もある。

EPMA の分析領域は表面から深さ数 μm であるから、表面分析では原紙中のてん料は検出されない場合が多い。したがって、塗工層の顔料組成や分布状態を原紙中のてん料の影響をほとんど受けずに分析することができる。

またダブル塗工紙の表面分析を行う場合、アンダー塗工層の顔料も検出されない場合が多い。

図-27⁴²⁾ にアンダー塗工層にかなり多量の炭酸カルシウムを含むダブル塗工紙の塗工層表裏面を同一条件で測定したX線エネルギースペクトルを示した。

塗工層と原紙とは塗工層をポリスチレン板で補強後、原紙をセルラーゼ、銅エチレンジアミンで溶解除去して分離した⁴³⁾。

塗工層表面では Al-K α 、Si-K α 、Ti-K α のほかに Ca-K α の非常に弱いピークが認められ、カオリンと二酸化チタンと少量の炭酸カルシウムが存在している。塗工層裏面では表面に比べて Ca-K α の非常に強いピークが認められ、アンダー塗工層のカルシウム配合率がトップ塗工層に比べてかなり高いことがわかる。

図-28 にこの塗工紙横断面の顔料分布状態を示した。Si-K α X 線像 (B)、Ca-K α X 線像 (C) からカオリンは塗工層上面に、炭酸カルシウムは塗工層下面に主として分布していることがわかる。

塗工層の顔料組成はあらかじめ使用顔料の配合比を変えて調製した塗工紙について、各顔料の主要成分元素のX線強度を、一定条件で測定して作製した検量線から求められる。

図-29 にカオリンと炭酸カルシウムの配合比を変えて調製したテスト塗工紙について、EDS で測定した Si-K α および Ca-K α X 線強度とカオリン-炭酸カルシウム配合率との関係を示した。

炭酸カルシウムの配合率の増加とともに、Ca-K α X 線強度はほぼ直線的に増加し、逆に Si-K α X 線強度は低下する。

図-29 テスト塗工紙のカオリン-炭酸カルシウム配合率とX線強度 (EDS)

図-30 テスト塗工紙のカオリン-炭酸カルシウム配合率とX線強度 (WDS)

図-30 は同じ試料をより精度の高い WDS で測定したもので、EDS の場合とほぼ同様な傾向にあるが、各X線強度は著しく高く、EDS の約 10 倍の値を示している。

大部分の塗工紙はカオリンと炭酸カルシウムを使用しているが、なかには少量のサチンホワイト ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31 \sim 32\text{H}_2\text{O}$) を含むものもある。このような試料の場合、 $\text{Ca-K}\alpha$ X線強度は炭酸カルシウムとサチンホワイトからそれぞれ発生したX線強度の和として

図-31 テスト塗工紙のカオリン-サチンホワイト配合率と $\text{S-K}\alpha$ X線強度

示されるため、 $\text{Ca-K}\alpha$ X線強度から炭酸カルシウムの配合率は測定できない。したがって $\text{Si-K}\alpha$ X線強度からカオリン、 $\text{S-K}\alpha$ X線強度からサチンホワイトの配合率を測定すれば、炭酸カルシウムの配合率がわかる。

図-31 にカオリンとサチンホワイトを配合したテスト塗工紙の $\text{S-K}\alpha$ X線強度とサチンホワイト配合率との関係を示した。サチンホワイト配合率の増加とともに $\text{S-K}\alpha$ X線強度も増加するが、EDS (A) に比較して WDS (B) の方がX線強度は同程度でも直線性が非常に良く、バックグラウンドも低くなっている。

以上の結果からサチンホワイトを少量含む試料では、WDS を使用した方が精度の高い結果が得られる。

4.3 塗工層のラテックス分布状態

塗工層中のバインダー、特にラテックスの分布状態は、印刷の際、水やインキの吸収性に直接影響をおよぼす重要な因子である。

塗工紙製造の際の乾燥工程において、塗工液中のバインダーは水分の蒸発に伴って塗工層表面に移動したり、あるいは原紙に吸収される水とともに原紙内部に移動する。この現象はバインダーマイグレーションと呼ばれ、塗工紙の紙質や印刷適性と密接な関係がある。特に最近の塗工紙では、塗工の高速化や印刷適性の向上のため、バインダー中のラテックスの配合比を高める傾向があり、そのマイグレーションの度合いを測定することは重要で、種々の方法が検討されてきた^{44~56)}。

