

超高压電子顕微鏡を用いたトナーの3D観察

Three-Dimensional Observation of Toner by Ultra-High Voltage Electron Microscope Tomography

村上 和歌子*

Wakako MURAKAMI

要　旨

様々な機能を発現させるために、電子写真用トナーには複数の材料が添加されている。トナー中では、これらの添加材料が、最も機能を発現できるような配置となるように設計・製造されるが、その分布状態は明らかでない。このため、出来上がったトナーの実際の形状や内部の分散状態を知ることは、設計どおりの製造を行う上で重要な情報となる。そこで、 $\phi 4\text{-}6 \mu\text{m}$ のトナーの内部構造を調べるために、超高压電子顕微鏡を用いたトモグラフィを行った。これにより、トナー中のWAX、着色剤と、トナー表面に位置する帶電制御剤の分散状態を3次元像として捉えることができた。

ABSTRACT

Toner contains multiple additives to perform various functions and is designed and manufactured by arranging these additives to ensure that they perform its functions well. Therefore, to manufacture toner according to its design, it is important to understand the actual shape of toner particles produced and their internal structures. To examine their internal structures, toner particles of $4\text{-}6 \mu\text{m}$ diameter were analyzed by ultra-high voltage electron microscope (UHVEM) tomography. Tomographic analysis provided a lot of information about the three-dimensional distribution of wax and pigments. Furthermore, this method showed the presence of a charge control agent inside of the surface of the toner particles.

* リコー未来技術研究所 分析技術研究室
Material Analysis Technology Research Department, Ricoh Institute of Future Technology

本稿は、日本画像学会に帰属の著作権の利用許諾を受け、日本画像学会誌、224号、Vol. 55, No. 6 (2016)に掲載した論文を基に作成した。

1. 背景と目的

電子写真方式の複写機はデジタル化、複合化が進み、フルカラーに関してはオフセット印刷並みの高画質化の要求が増大している。また、環境負荷低減の観点から、省エネルギー、高耐久の要求も増してきている。

電子写真用トナーには、これらの要求を満たすために高機能化（帯電安定性、高着色性、省エネ定着性、システムに合った形状など）が求められており、様々な機能発現のために、トナーには複数の材料が添加されている。これらの添加材料は、トナー中で最も機能を発現できるような配置となるように設計・製造される。特に、近年では重合法によりトナー粒子を形成する方法が開発され¹⁾、トナー中で材料の分散や配置をコントロールすることができるようになってきている。

そのため、出来上がったトナーの実際の形状や内部の分散状態を知ることは、設計どおりの製造を行う上で重要な情報となる。

トナーのサイズは数μmであり、その中に含まれる添加剤はサブミクロンサイズであるため、内部添加剤の分散状態を観察するためには、電子顕微鏡を用いる必要がある。これまで、トナーの形状や内部分散状態は、走査型電子顕微鏡（SEM）による表面観察や、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた断面観察^{2,3)}（Fig. 1）といった観察が主に用いられているが、表面または、ある1断面の2次元観察であるため、トナー1粒子の全体像はこれらの組み合わせから想定するしかなかった。

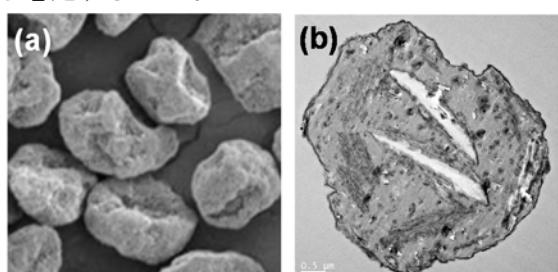


Fig. 1 Image of the toner with electron microscope.
(a) Surface SEM image of the toner.
(b) Cross section TEM image of the toner.

