

紙および印刷物の断面 作製法と印刷物の分析

内村 浩美

独立行政法人国立印刷局研究所
〒256 0816 神奈川県小田原市酒匂6 4 20

(2004年6月22日受理)

A Method for Preparing Paper and Printed Paper Cross-Sections using a Focused Ion Beam and Analysis of Printed Paper

Hiroimi UCHIMURA

Research Institute, National Printing Bureau
6 4 20 Sakawa, Odawara, Kanagawa 256 0816

(Received June 22, 2004)

A new technique for preparing cross-sections was developed on unembedded in supporting medium and structural elements unchanged with paper and printed paper. In this method, a focused ion beam (FIB) was irradiated to it. The FIB technique was applied as an improved method to various papers and printed papers. As a result, smooth cross-sections of paper and printed paper composed of materials with different hardness were successfully prepared and the micro-photograph without structural change or artifact was satisfactorily obtained. Further, clear image of the printed ink transferred to paper was observed for the first time by this method. However, penetration behavior of the ink vehicle into the substrate structure could not be directly observed through scanning electron microscope (SEM), because there is no generation of contrast between the printing vehicle and the printed paper. Hence, in order to obtain useful information on interaction between the substrate structure and the ink of the printed paper, a new technique was developed by combining FIB method with electron probe micro analyzer (EPMA) measurement after osmium labeling of the unsaturated carbon double bonds in the vehicle. A distribution of the vehicle transference and penetration into the paper could be observed using the new method.

1. はじめに

印刷出版物は日常生活に密着しており、情報伝達手段の1つとして欠くことのできないものとなっている。最近では、高精細(きれい)な印刷物への要求が高く、紙やインキ、印刷条件等の品質改善が求められている。印刷物の品質は、紙の表面形状や内部構造、添加薬品の分布状態、さらには吸液特性に関する種々の因子に影響される。このため、印刷物品質の評価や品質改善を行うには、印刷物表面からの分析ばかりでなく、印刷物の内部構造を詳細に解析することが要求される。更に、紙に転移したインキ中の顔料成分と浸透したビヒクル*を区別して解析することは、品質の良い印刷物を得るためには重要なことである。

このような内部構造を解析する際には断面観察を行う。汎用の断面作製法の中で、構造変化を防ぐ最も一般的な方法に樹脂包埋法¹⁻³⁾があるが、この方法を印刷物に用いると、印刷インキが包埋樹脂に溶け出してしまうため紙に転移したインキの情報を得ることはできない。そこで、我々は紙や印刷物の構造変化が生じないように断面を作製する方法として、集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)による断面作製法を提案した⁴⁻⁶⁾。この方法は、イオンビームを試料に直接照射して断面を作製する方法である。更に、FIBによる断面作製法を活用して、紙に転移したインキ顔料と浸透したインキビヒクルの分布状態を観察する手法を見出した。

本稿では、集束イオンビームによる紙や印刷物の断面作製法と、紙に転移・浸透したインキの解析事例について紹介する。

2. FIBによる断面作製技術

2.1 紙や印刷物の断面作製条件

集束イオンビーム装置(FIB)は半導体や金属加工などの分野で利用されているように、厚さ数 μm の局所加工を特徴とする装置である。このため、厚さ数十~百 μm 程度の紙や印刷物の断面を作製することは困難であると考えられていた。そこで、紙や印刷物の断面を切り出すために必要な条件の見出しを行った。

その結果、紙や印刷物の断面は粗加工と仕上げ加工の二段階の処理を行うことで作製できた。主な加工条件は以下のとおりである。なお、液体金属イオン源にはガリ

* 「印刷インキまたは塗料の成分で、顔料を分散させ、これに流展性を与え、印刷面に顔料を固着させる役目をする液成分。」(印刷事典より)

ウムを用いた。

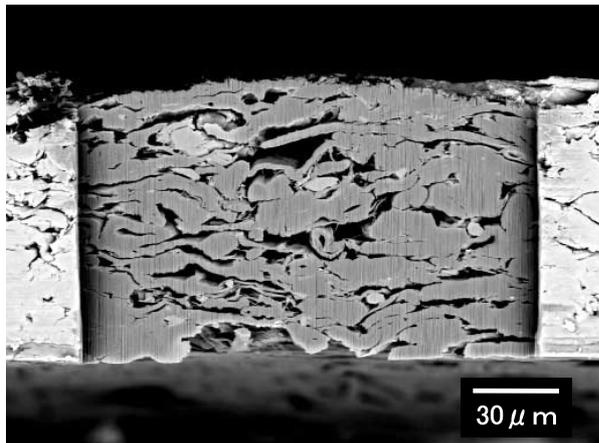
粗加工 加速電圧：30 kV
 ビーム制限アパーチャー直径：500 μm
 ビーム電流：約 12 nA

