

---

# 走査型プローブ顕微鏡による物性解析：表面電位顕微鏡によるトナー微細構造のイメージング技術

## SPM Analysis for Material Properties : Application of Surface Potential Microscopy for Microstructure Imaging of Toner Particles

乙村 哲史\*

Satoshi OTOMURA

---

### 要 旨

トナー粒子の内部微細構造を見るため、走査型プローブ顕微鏡（SPM）を表面電位顕微鏡として用いた。まずトナーをエポキシ樹脂に包埋した。次いで、ダイヤモンドナイフのマイクロームでこのブロックより厚さ約200nmの切片を切り出し、金属プレートに貼着した。切片断面を静電的に正または負に帯電してその表面電位を表面電位顕微鏡で観察し、帯電イメージを得た。表面電位像は、暗い（または明るい）バックグラウンドに明るい（または暗い）領域が存在するものであった（明・暗は電位の高・低）。この方法により、従来の顕微鏡的観察手段では困難であったトナー内部の微細な電気物性分布のイメージングが達成できた。

本稿では、まず、走査型プローブ顕微鏡とそれによる物性イメージングについて概説し、ついで、上記の研究について報告する。

### ABSTRACT

Scanning probe microscopy (SPM) was used in its surface potential microscopic mode to investigate the microstructure of toner particles. Toner particles were embedded in epoxy resin. Then thin sections (aprox.200nm) were cut off from the epoxy resin block on a microtome with a diamond knife, and mounted on a metal plate. After electrostatically charged in positive or negative, the surface potential on the cross section of toner was observed and imaged. In the surface potential image, there were dark (or light) areas in the light (or dark) background (dark; lower in potential, light; higher in potential). Now, it becomes possible to image the electrical microstructure in toner particles, not yet revealed by other conventional microscopic methods.

In this article, first, we outline SPM techniques and SPM analysis for material properties, next, explain our investigation mentioned above.

---

\* 研究開発本部 中央研究所

Research and Development Center, Research and Development Group

## 1. はじめに

顕微鏡とは、歴史的に元来は光学顕微鏡であるが、工業・工学をはじめとする多くの分野では、今日、その役割の大半を電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron MicroscopyとTEM：Transmission Electron Microscopy）に譲っている。ただ、原理の方法は変わっても、顕微鏡に求める機能は微小対象物を拡大して見ることで基本的に変わりはない。

しかし、IBMのH.Rohrer, G.Binnigらによって開発された走査型トンネル顕微鏡（STM：Scanning Tunneling Microscopy）を起源として走査型プローブ顕微鏡（SPM：Scanning Probe Microscopy）が登場し、次いでその種々のアプリケーションが考案・開発されて顕微鏡の概念は大きく変わってきた<sup>1)</sup>。形やモノの観察だけではなく（それらも飛躍的に発展したが）、それらと共に“物性”を顕微的にイメージングすることが可能になってきた。具体的には、試料表面の微細な摩擦、粘弾性、磁力等の分布が容易にイメージングできるようになった。それらはいずれも、光学顕微鏡のみならず、通常の電子顕微鏡をもってしても“見える”ものではない。

ところで、著者らはSPM（著者らの利用は後で述べる原子間力顕微鏡AFM：Atomic Force Microscopyに限られる）を材料や部材の主要な解析ツールとして利用し、かつその新規な応用技術の開発を進めてきた。その一つとして、トナー内部の電気物性のイメージング（マッピング）手段を検討した。その結果、マイクロームで切片化したトナー断面を帯電し、電位分布をSPMのアプリケーションのひとつである表面電位顕微鏡（SPoM：Surface Potential Microscopy, SPoMの略号については後に述べる）で観察する方法を開発した<sup>2), 3)\*1</sup>。

本稿では、まず、SPMとそのアプリケーションである物性イメージングについて概説し、関連して物性イメージングの典型例を電子写真感光体表面の観察事例で紹介する。

次いで、SPoMによるトナー微細構造の電気物性イメージング技術をその方法にたどりついた経緯、およびその予備的検討とともに紹介し、観察事例を報告する。

\*1 本稿は、Japan Hardcopy2003および日本画像学会誌で発表した内容と基本部分で重複するが、重合トナーの新たな観察事例と解析を追加した。

## 2. 走査型プローブ顕微鏡

前述したように、SPMはまず走査型トンネル顕微鏡（STM）として開発された。STMでは、金属の針（探針：プローブ）の先端を試料の表面に近接させ、探針にわずかなバイアス電圧を印加しながら走査し、試料表面と探針間の微少なトンネル電流を検出する。したがって、STMでは原理的に試料が導電体に限られる。探針はそれを取り付けてある圧電（ピエゾ）素子に制御された電圧をかける（伸縮させる）ことでX、Y方向に走査され、トンネル電流が一定になるように高さ（Z方向）を制御するか、または高さを一定として電流の変化を検出して、試料の表面形状に対応した情報を得る。圧電素子による座標制御は、以後、ほとんどのSPMにおいて基本技術として踏襲されている。圧電素子を用いてこそナノスケールの走査および高さ制御が可能になった。圧電素子の伸縮の最小値は0.01nm程度といわれている<sup>4)</sup>。

