

## V-6 トナー内部材料分散観察の進化

(トナー開発における分析技術)

河野 信明

キヤノン株式会社 材料プロセス開発センター 室長

### 1. はじめに

電子写真用トナーは、バインダ樹脂中に着色剤、ワックス、荷電制御剤等を分散した構造を有し、各材料の分散状態はトナー性能に大きく影響する。たとえば、着色剤の分散状態は着色力に影響することが知られている。

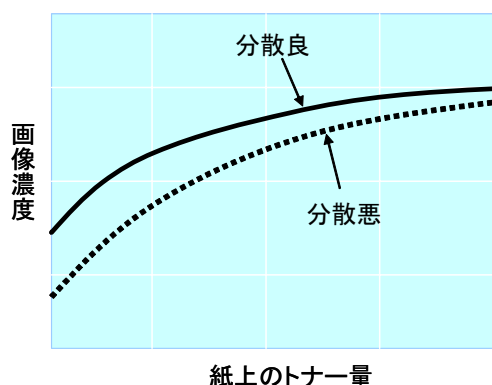


図1. 紙上トナー量と画像濃度の関係

このため、トナー中の各材料の分散状態を把握することは特に重要である。

トナー中の材料分散の観察方法は、一般的には、トナーを薄片化後、透過観察する方法が主流である。観察装置は透過型電子顕微鏡 (TEM) が用いられる場合が多いが、最近では分析電子顕微鏡 (AEM) として進化しており、高分解能観察に加えて、元素マッピング等の分析性能が向上してきている。

その他の手法としては、トナーを断面加工し、断面表面を直接観察する手法があげられる。観察は断面形状に大きく影響されるが、手法の選択により、断面表面近傍の材料の元素の違い、または物性の違いなどを検出する手段を選択することで、可視化可能になってきている。

さらに、材料分散を三次元で可視化する手法も、ト

モグラフィ法や連続断面画像から三次元像を構築する手法で、可能になってきている。

キヤノンでは、材料分散の観察はトナー開発において重要な技術の一つと捕らえており、技術開発を進めている。本報告では、様々な手法および装置を用いて、トナーの材料分散状態観察が、どの程度まで可能であるのかを記す。

### 2. 透過観察法の進化

トナー内部を透過観察する手法は、トナーをマイクロトーム等で 50nm 厚程度の超薄切片化し、それを透過型電子顕微鏡 (TEM) で透過観察する手法が主流である。この透過型電子顕微鏡は、最近では、透過像を得るだけでなく、エネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) や電子エネルギー損失分光装置 (EELS) などの分析機能を備えた、いわゆる分析電子顕微鏡 (AEM) としてトータル性能が向上してきている。特に最近では分析機能の改良が行われ、これまでは困難であった、有機材料の元素マッピングが可能になってきている。

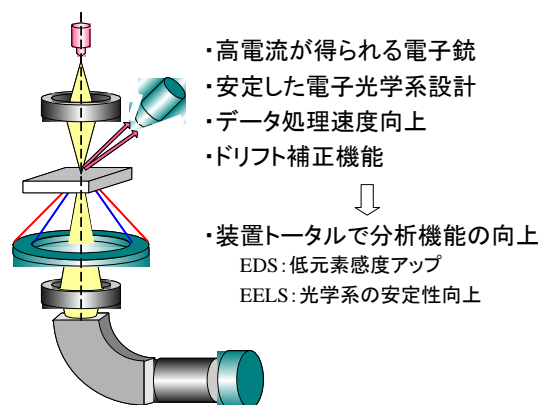


図2. 分析電子顕微鏡の特徴

2-1 エネルギー分散型 X 線分光装置の進化

入射電子によって内殻軌道電子がはじき出された際、エネルギー準位の高い外殻電子が、エネルギー準位の低い内殻軌道に遷移するときに、この準位差にあたる過剰なエネルギーが電磁波として放出される。この電磁波は元素特有のエネルギー分布と強度を持っており、この電磁波をエネルギー分光する手法が、エネルギー分散型 X 線分光法である。本手法は特に重元素に感度が高い分析手法であるが、最近では、検出器の改良等により軽元素側の感度も向上してきている。また、処理装置の高性能化、ドリフト補正機能の性能向上により長時間の積算が可能になっており、トータルの検出感度が向上している。トナーのアゾ顔料や帯電制御剤には窒素原子を含む材料があるが、軽元素である窒素は、従来装置では感度が低かったが、最近の装置では十分検出できるようになっている。