仕上げ加工 加速電圧：30 kV
 ビーム制限アパーチャー直径：200 μm
 ビーム電流：約 2 nA

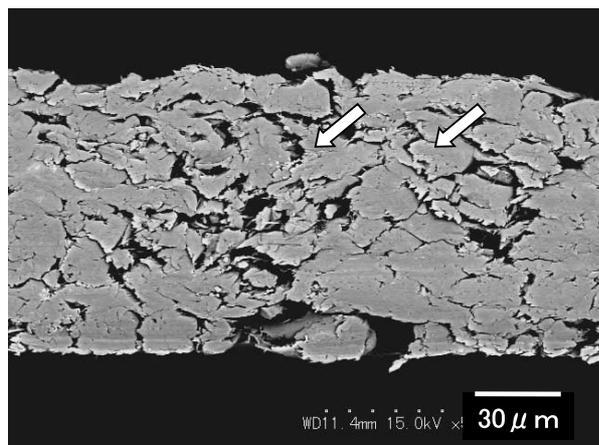
2.2 断面形状と加工原理

Fig. 1 (a) および (b) は FIB 法と切断法で作製した上質紙断面の反射電子像である。切断法で切り出された断面は、切り出したナイフの刃によって繊維が矢印方向に押しつぶされており、繊維部分と空隙部分の界面を観察することはできない。一方、FIB 法で作製した断面は、繊維断面部分はずぶれておらず、繊維部分と空隙部分を正確に観察することができた。

FIB による断面加工では、切断法で見られるような切



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Cross-section of woodfree paper prepared by a focused ion beam method viewed in a SEM. (b) Cross-section of woodfree paper prepared by a cutting method viewed in a SEM.

削刃による構造破壊は非常に小さいと考えられる。その理由として、照射されたイオンは試料内で試料原子を弾き飛ばしながらエネルギーを失うため、試料原子の損傷深さは、イオンの進入深さから推定して約 10 nm(30 keV Ga-FIB Si 試料) であると考えられている⁷⁾。また、イオンビームを連続照射することによる温度上昇が、紙や印刷物の構造に影響を及ぼすことが懸念されたが、集束したイオンビームを一定時間照射した時の試料温度を恒温材料で測定した結果、40 未満であったことから、紙や印刷物のように熱に弱い材料でも、断面の構造変化はほとんどないと考えられる。

さらに、イオンビームによる断面加工では、イオンと試料の原子間衝突を基本作用としているため、切削や研磨などの機械加工にみられるようなせん断、圧縮および引張り応力は発生しない⁷⁾。このため、硬さやもろさの異なる材料が混合されている複合材料や、空隙を持つ紙などの材料でも構造変化のない断面が作製できる。

FIB 法で作製した凹版印刷物断面の反射電子像を Fig. 2 に示す。この印刷物を構成している材料は、繊維、てん料、印刷顔料などの成分の異なる材料であるため、その材料の硬さやもろさは異なっているはずであるが、FIB 法による断面作製には問題なく、印刷物全体を一樣に切り出すことができた。そして、用紙に転移した凹版インキの盛り量は、図中のスケールから判断してこの印刷物の場合には 10 μm 程度であることが明らかになった。