現在では、SPMといえば、STMではなくその後に開発された原子間力顕微鏡（AFM）をさすことが多い。実際、SPMのアプリケーションの多くはAFMの範疇に属する。AFMでは先端の曲率半径が10nm程度のSiかSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>製の探針を使用し、試料表面と探針先端間のファン・デル・ワールス力等の原子間力によるカンチレバー（探針の梁）の変位を、通常はレーザービームの“光てこ法”をもちいて検出して高さを制御し、表面形状に対応した情報を得ている。AFMでは、試料が導電体であるか絶縁体であるかを問わない。

AFMにはいくつかのモードがあるが、ここでは、後に紹介する物性イメージングに関わる二つの基本的方法について解説する<sup>5), 6)</sup>。

### 2-1 コンタクトAFM

コンタクト（Contact）AFMでは探針先端を試料表面に接触し、一定の触圧を保ちながらスキャンすることで試料表面の凹凸形状を観察する。

コンタクトモードでスキャンした場合、主走査の方向がカンチレバーと直角であると、探針と試料間で発生する摩擦力によりカンチレバーのねじれが生ずる。このねじれ量の差異をマッピングすれば摩擦力差（相対的な摩擦分布）をコントラストとしたイメージが得られる（LFM：Lateral Force MicroscopyまたはFriction Imaging）。

## 2-2 タッピングAFM

タッピング（Tapping）AFM<sup>\*2</sup>とは、カンチレバーを共振周波数近傍（数十kHzから数百kHz）で加振し（探針保持部のピエゾに交流電圧を印加する）、探針先端を試料表面に断続的に接触させながら形状を観察する方式をいう。コンタクトAFMより試料の受けるダメージが小さく、走査も安定している。

タッピングAFMによる観察では、サンプル表面に凝着力や粘弾性の違いがあると加えた振動（交流電圧）とカンチレバーの振動との位相差が変化する。位相変化量のマッピングで、組成や物性の差の分布が得られる（phase imaging）。

本稿で後に述べる表面電位顕微鏡はタッピングAFMのアプリケーションの一つでもある。タッピングAFMと位相イメージングの概略をFig.1<sup>6)</sup> およびFig.2<sup>5)</sup> に示す。

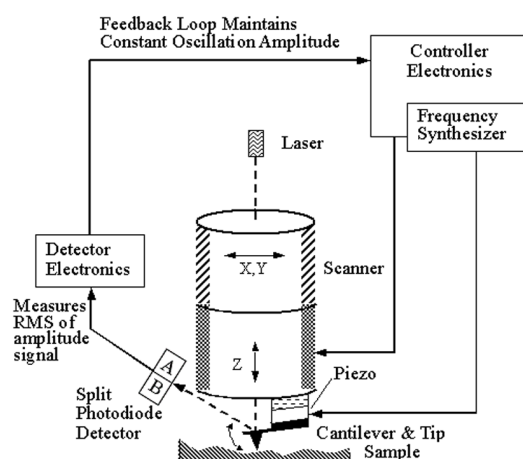


Fig.1 Schematic diagram of the Tapping Mode AFM.

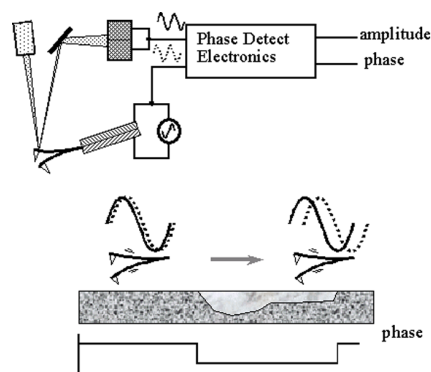


Fig.2 Phase imaging principle of operation.

## 3. AFMによる物性イメージング

上に挙げたコンタクトAFMの応用である摩擦イメージングとタッピングAFMの応用である位相イメージングは、最も汎用的に利用されている物性イメージングである（特に後者）。

著者らはかつて、フッ素系高分子が感光体表面にどのような態様で付着するかを解析した。

Fig.3は、ポリフッ化エチレン（PTFE）を摺擦回転するブラシを介して塗布した有機感光体（OPC）表面のコンタクトAFMによる観察事例で、左は凹凸像（height image, 形態像：topographyでもある）、右は摩擦力像（friction image）である。凹凸像は摺擦痕の状態を示すに過ぎず特に有用な情報を含んでいない。しかし摩擦力像では、PTFEが微細繊維になって感光体表面を覆っている様子がわかる。Fig.4は、同じ試料のタッピングAFMの観察事例で、左は凹凸像、右は位相像（phase image）である。先の例（Fig.3）より観察領域を1/10に縮小（イメージは拡大）している。ナノスケールの付着態様がより詳細にわかる。

ここで、形態ではほとんど見ることができない付着態様が、形態とは独立に摩擦力像および位相像では見えることに注意をしていただきたい。摩擦力像や位相像は単なる顕微鏡による拡大像ではなく、本来、形としては見えない物性分布の“可視化技術”の成果である。