以下に、トナー中のシアン顔料（銅フタロシアニン）の EDS マッピング例を示す。顔料の銅(Cu)に加え、窒素(N)も十分に検出できていることがわかる。

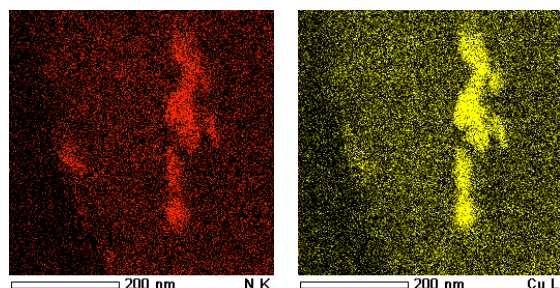


図.3 シアントナーのEDS マッピング例

2-2 電子エネルギー損失分光装置の進化

電子エネルギー損失分光法(EELS)は、加速された電子が、試料中の原子に衝突するとき、結晶中の電子や結晶格子と相互作用をしてそのエネルギーを一部を失いながら散乱される。この電子のエネルギーを分光することにより、元素の定性、あるいは元素マッピングする手法である。

内殻電子励起によって損失したエネルギーは、50 から 2000eV と、入射電子に比べると非常に小さいエネルギーであるため、わずかな外乱により分光のずれが生

じて測定不可能になる。このため、分光装置には多大な安定性が求められる。従来の分光装置は、温度や磁場などの外乱を避けるため、使用時には細心の注意を払う必要があったが、最近の装置は、光学的な安定性が増し、外乱にも強くなり、安定的に使用できるようになってきている。

以下に、シアン顔料（銅フタロシアニン）分散時に、シリカを分散剤として使用したトナーの元素マッピング例を示す。（Cu ので EDS で検出）シアン顔料の周囲に数 nm のシリカの粒子が存在している様子が、判断できる。

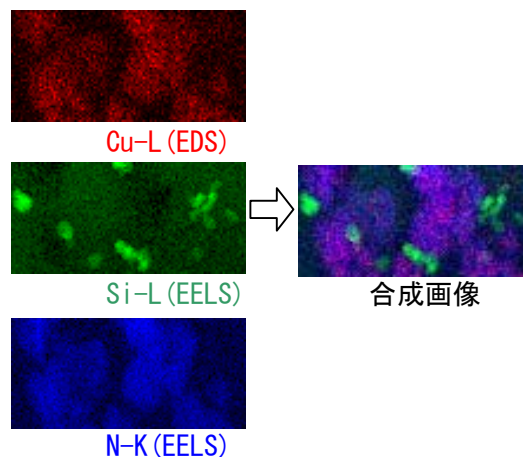
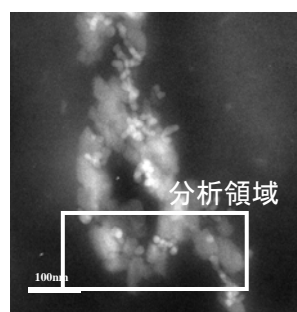


図.4 シアントナーの元素マッピング例

2-3 透過観察法の課題

透過観察法は空間分解能が高く、分析能力も非常に高い手法である。しかし、トナーを超薄切片化する際に物理的に応力がかかるため、変形や破損などの問題が付きまとう。また、超薄切片作製は非常に難しく、専門のオペレータが職人的に作製しているのが現状で

ある。このため、トナー開発者には非常に数居の高い観察手法であることも課題のひとつといえる。

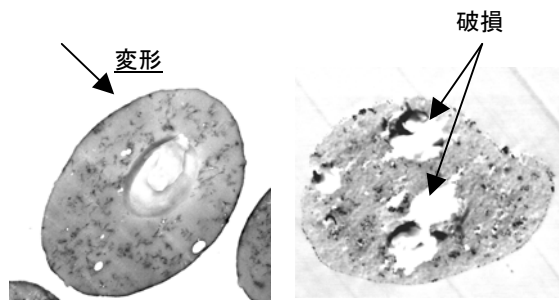


図.5 超薄切片の変形や破損例

### 3. 断面観察による材料分散観察の進化

透過観察法の課題に対して、トナー開発者でも簡易にトナー内部の材料分散を観察可能な手法を検討した。具体的には、簡易にトナー断面を作製し、それを走査型電子顕微鏡(SEM)の低加速の反射電子像で観察する事により、簡易に内部材料の可視化することを検討した。