2.3 断面切り出し位置の指定

紙やインキの改良・改善，更には新たな製品開発を行う際の印刷物品質の評価においては、印刷物の特定部位での比較評価が必要となる。例えば、インキの開発にお

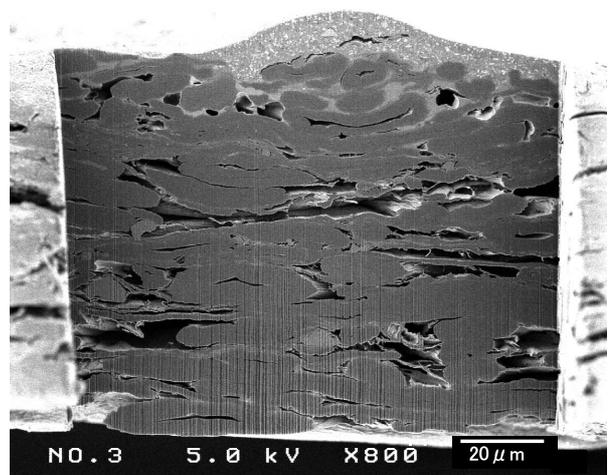
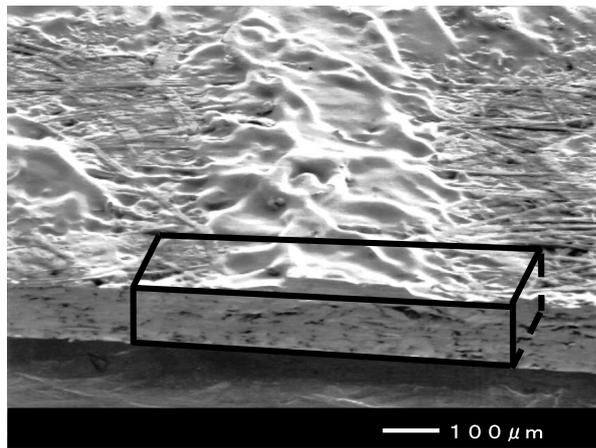


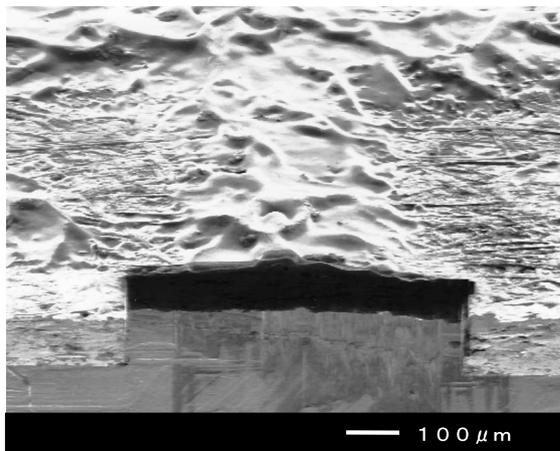
Fig. 2. A cross-sectional back-scattered electron image of the intaglio printed paper.

いて、A インキとB インキの比較を行う場合には、「同一画線」の「同一位置」で、両インキの「盛り」「広がり」「形状」等を比較し、インキ転移性を評価する必要がある。このため、断面観察による品質評価においては、断面切り出し位置の指定が必要となる。

FIB 法の利点として、指定した位置に断面を作製できるという特徴がある。例えば、Fig. 3 (a) は断面を切り出す前の印刷物を FIB 装置のモニターで観察した二次電子像である。断面として切り出したい位置をモニター上で確認しながら切り出しエリア(実線部分)を設定し、粗加工および仕上げ加工を行う。Fig. 3 (b) は断面を切り出した後の印刷物をモニターで観察した二次電子像である。Fig. 3 (b) から明らかなように、Fig. 3 (a) で指定した切り出しエリアの断面を位置精度よく切り出すことができた。この図の黒色部分が切り出された断面である。この断面を電子顕微鏡で観察すると、前述したよう



(a)



(b)

Fig. 3. (a) SIM photograph of printed paper before cutting by a focused ion beam. (b) SIM photograph of printed paper after cutting by a focused ion beam.

な紙や印刷物の内部構造を詳細に観察することができる。

このように FIB による断面作製法では、切り出し位置を指定することができる。従来の断面作製法では切り出す時に位置を指定することができないことから、目的とする位置の構造を観察・解析するためには、「断面切り出し位置の確認」「断面作製」「断面観察」という一連の作業を、目的の位置が得られるまで繰り返す必要があったが、FIB による断面作製法では FIB 装置のモニター上で簡単に(パソコン操作によるエリア設定)、しかも 1 回の作業で断面切り出し位置を指定できることから、従来行われていた作業や労力、そして作業時間も大幅に減少させることが可能となった。なお、断面切り出し位置の精度は、仕上げ加工時のビーム径に影響されるが数十 nm 程度である⁷⁾。