しかし、高機能化したトナーの形状や内部分散状態は、よりサイズが小さく、複雑になっており、正確に状態を把握するためには高精度な3次元解析が必要となっている。電子線トモグラフィ法⁴⁾は、ナノスケールの空間分解能で内部の複雑な立体的情報を解析する手段として有効である。これまで、超高压電子顕微鏡を用いたトモグラフィによるトナー中のWAX観察⁵⁾や、STEM (Scanning TEM) を用いたトモグラフィによるトナー中のWAX、顔料の3D観察⁶⁾が行われてきており、トナーの3D観察に対して電子線トモグラフィの有効性が示されている。

そこで、本報では、大阪大学超高压電子顕微鏡センター所有の超高压電子顕微鏡H-3000を用いた電子線トモグラフィにより、トナーの添加材料の中でも、特に、トナー1粒子の中での配置が特性に大きく影響すると考えられるWAX、顔料、帯電制御剤に関して、3D観察することを目的とする。

2. 透過型電子顕微鏡による3D観察について

TEMによる断面観察は、材料内部の分散状態観察に有効であるが、試料を透過した電子で形成される2次元の透過像を観察するため、試料の厚み方向の情報を得ることは困難だった。そこで、この欠点を補うためにCT法（Computed Tomography）の原理を応用した電子線トモグラフィ法（TEM-CT法、TEM-Tomography法）が最近一般化し、高分子材料や生物試料などでの応用が広まりつつある。電子線トモグラフィ法は、±60~70°の傾斜範囲で1~2°ステップにて試料の傾斜像を連続的に撮影し、得られた像を角度ごとの質量密度分布像に変換し、各質量密度分布像のスペクトルをフーリエ空間に重ね合わせた後、ラドン変換することにより、3次元像として再構築する方法である。Fig. 2に概略図を示す。

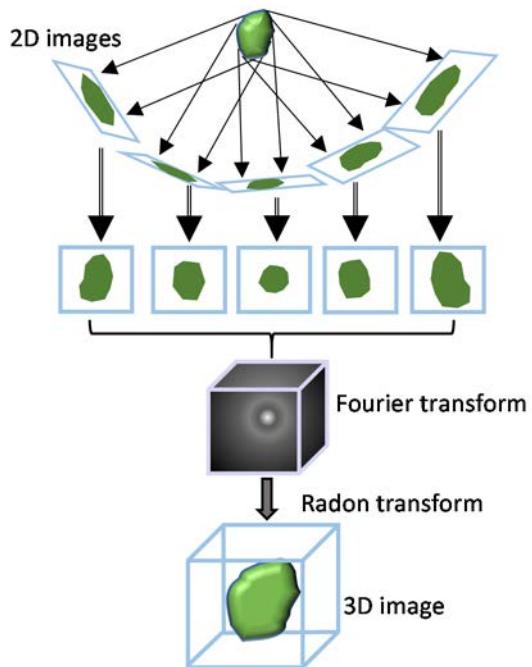


Fig. 2 Outline diagram of electron tomography.

電子線トモグラフィによる3D観察は、透過像取得という性質上、傾斜角度が大きくなるにつれて電子線が透過するサンプルの厚みが大きくなってしまう (Fig. 3)。そのため、通常の加速電圧を有するTEMでは、得られる厚さ方向の情報が限られてしまう。Fig. 4に、切片厚110 nm～250 nmのトナー薄片について、加速電圧200 keVのTEMを用いて電子線トモグラフィを行った際の3D像を示す。これより、200 keVのTEMでトナー中の顔料成分の3D分布を明瞭に観察できる切片厚は200 nmまでであることがわかる。

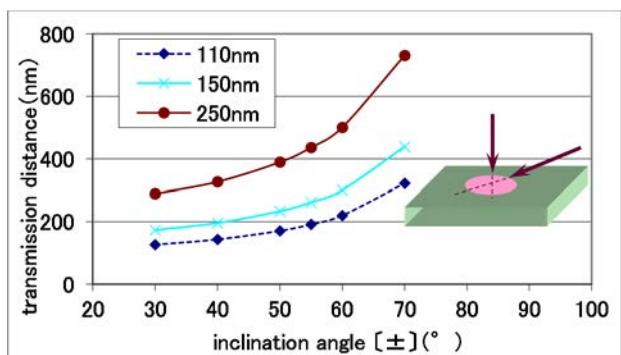


Fig. 3 Relation between the sample thickness and the transmission distance of electron beam.