#### 3-1 断面作製方法

トナーの断面作製には、FIB 法や研磨法、マイクローム法があるが、サンプルの変形やダメージが少なく操作が簡易なクロスセクションポリッシャ(CP)を採用した。クロスセクションポリッシャは、遮蔽版でサンプルの一部を覆った上部側より、数kVの非収束のアルゴンイオンビームをサンプルに照射し、断面を作製する装置である。以下にその装置の概要および、その加工例を示す。

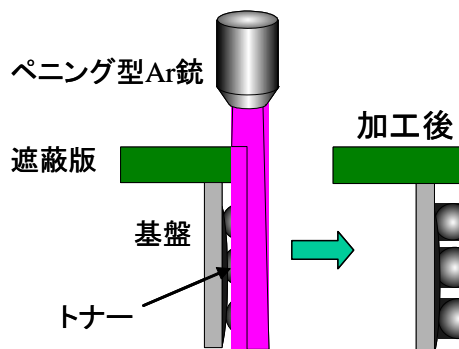


図.6 CPでの加工の概要

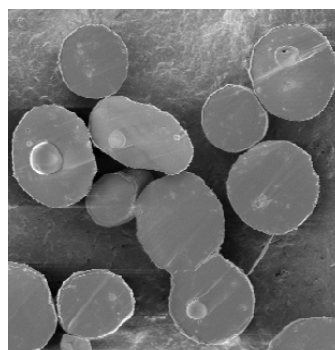


図.7 トナー CP加工断面

#### 3-2 反射電子観察

トナー断面を観察する手法としては、比較的的操作が簡単な走査型電子顕微鏡(SEM)を採用した。

一般的にSEMでは、加速された電子線は、サンプル内部で弾性散乱、非弾性散乱をしながら、後方に二次電子および反射電子を放出する。以下に入射電子により、後方に放出される電子の状態と、そのときのエネルギー分布を示す。

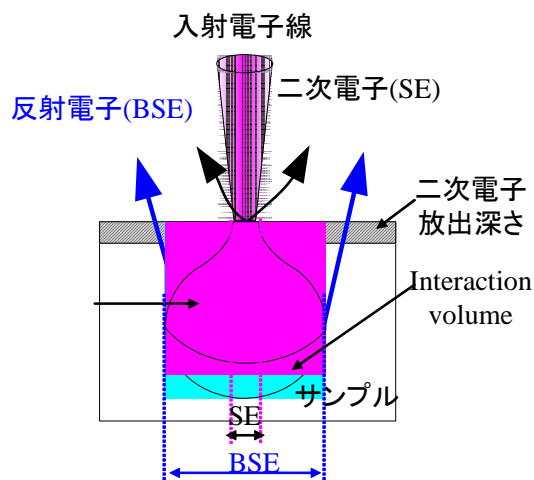


図.8 サンプル内部での入射電子の様子

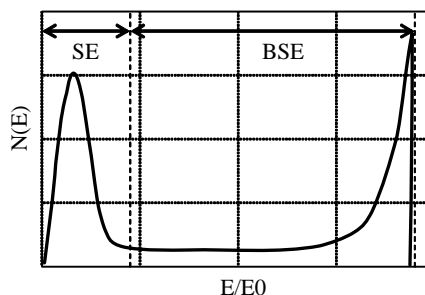


図.9 後方で検出される電子のエネルギー分布

二次電子は 50eV 程度でエネルギーが小さいため、サンプルの比較的浅い領域から出てくる。この領域では入射電子の広がりが少なく、二次電子の発生領域はほぼ電子ビーム径と同一であるため、空間分解能の高い画像が得られる。また、二次電子は表面形状により発生効率が異なるため、画像は形状情報を含んだコントラスト像となる。

一方、反射電子はエネルギーが高いため、内部の深い領域からも出てくる。内部領域では入射電子ビームが広がっているため、空間分解能は低下する。また、入射電子が後方に反射される割合は原子番号に比例するため、画像は組成コントラスト像となる。表 1 に二次電子と反射電子の特徴をまとめた。