3. 印刷物の構造解析

FIB 法で作製した紙や印刷物の断面は構造変化がほとんどないことから、用紙品質や印刷物品質の評価などに活用できる。そこで、印刷物断面を用いて、紙に転移したインキの分布状態と紙層内部に浸透したビヒクルの分布状態を解析する新たな方法について検討した。その結果について紹介する。

FIB で作製した印刷物断面を電子顕微鏡で観察すると、紙に転移したインキ層を観察することはできるが、用紙内部に浸透したビヒクルの分布状態を直接観察することは困難である。これは、インキビヒクルと印刷用紙とのコントラスト差が小さいためである。そこで、この問題を解決するために、紙に転移したインキの中に存在する不飽和二重結合に、四酸化オスミウムを気相中で選択的に付加した後、FIB により印刷物の断面を作製し、この断面をエレクトロンプローブマイクロアナライザー(EPMA)によって分析する方法を提案した。四酸化オスミウムはインキビヒクル内に存在する炭素の不飽和二重結合(C=C)部に選択的に付加するため、ビヒクル部分が選択的にラベル化される^{8,9)}。この付加反応を利用して、用紙内部に浸透したビヒクルを解析する方法である。

凹版印刷物断面の反射電子像を Fig. 4 (a) に示す。この印刷物の凹版インキは用紙表面に転移(矢印 X)しているばかりでなく、用紙内部にまで入り込んでいるように観察された(矢印 Y)。これは、凹版印刷時の強印圧によってインキが紙層内部にまで押し込まれたものと推測される。しかしながら、この断面観察結果から断定することはできない。そこで、このことを確認するために、インキ中に含まれる顔料の分布状態を解析した。

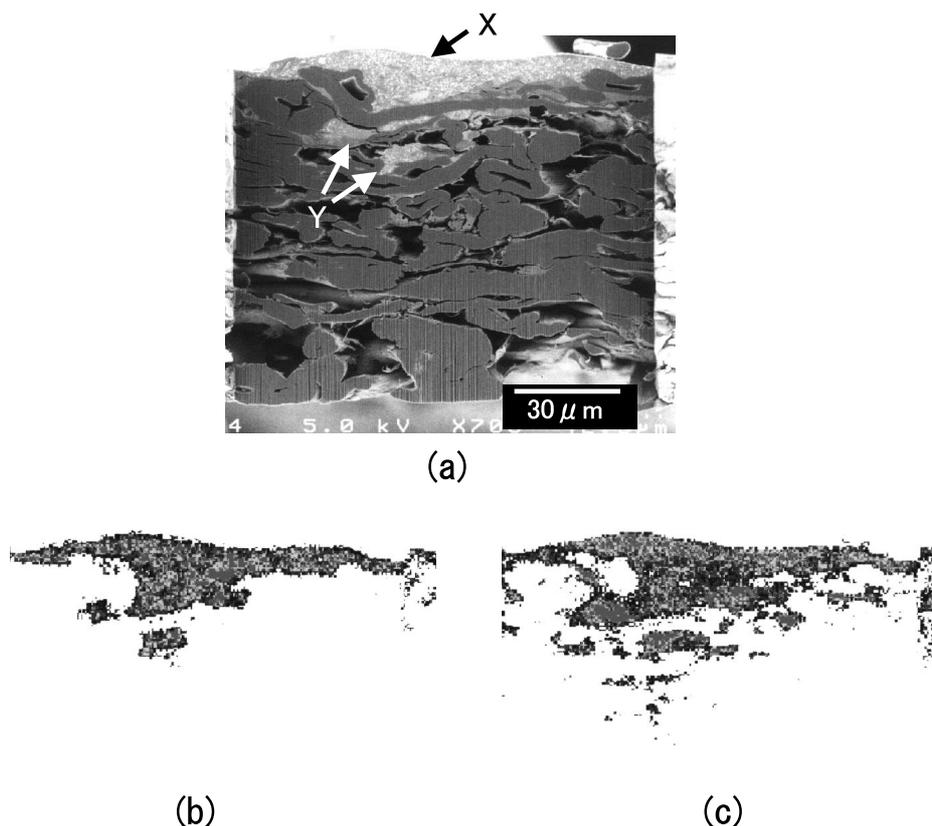


Fig. 4. A cross-section of the intaglio printed paper. (a) A back-scattered electron image. (b) The image of a barium element by EPMA analysis ($L\alpha$). (c) The image of an osmium element by EPMA analysis ($M\alpha$).