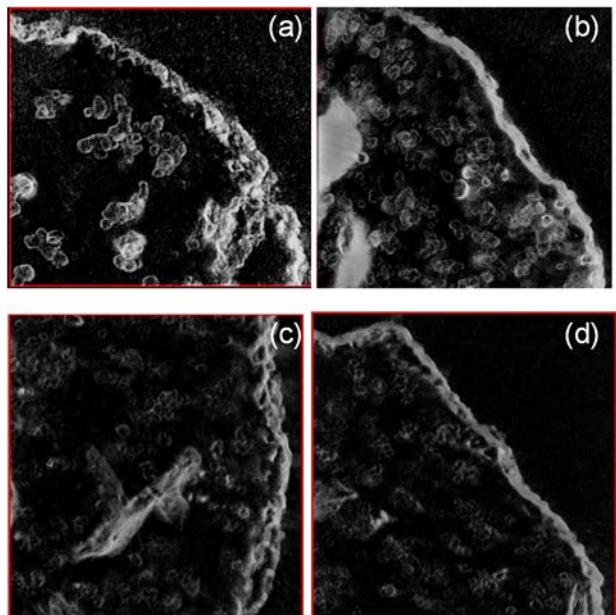


Fig. 4 XY section image made from 3D image of sliced toner. Slice thickness is (a) 110 nm, (b) 150-160 nm, (c) 180-200 nm, (d) 250 nm.

3. 超高圧電子顕微鏡の利用

トナーのサイズは5～6 μm であるため、1粒子の3D観察を行うためには、透過能を上げて厚み方向のボリュームを稼ぐ必要がある。そこで、より透過能の高い超高圧電子顕微鏡を用いることとした。

超高圧電子顕微鏡（以下、「超高圧電顕」という）とは、一般的に加速電圧1 MeVを超えるTEMを指す。

超高圧電顕の最大の特徴の1つに高い透過能が挙げられる。加速電圧2 MeV以上のTEMにおいては、生物材料では約10 μm の透過能を示す。トモグラフィ撮影にはサンプルを最大で $\pm 60^\circ$ 傾斜させるため、 $d / \cos 60^\circ < 10 \mu\text{m}$ より、厚さ約 $d = 5 \mu\text{m}$ 程度のサンプルに対し電子線トモグラフィが可能となっている。

本報では、大阪大学所有の超高圧電顕（H-3000；日立製作所）を用いた。Fig. 5に装置の概観を示す。本装置は、世界最高加速電圧3 MeVを有することを特徴としているが、本実験は2 MeVで行った。

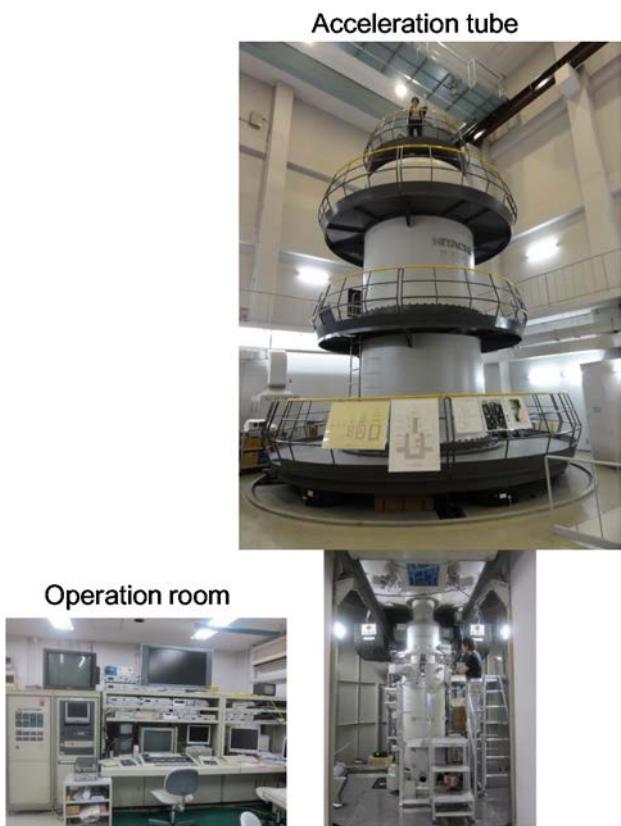


Fig. 5 Ultra high voltage electron microscope (H-3000; Osaka University).