表. 1 二次電子と反射電子の違い

検出電子	コントラスト	空間分解能	検出深さ
二次電子	形状	高い	浅い
反射電子	元素	低い	深い

トナー断面表面から分散材料を観察するには、表面形状情報を取得しないで、内部材料の元素の違い、あるいは物性の違いを可視化する必要がある。これによると、二次電子ではなく反射電子のみで検出できれば可能である。しかし、内部の分散物は数 nm 程度の大きさであるため、反射電子では空間分解能が十分ではない。

通常、電子ビームは加速電圧を下げると、電子の収束能力が小さくなるため、ビーム径が太くなっていく。一方サンプル内部では、加速電圧を下げると電子のエネルギーが小さくなるため、電子の広がりは小さくなる。図 10 に加速電圧を変えた場合の電子ビームの広がりの様子を、モンテカルロシミュレーションで計算した結果を示した。また、図 11 に加速電圧を変えた場合の電子ビームの広がり、と、サンプル内部での電子線の広がり関係をグラフに示した。

その結果、反射電子に関しては、1kV 程度までであれば、加速電圧を下げるにより、空間分解能が向上することがわかる。

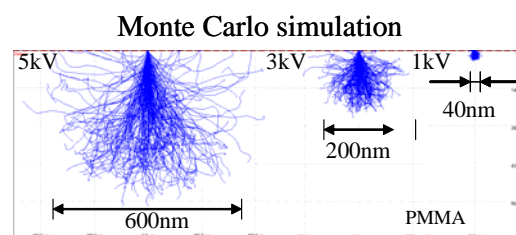


図. 10 入射電子のモンテカルロシミュレーション

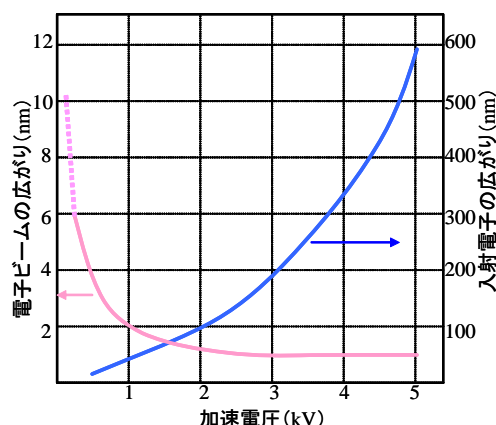


図. 11 電子ビームと入射電子の広がり

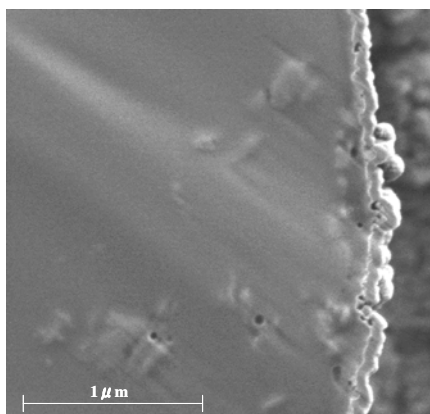
ただし、加速電圧を下げるにより、反射電子の検出感度が大きく減少することが予測されるが、最近の走査型電子顕微鏡は、サーマル型の FE 電子銃の搭載により、大電流の電子ビームが出せるようになっている。また、鏡筒内やサンプル直前で加速された電子ビームを減速することで、細い電子ビームのまま低加速する技術も搭載されている。さらに、低加速電圧領域でも動作する、インレンズ方式の反射電子検出器が搭載されている。これらの組合せにより、低加速領域でも、高感度な反射電子像が得られるようになってきている。

表. 2 各社の SEM の特徴

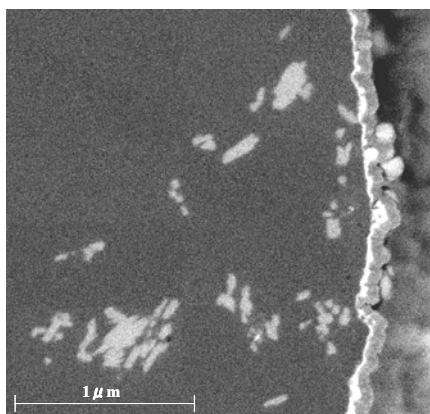
メーカー	電子銃	低加速技術	反射電子検出
A社	サーマルFE銃	リターディング	Super ExB
B社	サーマルFE銃	ジェミニ	EsB
C社	サーマルFE銃	Beam deceleration	TLD
D社	サーマルFE銃	Gentle beam	R Filter