<sup>\*2</sup> Tapping AFMはVeeco Instruments社の商標で他社では別の名称を用いているが、解説書や論文等で一般名として使われることもある。本稿でも便宜上“タッピング”の名称で説明した。

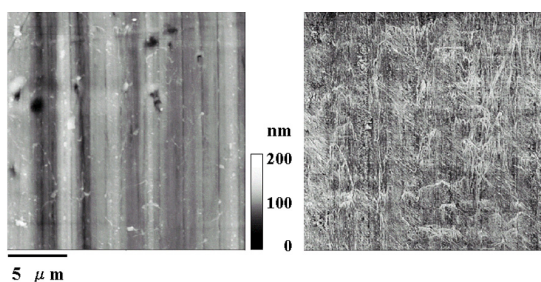


Fig.3 Friction image (right) and height image (left) of PTFE on OPC.

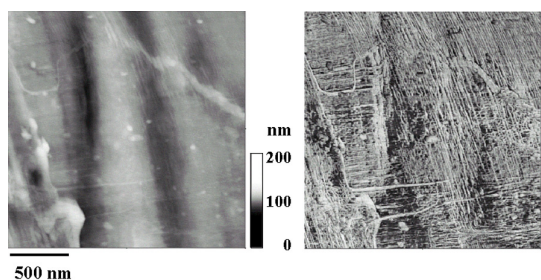


Fig.4 Phase image (right) and height image (left) of PTFE on OPC.

## 4. 表面電位顕微鏡

### 4-1 電気物性イメージングの方式

材料解析の分野に限れば、電気物性イメージングは位相イメージングほどには利用されていない。電気物性イメージングの“表面電位顕微鏡”に限って方式の分類をし、注意すべき事項を整理する（分類には別の考え方もある）。

表面電位顕微鏡では、導電性の探針（通常は、金属をコーティングしたSi製）が使われる。高さ制御の方式によって、KFM : Kelvin Probe Force Microscopy<sup>7)</sup>とSMM : Scanning Maxwell-stress Microscopy<sup>8), 9)</sup>の二つに分類される<sup>\*3</sup>。KFMでは探針をメカニカルに加振して原子間力で高さを制御し、SMMでは探針を交流で電氣的に加振して試料・探針間の静電容量を反映する周波数成分から高さ信号を取り出し高さを制御する。

電位計測の具体的方式はメーカーによっていくつかのバリエーションが存在し、使用したDigital Instruments (DI) 社のSPoMでは、タッピングAFMによってまず一ラインの高さを検知して（したがってDI社のSPoMはKFMに当たる）それを

\*3 特許庁標準技術集のSPM略語表では表面電位顕微鏡関連でSKPM : Scanning Kelvin Probe Force MicroscopyとSMM : Scanning Maxwell Stress Microscopyの略号・名称を挙げている。それにはSPoMおよびEFM（本ページ右）はない。表面電位顕微鏡に限らず、SPMのアプリケーションの分類と略号はメーカーや研究者によって若干の異同がある。

記憶し、引き続き同一ライン走査の電位測定ではその記憶にもとづいて試料表面から探針先端を一定距離だけ離し、探針と試料表面の電位差をゼロとする帰還量で電位を計測している。全体的には、高さと電位を交互の走査で計測することになる。著者らはDI社のSPoMを使用した<sup>9)</sup>が、他のメーカーの装置、および方式との比較検討はしていない（よって、本稿での表面電位顕微鏡はDI社のいうSPoMに限られる。ただし、原理的には限定されない）。

DI社のSPoMのダイアグラムをFig.5<sup>10)</sup>に示す。

なお、表面電位顕微鏡を広義にとらえれば、電位そのものを測る方式とは別に、電気力（表面電場による引力か斥力）を検知しイメージングする方法も含まれるが、通常は後者を電気力顕微鏡（EFM : Electric Force Microscopy）と呼び表面電位顕微鏡（SPoM : Surface Potential Microscopy）とは区別している。電気物性のイメージング手段には当然にEFMも含まれる。ただ、EFMの像は電位の極性を区別しないため、同じ電位パターンを反映していても本来の表面電位顕微鏡によるイメージとは情報の意味が異なる。解釈に当たっては、電気力像よりも電位像の方が混乱は少ないと思う。著者らの確認した限りでは、電位分解能、測定レンジ、線形性のいずれにおいてもSPoMが優れていた。

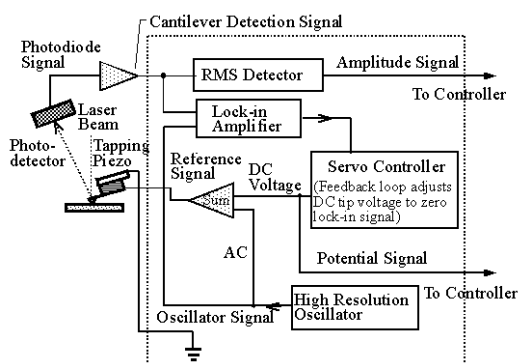


Fig.5 Surface potential microscopy techniques.