4. 超高圧電顕を用いた3D観察のためのトナー試料形態

超高圧電顕を用いてトナー1粒子の3D観察を行うために、試料形態の検討を行った。

4-1 粒子状トナーの3D観察

トナー粒子を加工せずそのまま超高圧電顕で観察可能か否かを確認した。

4-1-1 試料作製方法と観察方法

Cuグリッドメッシュ表面にホルムバール膜を貼り、裏面に3D像再構築のためのマーカーとして $\phi 20\text{ nm}$ 金コロイド粒子を散布したものを作製し、トナー1粒子をホルムバール膜上に設置し、超高圧電顕で観察を行った。また、処理を加えないトナーでは、電子線照射と同時に収縮してしまうことから、ホル

ムバール膜上にトナーを設置した後、グリッドごとOsコートによる導電処理を行った。上記の試料処理を行った後、超高圧電顕を用いてトモグラフィを行った。加速電圧2 MeV、傾斜角度 $\pm 60^\circ$ 、 2° ステップで撮影を行い、得られた投影像をIMOD (Colorado Univ.作成プログラム)⁷⁾を用いて傾斜軸のアライメント、像再構築を行い断層像に変換した。

4-1-2 粒子状トナーの3D観察結果

$\phi 3\text{ }\mu\text{m}$ と $\phi 5\text{ }\mu\text{m}$ の粒径の異なる2つのトナー粒子のTEM観察像をFig. 6 (a)に、計算により得られたトナー内部の断層像をFig. 6 (b)に示す。

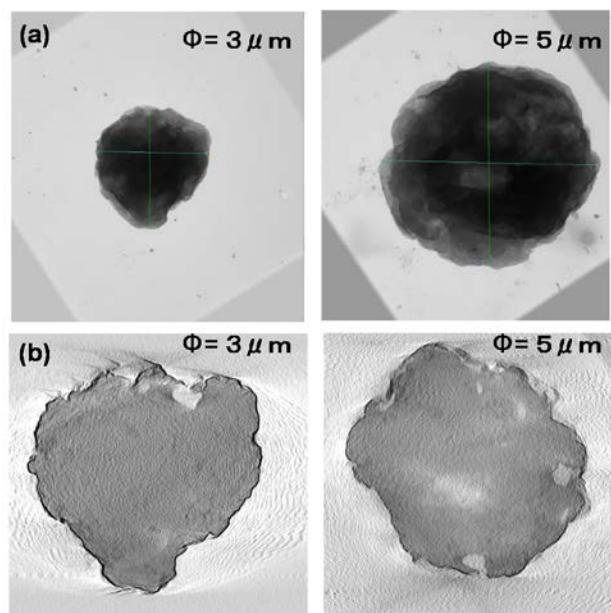


Fig. 6 TEM image of one toner particle. (a) Image of the toner that was placed on a formvar film and then applied with Os coating, (b) Cross-sectional image of the 3D image obtained by electron tomography.

この結果、どちらのトナーも端部に顔料粒子がわずかに確認できるものの、それ以外の大部分で内部の分布を確認する像は得られなかった。

超高圧電顕では、 $4\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ 厚の生物サンプルを観察している実績があることから、 $\phi 3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ のトナー内部を観察するのに十分な透過能であると予測していたが、実際には透過像を得ることができなかつた。この理由としては、トナー表面の材料の影

響や、トナー粒子界面での位相コントラストが強すぎることが考えられる。

以上より、超高压電顕 ($HV = 2 \text{ MeV}$) にて、トナー1粒子をそのまま撮影し3D像を得ることは困難であることがわかった。

4-2 分割したトナー切片の3D観察

次に、トナーを分割することで観察可能となるのか、また可能な場合、最大の切片厚はどのくらいかを調べた。

4-2-1 切片試料作製方法

トナーには5-3に記載の試料処理を行ったものを用い、エポキシ樹脂に包埋し、ウルトラミクロトームを用いて切片化したものを、ホルムバール貼付Cuグリッドメッシュの裏面に $\phi 20 \text{ nm}$ の金コロイドを散布したグリッド上に設置した。その後、トナー切片の上側に、切片を挟み込むようにホルムバール膜を作製し、その上にカーボンコートを行い、最後にカーボンコート上に $\phi 20 \text{ nm}$ の金コロイドを散布して観察試料とした (Fig. 7)。