次に最新の走査型電子顕微鏡を用いて、クロスセクションポリッシャで断面加工したシアントナーについて、二次電子像と低加速反射電子像での観察を行った。

二次電子像では、クロスセクションポリッシャ加工の凹凸などの表面の形状が見えており、内部分散物も若干見えているが明瞭ではない。しかし、反射電子像では、表面形状の情報はほとんど無くなっており、内部の顔料（銅フタロシアニン）が明瞭なコントラストで確認できているのがわかる。



二次電子像(SE):形状コントラスト



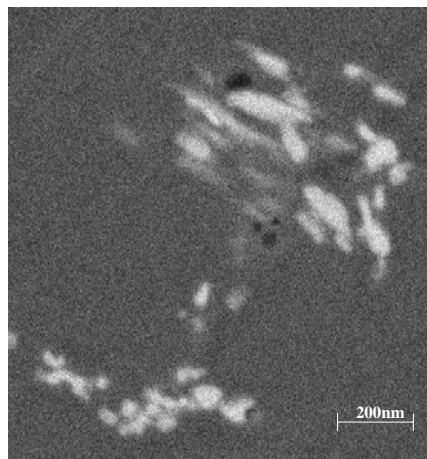
反射電子像(BSE):組成コントラスト

図. 12 二次電子と反射電子の見え方の違い

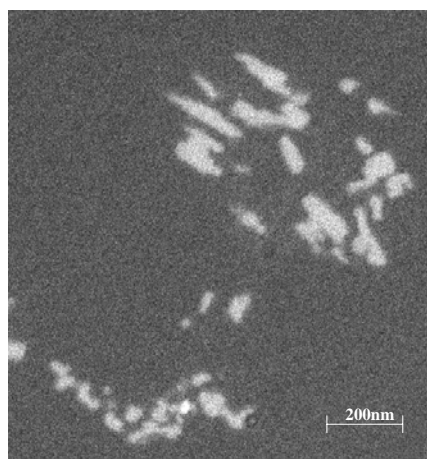
さらに最適な加速電圧を求めるため、加速電圧を変えた場合の観察を行った。図 13 に加速電圧を 2.0 kV と 0.8 kV で、シアントナーを観察した時の違いを示す。

その結果、加速電圧が 2.0 kV の場合は、顔料が明瞭に見えておらず、深い部分にある顔料がぼやけて見えているが、0.8 kV まで下げると、表面近傍の顔料のみが明瞭に見えるのが確認できる。ただし、500V まで下げると、検出深さが浅すぎて、銅フタロシアニンがほとんど見えなくなった。よって、我々の装置では 0.8 kV

程度の加速電圧が最適と考えられる。この結果は、内部での電子の広がりシミュレーションの結果からも、妥当であると考えられる。



加速電圧 : 2.0 kV



加速電圧 : 0.8 kV

図. 13 加速電圧を変えたときの見え方の違い

実際に、同一トナーをマイクロトームで超薄切片化後、透過型電子顕微鏡で観察した画像と、クロスセクションポリッシャで断面作製し、走査型電子顕微鏡で低加速の反射電子で観察した画像を比べた。その結果、ほぼ同様に観察できている。

以上より、クロスセクションポリッシャ加工—低加速反射電子観察法は、従来のマイクロトーム—TEM 法の欠点である、サンプル変形と取り扱いの難しさの問題点を改良した手法であるといえる。



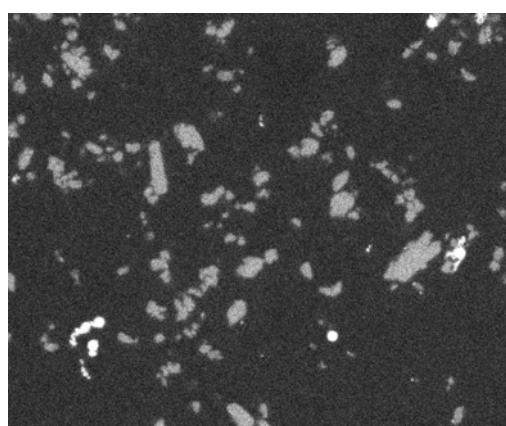
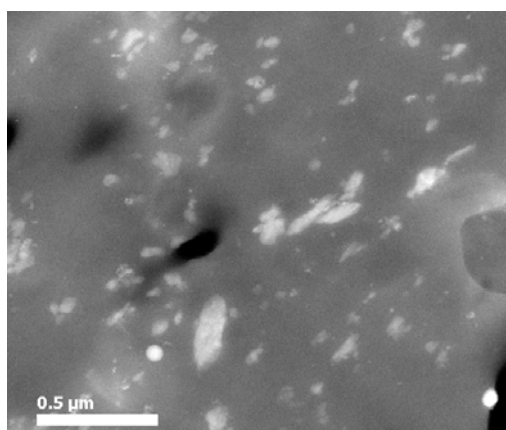