EPMA による方法としては Klingele⁵⁶⁾、Klishnagopal⁵⁵⁾ らの報告があり、また Treiber⁵⁴⁾ は不織布中の PVC バインダーの分布状態について検討している。

筆者⁵⁷⁾は試料を OsO_4 の気相中に放置し、塗工層のラテックスに OsO_4 を付加させ、Os のX線強度を測定す

(A) 反射電子組成像

(B) Os-M α X線像図-32 市販塗工紙横断面のラテックス分布状態¹⁵⁾

(A) 未処理

(B) OsO₄ 処理図-33 OsO₄ 処理による塗工層表面のX線エネルギースペクトルの変化⁵⁷⁾

(A) 表面バインダー量の適度な試料

(B) 表面バインダー量の過剰な試料

図-34 市販塗工紙表面の二次電子像⁵⁷⁾

ればその分布状態を調べることができると考え、測定条件について種々の検討を試みた。その結果、試料をOsO₄の気相中に室温で6時間以上処理した後、EPMAによって一定条件（たとえば、EDSの場合、加速電圧

25 kV, 吸収電流 1×10^{-10} A, 測定ピーク面積 $8,910 \pm 150$ eV, 測定時間 60 秒, 倍率 $\times 100$) でOsのX線強度を測定すれば、試料表面のラテックス分布状態の度合いを判定できることを見出した。

また、図-32¹⁵⁾に示したように、試料断面の切片についても同様に処理した後、OsのX線像を観察すれば、ラテックスの塗工層中での分布状態や原紙への浸透状態の観察ができることを認めた。

図-33⁵⁷⁾にOsO₄処理前後の塗工層表面のX線エネルギースペクトルを示した。OsO₄を付加させることによって1,914 eVにOs-M_α, 8,910 eVにOs-L_αのピークがあらわれる。Os-M_αはSi-K_α(1,739 eV)のピークと一部オーバーラップしているため、EDSの場合はOs-L_αの強度を測定した方が好ましい。

図-34⁵⁷⁾に、市販塗工紙の高速オフセット印刷の際に著しい吸水むらの発生した試料(B)と、正常な試料(A)の塗工層表面(白紙面)の二次電子像を高倍率で示した。

正常な試料ではバインダーが塗工層表面に適度に分布し、顔料粒子の輪郭が明瞭に認められ、顔料粒子間の微細な間隙が存在している。吸水むらの発生した試料では過剰のバインダーが被膜状となって表面を覆い、顔料粒子間の微細な間隙がふさがれている。

図-35⁵⁷⁾にこれらの試料をOsO₄で処理した場合のX線エネルギースペクトルを示した。著しい吸水むらを起こした試料、すなわち、表面バインダー量の高い飼料(B)では正常な試料(A)よりOs-L_αのピークがかなり高い値を示すことから、表面ラテックス量とOs-L_αX線強度とは相関するようと思われる。

この関係をより定量的に検討するため、ラテックスでんぶん配合比を変えて調製した塗工紙にOsO₄を付加させ、EDSおよびWDSで表面のOsのX線強度を測定し、ラテックス配合率との関係を調べた(図-36⁵⁷⁾)。

OsのX線強度はラテックス配合率の増加とともに高くなるが、その度合いはWDSで測定したOs-M_αがEDSで測定したOs-L_αに比較して著しく高く、直線性

図-36 塗工層表面のOs X線強度とラテックス配合率⁵⁷⁾

も良好である。

4.4 はく離紙のシリコン分布状態

粘着テープなどの基紙として使われているはく離紙は、原紙の表面にはシリコンを塗工し、キュアさせて調製される。原紙はバリアー性を持たせ、シリコンの紙層内部への浸透をできるだけ抑えるため、通常ポリオレフィン系樹脂を押し出し塗工したもの、または水溶性樹脂で目止め処理を施したものなどを使用している。

はく離紙のはく離特性はシリコン塗工量によって影響されるが、特に表面のシリコン定着量が重要と考え

(A) 表面バインダー量の適度な試料

(B) 表面バインダー量の過剰な試料

図-35 OsO₄処理した塗工層表面のX線エネルギースペクトル⁵⁷⁾

図-37 EDS によって測定した Si-K α X線強度と
シリコン塗工量⁴²⁾

図-38 蛍光X線によって測定した Si-K α X線強度
とシリコン塗工量⁴²⁾

二次電子像

Si-K α X線像

(A) 原紙：ポリエチレン押し出し加工紙

(B) 原紙：グラシン紙

図-39 はく離紙横断面のシリコン分布状態⁴²⁾

られる。

シリコン塗工量を測定する手段としては、低温灰化法、蛍光X線法などがある。低温灰化法は試料をプラズマ放電によって 200°C 以下の低温で灰化し、 SiO_2 の重量からシリコン塗工量を求める最も直接的な方法で、基材層への浸透を含めた全体のシリコン量が求められる。蛍光X線法はX線を試料に照射し、試料を構成する物質との相互作用によって発生する特性X線 (Si-K_α) を測定する方法で、表面よりかなり深い領域 (数十 μm) に存在する Si が検出される。