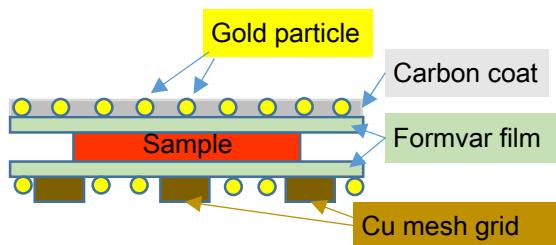


Fig. 7 Sample form of sliced toner.

4-2-2 3D観察可能なトナー切片の厚さ

1, 2, 3 μm の厚さの切片試料を作製し、超高压電顕を用いてトモグラフィを行った結果、Fig. 8に示すように1, 2 μm 厚の切片では、内部の顔料分布が明瞭に観察できることがわかった。しかし、3 μm 厚の切片では、撮影中に破れてしまうことがわかった。これは、電子線照射時の帶電によって生じるジューク熱によってサンプルが溶けてしまったためと考えられる。

以上より、超高压電顕 ($HV = 2 \text{ MeV}$) にて観察可能なトナーの切片厚は2 μm までということがわかった。また、超薄切片では歪みや破れなどのアーティファクトが生じてしまうが、2 μm 厚の切片ではそれらが発生しないことが確認された。

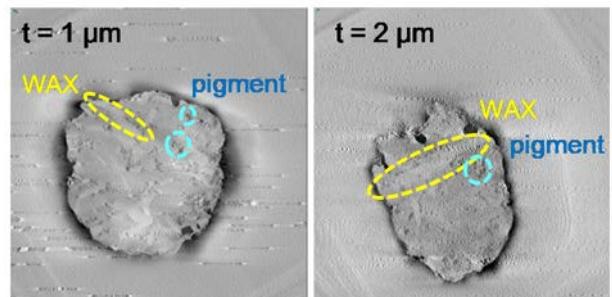


Fig. 8 Cross-sectional image obtained from the three-dimensional image of toner. (Each sample thickness is 1 μm and 2 μm .)

5. トナー中の材料識別のための試料処理

トナー内部の材料識別観察を行うために、様々な電子染色処理を試みた。

5-1 電子染色法を用いたトナー観察について

トナー中に含まれる添加剤の多くは有機物で構成されていることから、各々の添加剤を識別するため電子染色法が用いられてきた。電子染色法は、 RuO_4 や OsO_4 といった重金属酸化物を高分子中の CH_2-CH_2 結合や $\text{CH}=\text{CH}$ 結合に結合させる、または、有機物同士の境界や結晶性高分子のラメラ晶などに導入させる方法で、トナー中の複数の添加剤の識別観察には有効な手段となっている。

また、トナーは電子線や、帯電による熱ダメージによって変形、破損する場合があり、このようなダメージの軽減にも電子染色法は有効である。

5-2 OsO_4 , RuO_4 染色の比較

はじめに、トナーの断面観察でよく用いられる OsO_4 , RuO_4 を用いてトナー1粒子中の材料識別が可能か否かを検討した。

5-2-1 トナー粒子の染色手順

0.4%OsO₄水溶液（または0.4%RuO₄水溶液）を入れて密閉した容器の気相中に、トナー粒子を暴露し4°Cの環境下で9日間保管するという方法でブロック染色を行った。その後、エポキシ樹脂に包埋し、ウルトラミクロトームを用いて100 nm厚に切片化し、加速電圧200 keVのTEMで観察した。