図. 14 TEM 像と低加速反射電子像の比較

#### 4. 三次元観察法の進化

一般的に三次元観察は手法としては二つに大別される。一方は、サンプルを回転させながら一定の角度間隔で観察し、得られた画像から三次元像を計算で構築するトモグラフィー法である。他方は、一定の間隔で断面像を撮影し、得られた連続断面画像から三次元像を構築する手法である。

トナー内部の分散物を三次元観察する方法も、これらの両方法が用いられてきた。たとえばトモグラフィー法では、TEM-トモグラフィー法、あるいはX線トモグラフィー法が用いられていた。しかし、TEM-トモグラフィー法では観察領域が非常に小さいため、トナーの極微小領域しか観察できないという課題があり、X線トモグラフィー法は、空間分解能が非常に低いため、内部の分散物自体の観察が不可能であった。

一方、連続断面から構築する方法としては、収束イオンビーム加工装置(FIB)に走査型電子顕微鏡を組み合わせた装置(FIB-SEM)を用いて、連続断面像から三次元像を構築する例がある。しかし、従来は電子顕微鏡で内部材料が明瞭に見えなかったため、分散物の三次元観察は難しかった。

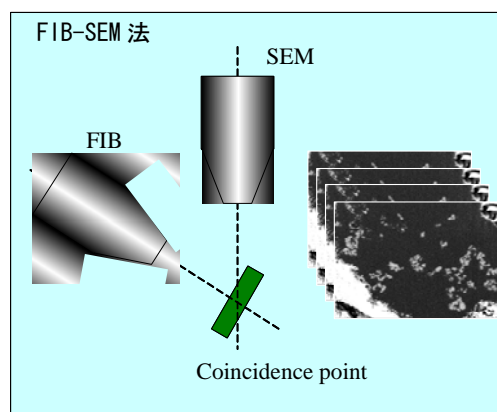
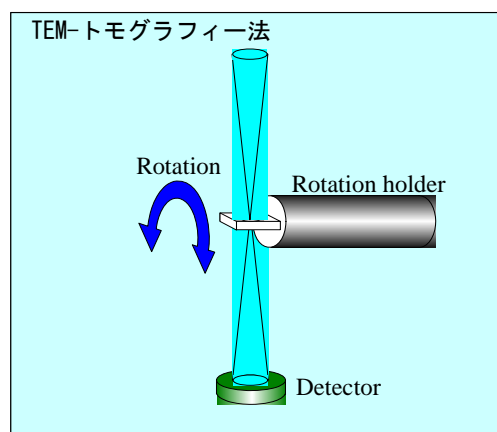


図. 15 代表的な三次元観察手法

これに対して、最近、低加速反射電子観察が可能なSEM鏡筒とFIBを組み合わせた装置が発売された。本装置を用いて、低加速反射電子で観察を行えば、内部の分散物が明瞭な画像が得られる。この条件でトナー全体について、断面加工と反射電子観察を連続的に繰り返し、連続的な内部分散物の反射電子像を取得し、それから三次元像を構築することで、内部分散物の三次元観察が可能である。