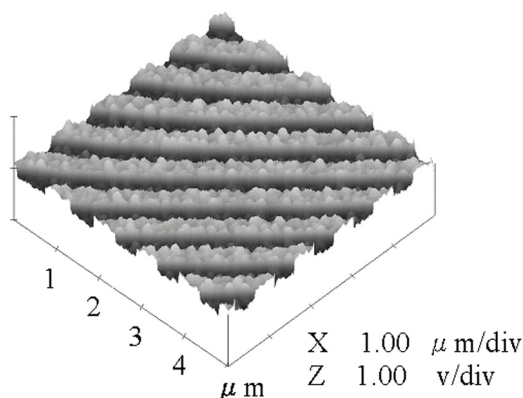


Fig.6 Surface potential image on ITO plate with rectangular wave voltage applied.

## 4-2 表面電位顕微鏡の動作確認

AFMでは、通常、格子状の凹凸パタンをつけたSi板をスケール校正や動作確認用の標準試料として用いる。しかし電位イメージングでは試行的観察に適した試料を探すのに苦労する。絶縁基体上に導電性の薄膜を微細にパタニングしたものが適当であるが、とっさに用意できるものではない。著者らは、電位分布をもった試料を用いる代わりに、ITO (Indium Tin Oxide) ガラス表面にファンクションジェネレータで正弦波や矩形波の電界を印加して擬似的な電位パタンをつくり、動作確認実験をした。走査中に電界が時間的に変化し、結果的には空間的な電位パタン (像) が描かれる。ダイナミックレンジや入出力特性、および形態 (高さ) と電位のクロストーク (片方から他方への情報の混入) 等の確認に限れば容易で便利な方法と思う。Fig.6に矩形波の電位を印加した場合の電位像を立体表示で示す。なお、この例では、ITOの粒子構造 (高低差で約50nm) が電位像に混入する程度にまで電位レベルを下げている。

## 5. トナーの電気物性イメージング

### 5-1 帯電サイトは観察できるか

トナー表面の帯電サイトの存在が仮説されている<sup>11)</sup>。事実とすれば、帯電サイトとその周辺部分とは、言葉の意味からして帯電の状況は異なるであろう。それを確認できないか、電気物性イメージングの検討は、そもそもそのような期待から始めた。

AFMによるトナー表面の観察・解析自体には前例があり<sup>12)</sup>、現在では多くのメーカーの研究者や技術者が少なからず試みていると思う。AFMの観察と解析からはSEMでは望めない計量的データが得られる。

Fig.7にシリカを外添剤とするトナーの観察例を示す (ここでの像は凹凸 (height) 信号のほぼ微分に相当する振幅像 (amplitude image) といわれるもので示した。凹凸の傾斜に対応した擬似陰影により、画像の印象は視覚像と近似する)。

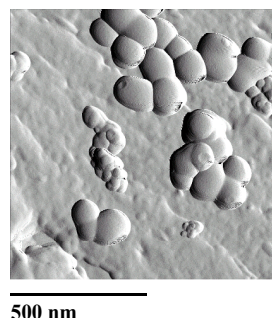


Fig.7 Topography (amplitude image) of silica loaded toner surface.

トナー観察を単にSPoMモードに切り替えれば、形態と同時に電位の分布が観察されるはずである。しかし、結論を言えば、トナー表面の電位観察にはいくつかの困難と問題がある。

一番の困難は、トナー表面の同一の場所を反復して観察しづらいことにある。電位像観察の場合、帯電の前・後、あるいは正帯電と負帯電等、異なる条件での複数回の観察が必要で、試料を移動して戻し、再度観察することになるが、ステージの大きな移動では数 $\mu\text{m}$ の誤差が避けられず、トナー粒子の微小部分の位置決めに予想外の時間がかかってしまう。ちなみに、トナーは探針のカンチレバーに隠れてしまうほどの大きさしかない。

次いでの問題は、観察可能な領域の相対的な微小さにある。仮に、固定したトナーの頂上付近の電位分布が首尾よく観察できても、それによってトナー粒子表面の帯電状況がわかるわけではない。トナーを径 $6\mu\text{m}$ の球体とすると、 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の観察 (広い領域の観察は困難) は表面積の4%に満たない。全体の状況を判断するには観察の領域が狭すぎるし、かといって、粒子表面の測地線に沿っての立体的観察はできない。

実は、さらに技術的な問題がある。著者らは、正帯電と負帯電トナーのいくつかの電位像から、凸部の電位の絶対値が



低く出る傾向を見つけた。定量的な検証をしていないが、トナー表面ほど微細な領域の電位測定になると、探針の先端に対して側壁効果の影響が現れるためではないかと推定している。すなわち、トナー粒子の電位像観察は、電位像そのものにも信頼性に疑いが残る。

## 5-2 トナー内部構造の電位像による観察

前述した事情から、電気物性イメージングの活用を、方向を変えて考えてみた。手段としては表面電位顕微鏡を構想の中心に置いた。結局、TEMの試料形態からの発想で、トナーを薄片にスライスしてその断面を帯電し、電位像観察で電気的な内部構造を見る、とのアイデアにいたった。すなわち、“電位を見る”から“電位で見る”との方針に変えた。