Fig. 4 (b) は Fig. 4 (a) と同じ位置を EPMA により分析した元素面分析像である。ここに示したバリウムは凹版インキに配合されている顔料成分である。反射電子像 (Fig. 4 (a)) と元素面分析像 (Fig. 4 (b)) を照らし合わせると、反射電子像のコントラスト差から得られたインキ分布状態と顔料成分の分布状態が一致していることから、凹版インキは用紙表面ばかりでなく、紙層内部にまで入り込んでいることが確認された。このことから、凹版インキは凹版印刷時の強印圧によって、紙層内部にまで入り込んだということが出来る。

一方、Fig. 4 (c) はオスmiumによってラベル化した凹版インキビヒクルの分布状態を示したものである。ビヒクルはインキ顔料とほぼ同じ位置に分布しているが、その分布面積は顔料の分布面積より広がった。ビヒクルと顔料の分布面積を画像処理装置により測定した結果、オスmiumの分布面積、すなわち凹版インキビヒクルの分布面積は、バリウムの分布面積に対して 1.4 倍広がった。このことから、粘度が高い凹版インキにおいても、インキが用紙表面および紙層内部にセットされた後に、インキビヒクルは紙層中に更に浸透していることが明らかになった。

以上のように、印刷物のインキビヒクル中の不飽和二重結合に四酸化オスmiumをラベル化した後、FIB を用いて用紙断面を作製し、その断面のオスmiumを分析する解析法を用いることによって、紙に転移および浸透したビヒクルの分布状態を解析することが可能となった。

Fig. 4 に示したような凹版インキの紙層内部へのくい込みや、インキビヒクルの紙層内への浸透によって、凹版インキのアンカー効果 (インキが紙から剥がれないようにする効果) が得られている。これが銀行券 (お札) などの貴重印刷物に採用されている凹版印刷物の堅牢性を高める要因の 1 つである。

4. ま と め

紙や印刷物の構造解析を行う際の断面作製法として、FIB を用いてこれらの断面を作製する方法について検討した結果、FIB 法では樹脂包埋などの前処理をせずに、紙や印刷物の断面を切り出すことができた。そして、FIB による断面作製法を用いることによって、これまで観察が困難であった紙へのインキ転移状態を断面方向から観察することが可能になった。更に、FIB 法と他の分析手法を組み合わせることによって、紙に浸透したビヒクル

の分布状態を解析することが可能になった。また、作業面においては、FIB法では切り出し位置を指定できることから、従来法よりも断面作製や観察・解析に要する労力や時間を大幅に短縮できるようになった。

このようにFIBによる断面作製法を活用することにより、新たな知見や様々なメリットが生まれてきた。今後多くの方々に、FIBによる断面作製法を用いた紙や印刷物の構造解析手法を活用していただくことにより、用紙品質や印刷物品質の改善、そして、新たな製品開発の一助となることを期待している。

(日本画像学会誌, 第42巻第2号¹⁰⁾, 日本印刷学会誌, 第39巻第1号¹¹⁾から図および説明文を一部引用)

文 献

- 1) 浜田忠平：紙パルプ技術タイムス 28, 17 (1985).
- 2) 栗本雅之, 渡辺富士子：富士ゼロックステクニカルレポート 11, 4 (1996).
- 3) H.P. Le: J. Imaging Science and Technology 42, 49 (1998).
- 4) 内村浩美, 木村 実：繊維学会誌 54, 360 (1998).
- 5) H. Uchimura, Y. Ozaki and M. Kimura: Proceedings of International Printing & Graphic Arts Conference (1998) p. 121.
- 6) 内村浩美, 尾崎 靖, 木村 実：繊維学会誌 57, 94 (2001).
- 7) 石谷 亨, 坪井秀樹：SCAN TECH '96 in HAKONE 予稿集 (1996) p. 27.
- 8) Y. Ozaki and A. Sawatari: Nord. Pulp Pap. Res. J. 12, 260 (1997).
- 9) 尾崎 靖, 佐渡 篤：繊維学会誌 54, 467 (1998).
- 10) 内村浩美：日本画像学会誌 42, 168 (2003).
- 11) 内村浩美, 尾崎 靖, 丸山誠二, 佐渡 篤：日本印刷学会誌 39, 48 (2002).