実際にトナーを連続断面加工しながら、画像取得し、三次元画像を得た事例を次に示す。

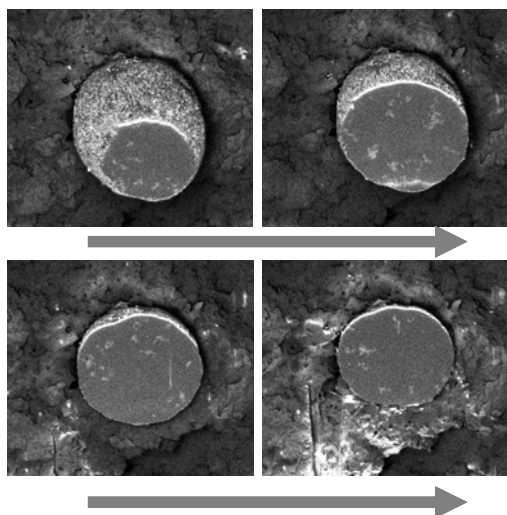


図. 16 連続断面加工—像観察の状態

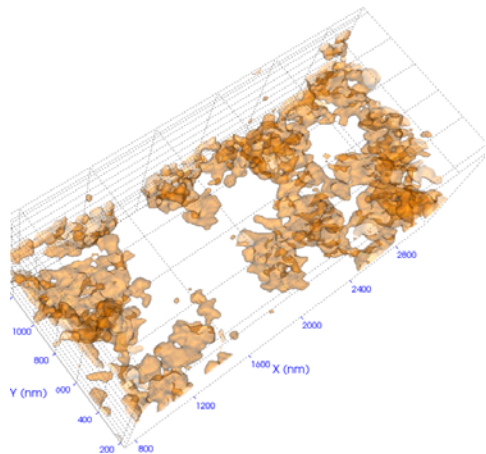


図. 17 トナー内部分散物の三次元像

ただ、断面加工については現実的な加工間隔が 10nm 程度であるため、顔料等の数 nm レベルの分散物を正確に観察するには、空間分解能的には不十分であり、今後のさらなる改良が望まれる。また、現時点では三次元画像として得られたのみであり、今後、この三次元データ、どのように数値化し、取り扱うのが課題である。

### 5. まとめ

これまで述べたように、トナーの内部材料分散の観察方法には様々な手法があり、それぞれに使用する形

態観察装置の進化によって、従来に比べより情報量の多い、高感度な観察が可能になってきている。特に低加速反射電子を使用した像観察方法は、専門家でも観察可能になり、分散物の観察がより身近なものになった。また、この手法を FIB-SEM に応用することで、従来は観察不可能であった内部材料の三次元観察が、可能になってきている。

キヤノンでは、これらの材料分散観察技術をトナー開発の現場で適用しながら開発を進めている。最近では imagePRESS C7000VP/C6000 用の V トナー (Vivid Color Toner) の開発時に、本観察技術を大いに活用した。観察例でわかるように、V トナーは、ワックス成分を微細に分散させることによってオイルレス定着を達成し、さらに顔料を微分散させることによってオフセット印刷に迫る高い色再現を達成したトナーであり、市場でも高い評価を頂いている。

今後も、更にトナーの材料分散を可視化する技術開発を推進し、より高性能なトナー開発に邁進していきたい。

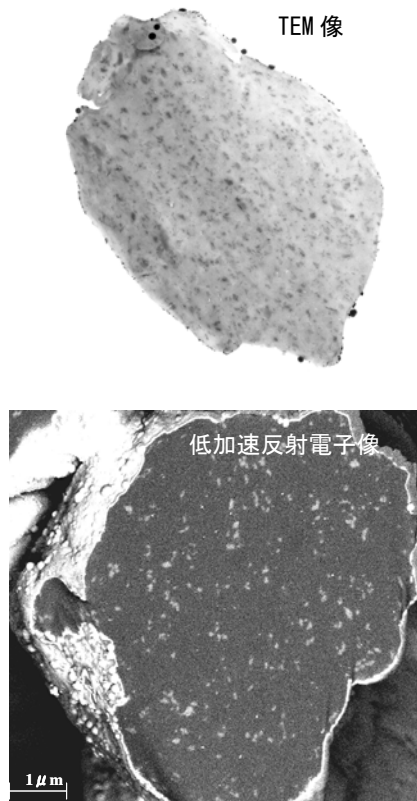


図. 18 V トナーの材料分散観察例

参考文献

- 1) 奥西：“EDS および EELS の現状”：顕微鏡, P107-111, Vol. 41, No. 2 (2006)
- 2) 立花、花田、海老澤、土谷：“SEM 反射電子像

におけるエネルギー選択の効果” 日本顕微鏡学会 第63回学術講演会, P115 (2007)

禁 無 断 転 載

2008年度「ビジネス機器関連技術調査報告書」“V-6”部

発行 2009年3月

社団法人 ビジネス機械・情報システム産業協会 (JBMIA)

技術委員会 技術調査小委員会

〒105-0003 東京都港区西新橋三丁目 25 番 33 号 NP 御成門ビル

電話 03-5472-1101(代表) / FAX 03-5472-2511