### 5-2-1 試料の作成

最終的に、試料の作成は次の手段を採用した。

- (1) トナーを数10wt%，エポキシ樹脂に包埋する。
- (2) 硬化後、ダイヤモンドナイフを用いたマイクロームで厚さ200nm程度の薄片を切削する。
- (3) 薄片を十分平滑な金属板（後の観察で磁力固定するため軟鉄ディスクを使用）に貼着する。

この方法により、トナーの内部が帯電可能な観察面として露呈でき、また、多数のトナー粒子を同時・同等に観察可能な状態にでき、さらに、試料の底部がおのずから接地できる、との条件が満たされる。

試料の態様をFig.8の模式図で示す。また、Fig.9にFig.8の円形部に対応する実試料のAFM像（振幅像）を示す。

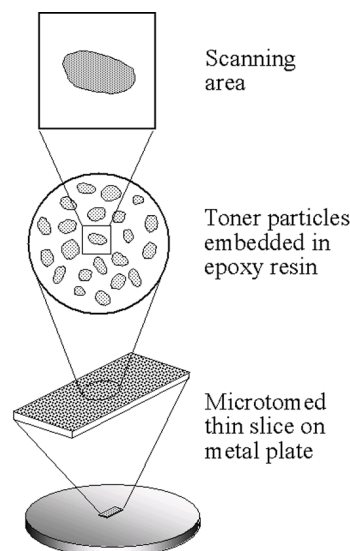


Fig.8 Diagram of cross-section sample (toner particles embedded in epoxy resin) .

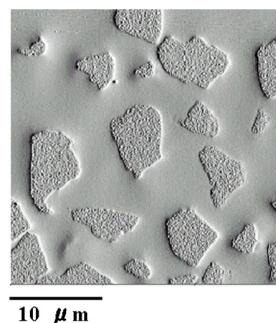


Fig.9 Topography (amplitude image) of toner particles embedded in epoxy resin.

なお、試料としては、

- ① 粉碎トナー：ポリオール系樹脂に顔料としてカーミン6Bを8wt%，その他の微量添加物を含む。平均粒径は約8  $\mu\text{m}$ 。
  - ② 重合トナー：エステル伸長重合法によるカーボンを顔料とする黒色トナー<sup>13)</sup>で、平均粒径は約6  $\mu\text{m}$ 。
  - ③ 樹脂粉：①の顔料を含まない樹脂のみの粉体（便宜上“無顔料トナー”と呼ぶ）。平均粒径は約8  $\mu\text{m}$ 。
- の3種を用意した。

### 5-2-2 帯電の手段

試料形態の検討に平行して、帯電手段を検討した。種々の状況から、高压電源による放電（典型的にはコロナ放電）は不適当と判断し、圧電素子（Piezo）を用いたイオン発生器 Zerostat（Milty Products社）を採用した。Zerostatは、本来除電を目的としたピストル型の放電器で、トリガーを引いたと

きは正，リリース時は負のイオンを発生する．イオン発生器の先端を試料上面から約10cm離して使用した．

### 5-3 観察結果

まず，無顔料トナーの正および負帯電後の電位像をFig.10とFig.11に示す（右が電位像，左は振幅像での形態像，以下同）．この2例は同一の粒子である．

次いで，粉碎トナーの（負に次いで）正および（正に次いで）負帯電後の電位像をFig.12，Fig.13に示す．

重合トナーの正帯電後電位像をFig.14に示す．

帯電条件の詳細については後に議論する．

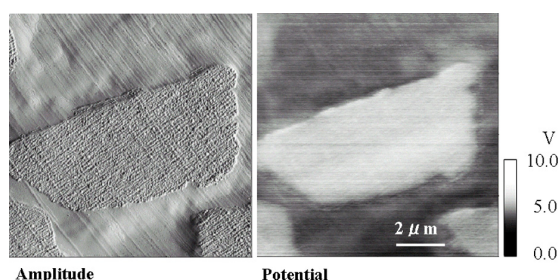


Fig.10 Topography (amplitude image, left) and surface potential image (right) on cross-section of a pigment-less toner particle, after positive charge.

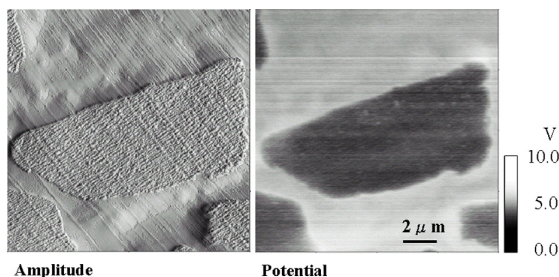


Fig.11 Topography (amplitude image, left) and surface potential image (right) on cross-section of a pigment-less toner particle, after negative charge.