5-2-2 各染色条件でのトナー断面像の違い

Fig. 9に各々の染色処理を行ったトナーの断面TEM像を示す。この結果、OsO₄染色では、トナー内部の顔料、WAXと、表面付近の帯電制御剤が識別可能となっていることがわかる。一方、RuO₄染色ではトナー表面が強く染色されすぎており、内部の顔料、WAXがOsO₄染色よりも不明瞭であるだけでなく、表面付近の材料識別が困難であった。一般的にRuO₄はOsO₄よりも酸化力が強いことから、暴露されたトナー表面の材料に早い段階で多量に結合し暴露面を変質させるため、その部分が保護層となり、それ以上RuO₄が入り込めない状態になっていると考えられる。対してOsO₄は、酸化力が弱くゆっくり浸透していくため、時間をかけてすることでトナー内部まで染色されると推測される。

以上より、トナー1粒子中の顔料、WAX、帯電制御剤の識別観察には長時間OsO₄染色が有効であることがわかった。

そこで、本報では、トナーの3D観察にこのOsO₄ブロック染色法を用いることとした。

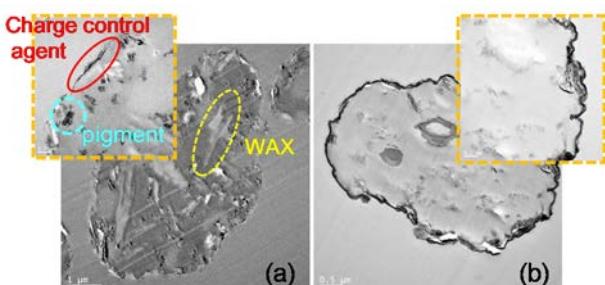


Fig. 9 Cross sectional TEM image of the toner stained with (a) OsO₄, (b) RuO₄.

5-3 OsO₄ブロック染色条件の検討

次に、トナー中の顔料、WAX、帯電制御剤を識別して3D観察するのに必要な染色条件の検討を行った。

5-2に記載の方法でOsO₄ブロック染色を行ったトナーを作製し、エポキシ樹脂に包埋した後、ウルトラミクロトームを用いて2 μm厚の切片とし、4-2に記載の試料形態と同様の観察試料を作製した。

OsO₄染色を9日間または90日間行ったトナーを用いて超高压電顕によるトモグラフィを行った結果をFig. 10に示す。これより9日間染色を行ったトナーでは顔料、帯電制御剤が識別できるが、WAXの識別が困難であるのに対し、90日間染色を行ったトナーでは、WAXの識別も可能となっていることがわかる。このことから、OsO₄染色は時間をかけるほど、よりトナーの内部まで染色されてコントラストが付き、識別効果が上がることが確認された。ただし、本報では9日間と90日間以外の染色時間は試していないため、WAX識別が可能な最短の染色時間は90日間よりも短いと推測されるが、詳細な条件検討は行っていない。

以上より、2 μm厚のトナーカット中の顔料、WAX、帯電制御剤を3D観察するために、長時間（90日間）OsO₄ブロック染色を用いることとした。

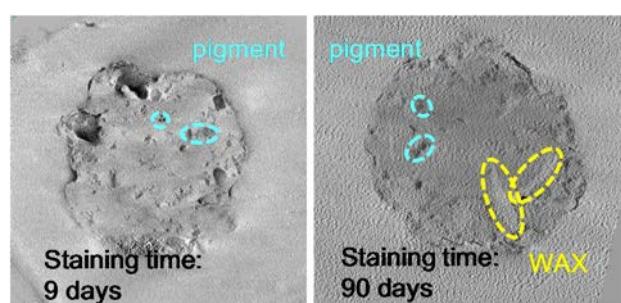


Fig. 10 Cross-sectional image obtained from the 3D image of toner subjected to different lengths of exposure time.