EPMA では表面より深さ数 μm の領域の面分析ができるため、これらの方法と組み合わせることによって、試料の厚さ方向のシリコン分布状態の把握ができると考え、次の2種の原紙について検討を行った。

シリコンのしみ込みの影響を無視できるポリエチレン押し出し加工紙と、幾分のしみ込みのあるグラシン紙を原紙とした場合について、低温灰化法によって測定したシリコン塗工量と EDS および蛍光X線によって測定した Si-K_α X線強度との関係を検討した。

シリコン塗工量と EDS によって測定した Si-K_α X線強度との関係を図-37 に、蛍光X線によって測定した Si-K_α X線強度との関係を図-38 に示した⁴²⁾。

(A)はポリエチレン押し出し加工紙を、(B)はグラシン紙を原紙とした場合で、どちらもシリコン塗工量の増加とともに Si-K_α X線強度はほぼ直線的に増加し、しみ込みのない原紙を使用した (A) の方が、(B) よりも同一塗工量のレベルで高い値を示している。しかし (A) に対する (B) のX線強度の低下率は EDS の方がかなり大きく、したがって表面から数十 μm の領域の情報を得る蛍光X線法より、表層数 μm の情報を得る EDS の方が表面のシリコン量の差を示すためには有効と考えられる。

以上の結果から、はく離紙のはく離特性と密接な関係にある表面シリコン量の度合いを判定するためには、EPMA は非常に有効な手段であることを確認した。

図-39⁴²⁾ にこの2種のはく離紙横断面の二次電子像とこれに対応した Si-K_α X線像を示した。(A) はポリエチレン押し出し加工紙、(B) はグラシン紙を原紙としたもので、(A) では表面にシリコンの均一な被膜が形成されているが、(B) ではシリコンが幾分原紙内部にしみ込んで表面のシリコン被膜の厚さが不均一となっている。

5. お わ り に

以上走査電子顕微鏡、X線マイクロアナライザの原

理、構成およびこれらの装置による紙の構造観察や分析について、主として筆者らの検討結果を述べた。今後、紙は付加価値を高めるために種々の加工を施す場合がますます多くなるので、SEM, EPMA の装置の進歩とともに、この分野においてさらに広く活用されるものと思う。

文 献

- 1) 永谷 隆：“走査電子顕微鏡の基礎と応用” (日本電子顕微鏡学会関東支部編), p.4, 共立出版 (1983)
- 2) 四本晴夫: *ibid.* p.59
- 3) 永谷 隆: *ibid.* p.5
- 4) 小野昭成: *ibid.* p.446
- 5) Goldstein, J. I.: “Practical Scanning Electron Microscopy”, p.74, Plenum Press, New York and London (1975)
- 6) 小野昭成：“走査電子顕微鏡の基礎と応用” (日本電子顕微鏡学会関東支部編), p.339, 共立出版 (1983)
- 7) 永谷 隆: *ibid.* p.6
- 8) 小野昭成: *ibid.* p.447
- 9) Goldstein, J. I.: “Practical Scanning Electron Microscopy”, p.74, Plenum Press, New York and London (1975)
- 10) Castaing, R.: In Advance in Electronics and Electron Physics, Vol.13, p.317 (1960)
- 11) 四本晴夫：“走査電子顕微鏡の基礎と応用” (日本電子顕微鏡学会関東支部編) p.473~474 (1983)
- 12) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄: X線マイクロアナライザ, p.58, 日刊工業新聞社 (1974)
- 13) 永谷 隆：“図説走査電子顕微鏡”, p.200, 朝倉書店 (1980)
- 14) 田口 勇, 浜田広樹, 鈴木 久: *FUJITSU*, 35 [5], 539 (1984)
- 15) 河野昌宏, 浜田忠平: 紙バ技協誌, 40 [3], 295 (1986)
- 16) 浜田忠平: 紙パルプ技術タイムス, 30 [6], 8 (1987)
- 17) Isenberg, I. H. and Hankey, J. D.: *Tappi*, 49 [8], 373 (1966)
- 18) Davis, G. W.: *Tappi*, 51 [10], 454 (1968)
- 19) Miller, C. J.: *Tappi*, 55 [9], 1350 (1972)
- 20) Kibblewhite, R. P. and Brookes, D.: *Appita*, 31 [2], 111 (1977)
- 21) Quackenbush, D. W.: *Tappi*, 54 [1], 47 (1971)
- 22) 藤田 稔, 原田 浩: 京都大学農学部演習林報告, No.52, p.216, December (1980)
- 23) Singh, A. P. and Hamilton, K. A.: *Tappi Journal*, 67 [3], 90 (1984)
- 24) Sennet, P., Drexel, R. J. and Morris, H. H.: *Tappi*, 51 [12], 567 (1986)
- 25) Hellawel, J. M. and Nelson, R.: *Tappi*, 54 [10], 1647 (1971)