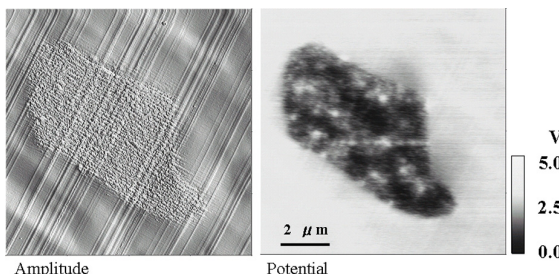


Fig.12 Topography (amplitude image, left) and surface potential image (right) on cross-section of a pulverization toner particle, after positive charge subsequent to negative charge.

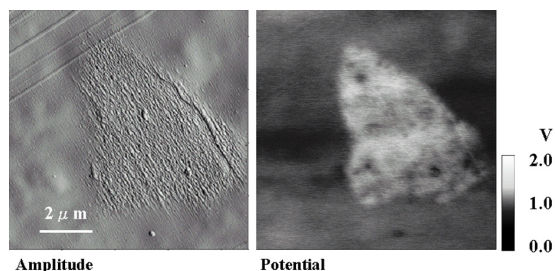


Fig.13 Topography (amplitude image, left) and surface potential image (right) on cross-section of a pulverization toner particle, after negative charge subsequent to positive charge.

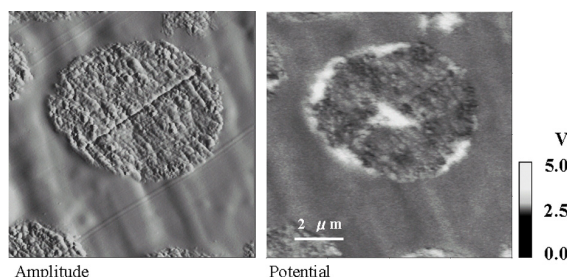


Fig.14 Topography (amplitude image, left) and surface potential image (right) on cross-section of a polymerization toner particle, after positive charge.

### 5-4 考察

#### 5-4-1 方法の妥当性

無顔料トナーと通常トナー2種（粉碎トナー，重合トナー）の電位像の比較から，トナーの内部構造を電位分布として見るとの主要な目的は達成できたと判断する．すなわち，まず，マイクロトームによる切片の切断面は若干の切削痕を除けば十分に平坦であり，少なくとも電位観察には影響を及ぼしていない．一方，無顔料トナーと通常トナーの電位像を比較すると，無顔料トナーでは，帯電条件によらず組成的な均一性がそのまま電位の均一性として現れ，通常トナーでは，帯電後に電位の分布が現れている．したがって，電位像は，形状には表れていない何らかの物性的分布を反映して表出したと考えることができる．

#### 5-4-2 帯電条件と電位像観察のモデル

電位像の解釈の前に，帯電の条件について述べる．

誘電体試料では，観察前から不定の電位（数十から数百mV）を帯びていることが多い．マイクロトームによるスライス，

デシケータ中での保管、観察時の試料セット、のいずれかの段階で、静電気を帯びるらしい。観察前に帯電の状況は知れないが、経験的には、異なる極性の帯電を引き続いて与えることで、成り行き帯電の影響を抑え、平均的には、二度目の帯電極性の電位での帯電分布を観察することができ、電位の分布を可視化するとの目的は一応満たされる。Fig.12とFig.13で帯電を負・正および正・負としているのはその事情による。正帯電での、相対的にポジのバックグラウンドにネガ領域が現れる電位分布、および負帯電での、ほぼその逆の電位分布に不自然さはない。

表面電位顕微鏡による電位像観察は、測定系自体としてはマクロな表面電位観察と基本的に変わりはないと思う。Fig.15に電位像観察の状況を模式的に示す。

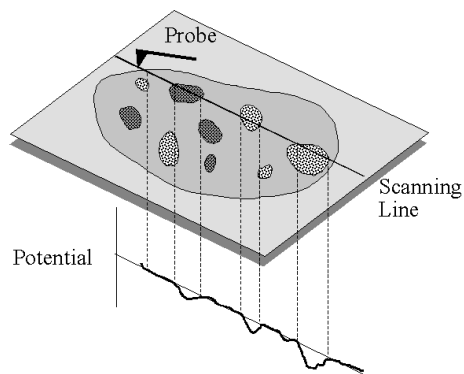


Fig.15 Diagram of cross-section potential imaging.

試料の構成要素は、それぞれに異なる抵抗と誘電率を持っている。帯電後、それらで決まる時定数で電位は減衰するから、ある時点での電位分布は、構成要素の電気的特性の差異を表出することになる。実際には、表面の水分吸着や電気二重層、金属基体との接触抵抗等も関係するであろう。全体的には、各構成要素の、オーミックな特性、イオニックな特性、誘電率、整流性、といった因子が複合的に関わっていると考えられる。あとで述べるエレクトレットの効果も関係しているらしい。しかし、それらが分離できなければ意味がない、と言うものでもない。要は、何らかの電気物性的差異により、内部構造が結果として電位で選択的に“染色”されればよい。

電位像だけでは相対分布だけで電位の値は判断できない。定量的な解析が必要ならばSPMの解析ソフトが利用できる。一例として、任意のラインに沿った断面で電位を見るSection