6. 超高圧電顕を用いたトナー1粒子の3D観察

4-2の結果より、超高圧電顕 (HV = 2 MeV) では、最大で2 μm厚までのトナーカット片にて3D観察が可能であることから、トナー1粒子を2 μm厚ごとに4分割し、各々の切片で3D像構築を行ったのち、3D像データをつなぐことにより、1粒子の3D像を得ることを試みた (Fig. 11)。

5-2に記載の方法にて90日間OsO₄染色を行ったトナーをエポキシ樹脂に包埋し、ウルトラミクロトームを用いて2 μmごとの連続切片を4枚作製し、4-2に記載の試料形態と同様の観察試料を作製した。4枚の切片に対しそれぞれ超高圧電顕を用いてトモグラフィを行い、IMODで像の再構築および断層像を形成した後、3D像編集ソフトEtomo (IMOD)⁷⁾を使って4切片の断層像を結合し、トナー1粒子の3Dデータとした。その後、3dmod (IMOD)⁷⁾を使って輪郭抽出を行い、トナー外殻、顔料、WAX、帯電制御剤の3D像を得た。

4枚の連続切片の3D像を結合したデータから得たXZ断面像をFig. 12に、トナー外殻の輪郭抽出を行った3D像をFig. 13に示す。また、1粒子の3Dデータを1/4切り取ったデータを用いてトナー外殻および顔料、WAX、帯電制御剤の輪郭抽出を行った3D像をFig. 14に示す。顔料に関しては、位置と粒径情報のみを抽出し球体として記している。この結果、トナー中にて、顔料は均一に内部分散し、WAXは内部で平板状に存在し、帯電制御剤はトナー表面を部分的に覆うように存在している様子を捉えることができた。

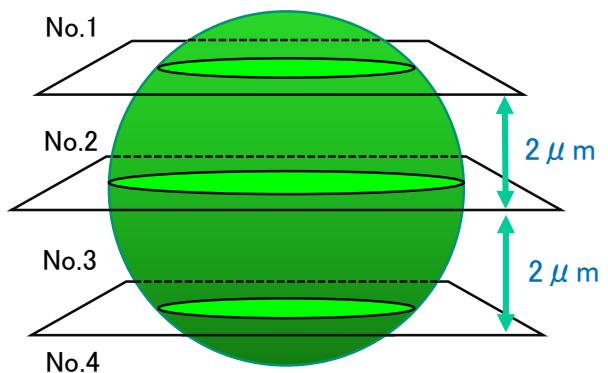


Fig. 11 Schematic diagram of toner cut into a series of serial sections.

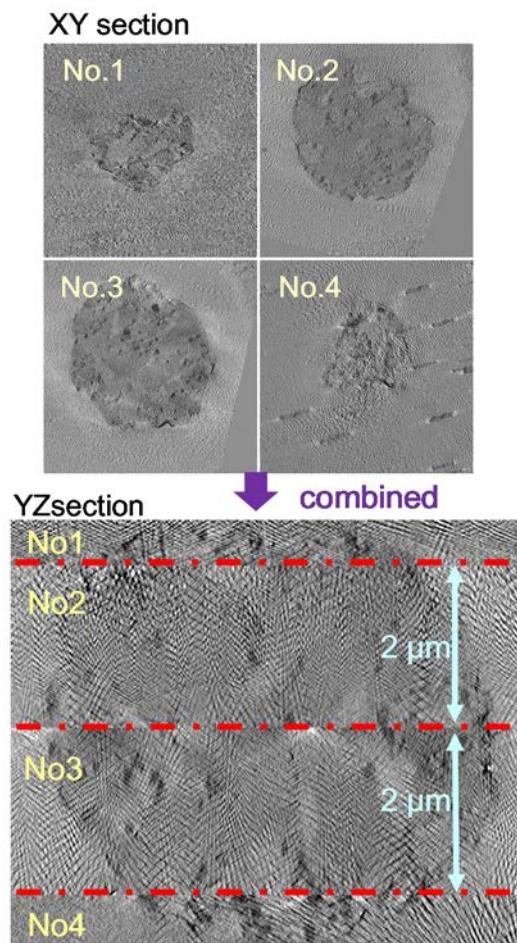


Fig. 12 Cross-sectional image obtained from the 3D image which combined with 3D data of toner cut into 4 series of sections.