- 26) Kinney, R. E. and Miniutti, V. P.: *Tappi*, 58 [4], 155 (1975)
- 27) Welbaum, H. H. and Zak, H.: *Tappi*, 59 [3], 102 (1976)
- 28) Hunger, G. K. and Walker, W. C.: *Advan. Printing Sci.*, 4, 315 (1967)
- 29) Côte, H.: *Papier*, 24 [5], 261 (1970)
- 30) 浜田忠平: 紙パ技協誌, 29 [11], 602 (1975)
- 31) 浜田忠平: “走査電子顕微鏡の基礎と応用” (日本電子顕微鏡学会関東支部編), p. 247, 共立出版 (1983)
- 32) Lehtinen, A.: *Paper and Timber*, No. 4 a, (1964)
- 33) Lehtinen, A.: *Pulp Paper Mag. Can.*, 65 [2], T61 (1964)
- 34) Pritchard, E. J.: *Proc. Tech. Sect. B. P. and B. M. A.*, 38 [2], 426 (1957)
- 35) Browning, B. L. and Isenberg, I. H.: *Tappi*, 38 [10], 602 (1955)
- 36) Groen, L. J.: “Formation and Structure of Paper” (F. Bolam ed.), Vol. 2, p. 697, Tech. Sect. B. P. and B. M. A., London (1962)
- 37) Forgacs, O. L. and Atack, D.: *ibid.* p. 721
- 38) Parker, J. and Mih, W. C.: *Tappi*, 47 [5], 254 (1964)
- 39) Mays, R. K., Whitman, R. M. and Williams, L. E.: *Tappi*, 49 [6], 99A (1966)
- 40) Cetnar, B. W. and Heitur, I. H.: *Tappi*, 58 [9], 91 (1975)
- 41) 黒崎和夫, 香川興勝, 三宅俊行: 島津評論, 51, 昭和 47 年 6 月
- 42) 浜田忠平: 紙パルプ技術タイムズ, 28 [6], 17 (1985)
- 43) 浜田忠平: 紙パ技協誌, 26 [2], 67 (1972)
- 44) Dappen, J. W.: *Tappi*, 34 [7], 324 (1951)
- 45) Bradford, E. B. and Vanderhoff, J. W.: *J. Polymer Sci.*, C-3, 41 (1963)
- 46) Heiser, E. J. and Cullen, D. W.: *Tappi*, 48 [8], 80A (1965)
- 47) 今村力造, 山岡昭美, 前田省三: 紙パ技協誌, 21, 444 (1967)
- 48) Heiser, E. J. and Baker, H. M.: *Tappi*, 51 [11], 528 (1968)
- 49) 浜田忠平: 紙パ技協誌, 24 [6], 303 (1970)
- 50) Huang, F. E. and Klein, J. E.: *Tappi Coating Conference preprint*, p. 93 (1975)
- 51) Hawarth, P., Smith, F. H. and Fenton, F.: *Journal of Physics E: Scientific Instrument*, 8, 1055 (1975)
- 52) Fifi, P. A. and Arendt, F. P.: *Tappi*, 53 [10], 1925 (1970)
- 53) Eklund, D. E. and Palsanen, J. A.: *Tappi*, 53 [10], 1925 (1970)
- 54) Treiber, E. E.: *Tappi*, 61 [4], 87 (1978)
- 55) Krishnagopalan, A. and Simard, G. L.: *Tappi*, 59 [12], 96 (1976)
- 56) Klingele, H. and Weigel, J.: *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 100 [10], 355 (1972)
- 57) 浜田忠平, 河野昌宏: 紙パ技協誌, 39 [5], 447 (1985)