Analysis をFig.16に示す（試料はFig.14と同種の重合トナー）。今回の条件では、電位のコントラストは数百 mvのオーダーである。物性イメージングが目的のばあいには、数値的解析の意味は低いが、SPMのデータはもともと数値であり、必要に応じて、種々の数値解析および画像処理や画像演算を事後的に活用することが出来る。

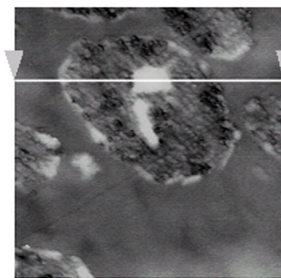
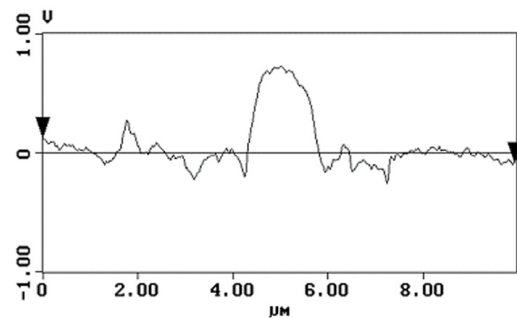


Fig.16 Cross-sectional analysis of the surface potential image.

#### 5-4-3 電位像の解釈と確認観察

Fig.12とFig.13の粉砕トナーの例ではトナー内部の樹脂と顔料の分散状態が電位分布に現れていると考えるのが順当な解釈と思う。前述した抵抗や誘電率の差が電位分布として反映するとの簡単なモデルが当てはまるが、この例に関しては電位像だけからこれ以上の材料的な解析は難しい。

一方、Fig.14とFig.16の重合トナーでは粉砕トナーにはない共通した特徴が見える。実は、予備的観察から、帯電後比較的長時間（半日以上）経過してから観察したほうが、明瞭なコントラストが得られるものがあることがわかったが、Fig.14とFig.16では（正）帯電後18時間後に観察をしている。帯電電位というよりも固定された残留電位であり、微小レベルながら分極が長時間保存されることからエレクトレットの効果と推定する。ある種の誘電体は、融解した状態で直流電圧をかけると電圧を取り去っても分極が残り、しかも長時間



(年のオーダー) 保存される。この現象はエレクトレットとよばれていて、ワックス類にはポリフッ化ビニリデンとともにその効果を示す典型的な材料として挙げられているものがある。本実験の諸条件は通常のエレクトレット効果が期待できる条件とは異なるが、低いレベルで同じ効果が現れているのではないと思う。TEM観察の前例から判断してもトナー粒子の内部と外辺部に見える明部（相対的に電位が高い）の分布はワックスと類似し、その可能性は高い。

そこで、ワックスらしき部分の拡大観察を試みた。ただし、SPoMの空間分解能は100nm程度でそのままズームしても詳細な電位像は得られない。また、SPoM用のプローブは導電性付与のための金属コーティングがしてあり、AFM用のプローブとしては分解能が劣る。電位像でワックスらしき部分を特定した後、通常のタッピング（前述）用プローブに交換して観察をした。Fig.17にその位相像を示す（電位像と位相像は別々の観察になる）。次いで、別の粒子を電位像観察を経ずに<sup>\*4</sup>、形態からワックスらしき部分を直接ズームした。Fig.18にその振幅像を示す。

観察の結果、いずれにおいても、ワックスと推定した部分にラメラ構造（板状単位が積層する層状の分子構造）を確認した。ワックスは高級脂肪酸のエステルであるからラメラ構造をとってもおかしくない。TEMでもワックス部でラメラが確認されている。重合トナーの電位像の特徴的な明部はワックスと結論できる。形態的には、板状の結晶片として存在し、棒状に見える部分はその“木口（こぐち）”断面であろう。

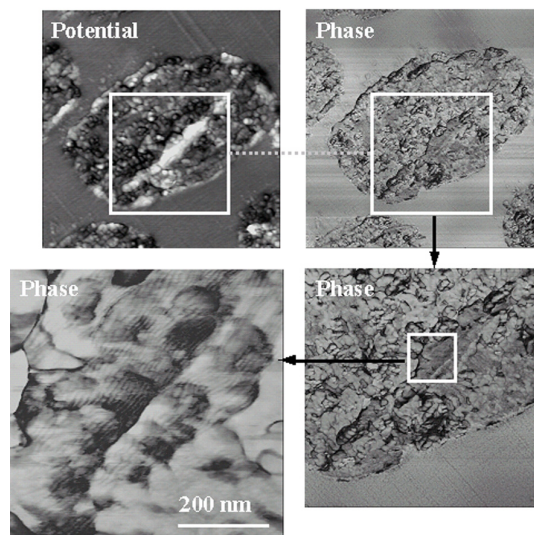


Fig.17 Lamella structure of wax on cross-section of a polymerization toner particle (phase images in Tapping mode) .