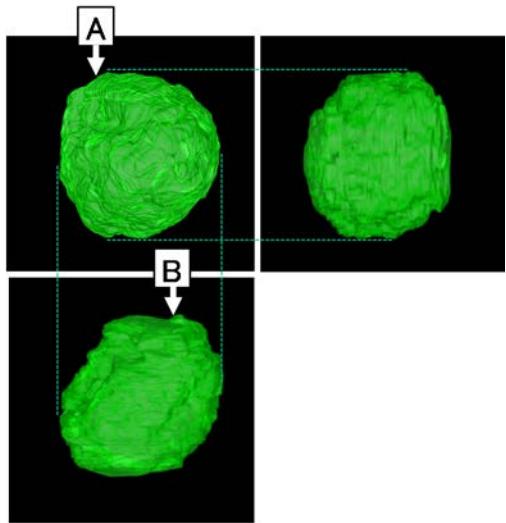
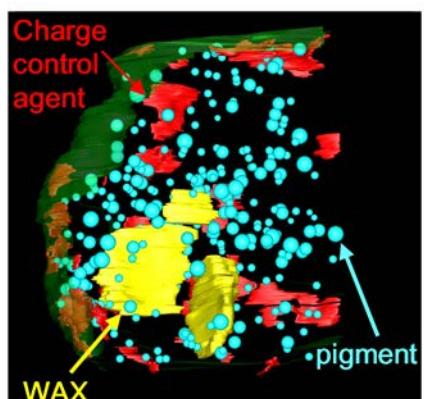
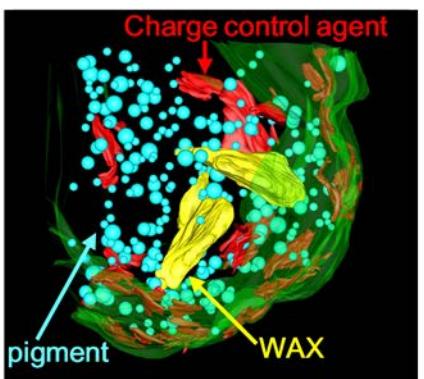


Fig. 13 3D image of toner particle.



View from A



View from B

Fig. 14 3D image of pigments, WAX and charge control agents in one toner particle.

7. 結論

超高圧電顕を用いた電子線トモグラフィにより、以下の2つの手法を用いることで、トナー1粒子中の顔料、WAX、帶電制御剤の3次元的な配置を初めて明らかにすることができた。

①像取得方法としては、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚の連続切片にしたトナーの3Dデータを結合することにより、トナー1粒子の3D像を得ることができた。

②試料処理方法としては、長時間のOsO₄によるブロック染色を行うことにより、トナー内部が均一に染色され、トナー中の複数の材料が識別できた。

本手法は、トナーに限らず、様々な有機材料に対しても、数 μm レベルの3次元観察を行うのに有効な手段となりうると考えられる。

謝辞

本研究の一部は大阪大学超高压電子顕微鏡センターにおける「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 微細構造解析プラットフォーム（大阪大学ナノテクノロジー設備併用拠点）」の支援を受けて実施されました。

参考文献

- 1) 佐々木文浩ほか: 新規重合トナーの開発, 日本画像学会誌, Vol. 43, No. 1, pp. 54-59 (2004).
- 2) S. Kiatkamjornwong, P. Pomsanam: Synthesis and characterization of Styrenic-based polymerized toner and its composite form electrophotographic printing, *J. Applied Polymer Science*, Vol. 89, pp. 238-248 (2003).
- 3) Y. Itoh, H. Kishida: Specimen Preparation and Microscopy of toner Sections, *J. Electron Microscopy*, Vol. 43, pp. 42-44 (1994).
- 4) R. J. Spontak, M. C. Williams: Three-dimensional study of cylindrical morphology in a styrene-butadiene-styrene block copolymer, *Polymer*, Vol. 29, pp. 387-395 (1988).

- 5) 中川靖子, 廣島進: トナー構成材料の三次元分散状態観察, Vol. 48, No. 6, pp. 470-476 (2009).
- 6) M. Yang et al.: Meso-scale transmission electron microscope tomography applied for wax distribution in toner particles, *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 19, S5, pp. 58-61 (2013).
- 7) The Boulder Laboratory for 3-Dimensional Electron Microscopy od Cells and Regents of the University of Colorado, “The IMOD Home Page”, <http://bio3d.colorado.edu/imod/> (accessed 2016-05-28).