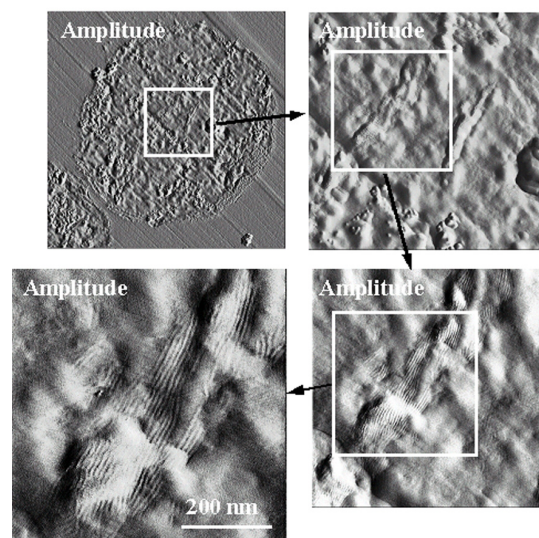


Fig.18 Lamella structure of wax on cross-section of a polymerization toner particle (amplitude images in Tapping mode) .

考察の最後に帯電量について付け加えておく。

電位像によるトナー断面の観察はトナー帯電のシミュレーションを意図したものではないが、本来帯電して機能するトナーとどの程度異なる帯電条件で観察しているかは気になるところである。典型的な値での概算を示す。

比重1.2で直径8  $\mu\text{m}$ の球形トナーが、20  $\mu\text{C/g}$ の電荷を持つとき、トナー1個あたりの電荷は、およそ7fC (f: フェムト;  $10^{-15}$ ) である。一方、同トナーの厚さ200nmの円板が700mVに帯電しているとき、トナーの比誘電率を2.0とすると、ト

<sup>\*4</sup> 一般にSPMでは、プローブの交換とモードの切り替えを経て同一の微小部分を継続的に観察することは、不可能ではないがきわめて困難である。

ナー円板1個あたりの表面電荷はおおよそ3fCである。

電荷のオーダーは同レベルであり、電位像で得られた電気物性に関わる情報は、帯電・現像等の作像プロセスの特性と結びつけて考えても外的外れにはならないと判断できる。

## 6. むすび

著者らは、SPMの、特に“物性イメージング”の機能に注目して材料解析での活用を検討し、その結果として、ミクロトームで切片化したトナー断面を帯電し、トナーの内部構造を表面電位顕微鏡で観察するとの方法にたどり着いた。内部構造を電気物性的にイメージングするとのもくろみは、達成できたと判断する。今回の試行的な観察からも、まず、樹脂と顔料の混合体であるトナーが電氣的に均一でないことがイメージとして直接確認できた。また、重合トナー中の特異的な帯電部分を電位像で識別し、それがラメラ構造をもつワックスであることを確認した。トナーの分散状態や内部構造に関わる評価手段として、発展的な活用が可能と考える。

今回の結果は、SPM (SPoMを含め) でのみ得られるものではない。すなわち、例えば顔料やワックスの存在態様やワックスのラメラ構造はTEMでの観察例がある。しかし、SPMのばあい、試料に対して金属コーティングや重金属染色等の処理が不要なこと、大気中で観察できること、必要により複数のSPMのモードでの観察手段を引き続いて選択できること、さらに、種々の画像処理や演算および数値解析が利用できること、等の多くの利点がある。分解能でもTEMとほぼ同等の性能を持っている。電位像でさらに電気物性のマッピングが付け加わることの意味は、トナーの特性解析にとって大きいと信ずる。

今回の観察では帯電条件を制御していない。また、電位像と物質の実態との対応の確認もまだ不十分である。システムの改良と他の分析技術とのコラボレーションを進めてさらに展開を図っていきたい。

### 参考文献

- 1) 例えば、森田清三編著：走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予測、丸善（2000）
- 2) 乙村哲史：Japan Hardcopy 2003論文集, p.301, 日本画像学会
- 3) 乙村哲史：日本画像学会誌, 42(4), p.39(2003)
- 4) 森田清三編著：走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予測、丸善

(2000) , p.11

- 5) Digital Instruments社, NanoScope 走査型プローブ顕微鏡システム, 日本ビーコ（2000）
  - 6) Digital Instruments社冊子, Scanning Probe Microscopy Training Notebook, p.5（1999年入手）
  - 7) M.Nonnenmacher, M.P.O'Boyle and H. K. Wickramasinghe : Appl.Phys.Lett.58, p,2921（1991）
  - 8) 横山 浩, 井上貴仁, 伊藤順司：日本物理学会誌, 49(4), p.281（1994）
  - 9) H.Yokoyama, T.Inoue : Thin Solid Films 242, p.33(1994)
  - 10) Digital Instruments社, Application Note, AN27 10/99
  - 11) 高橋恭介：日本画像学会誌, 39(3), p.72(2000)
  - 12) M.Heinemann, H.Barthel, U.Voelkel and S.Hild : IS& T's NIP17, P845（2001）
  - 13) 佐々木文浩 ほか：日本画像学会誌, 43(1), p.54（2004）
- 注) Tapping AFMは米国Veeco Instruments社の登録商標です。