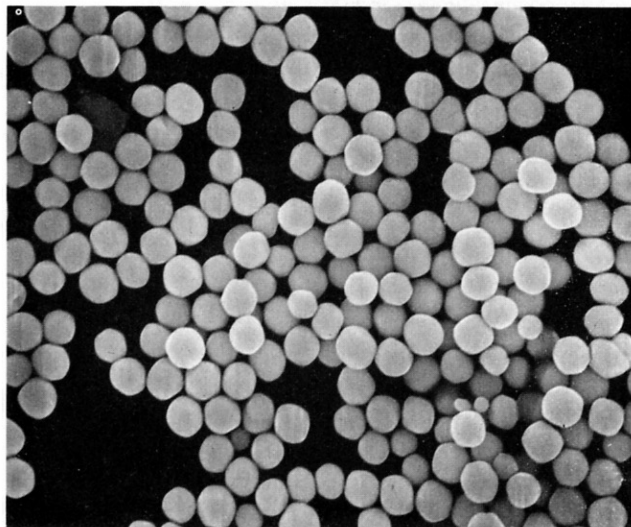


X線フィルムへの単分散乳剤の 実用化

—M粒子を基礎としたHMG技術—

Practical Application of Mono-dispersed Grain Emulsions in
X-ray Films: HMG Technology Based on M-Grains

岩田正俊
川崎幹男
本田 凡
感材生産本部
第2開発センター



Abstract:

HMG technology for X-ray films has been established as a totally different emulsion technology from the former, multi-dispersed emulsion technology.

HMG technology elementarily consists of the following new techniques: 1) precipitation of mono-dispersed silver halide grains (M-grains) whose crystalline structures are almost identical, 2) chemical and spectral sensitizations which produce a high-speed and low-fogged emulsion, and 3) a technique to blend M-grains of different sizes after the determination of desirable photographic characteristics has been made.

New X-ray films have been and are being produced through HMG technology. Image quality has been improved, and the film's characteristic curves have been optimized for several medically diagnostic purposes. This new technology will play an important role in the perfecting of photographic characteristics and in the realization of the products of the future.

Iwata, Masatoshi
Kawasaki, Mikio
Honda, Chika

Development Center Section No. 2
Photo Production Headquarters

1

まえがき

X線は、1895年W.K.ROENTGENによる発見以来、その物体透過力の大きさを利用して、工業用非破壊検査や医療診断に活用されて来た。医療の分野で現在使用されているX線フィルムは、目的に応じ、表1に示すように直接撮影用、間接撮影用及びその他に分けられる。

最も一般的に使われるのが直接用フィルムであり、直接撮影では、図1に示すような両面にハロゲン化銀感光乳剤を塗布したシートフィルムを2枚の蛍光増感紙で挟んで撮影に供する。(わかりやすくするため図2ではフィルムと増感紙とが離して示されているが、実際の撮影では密着して行われる。) 蛍光増感紙はX線の照射によって青、または緑色に発光し、その発光によってフィルムが露光され、現像によって可視画像として記録される。蛍光増感紙の発光色により、青色発光増感紙に対しては青色感光性を有するレギュラーフィルムが、緑色発光増感紙に対しては緑色感光性を有するオルソフィルムが組み合わせて用いられる。(図3)

直接撮影にオルソフィルムが使われるようになったの

表1 医療用Xレイフィルムの種類
Table 1 Classification of medical X-ray films

分類	種類	主な用途	特徴
直接撮影用	高感度	被曝線量低減	オルソタイプ
	高画質	撮影一般	オルソタイプ、アンチクロスオーバー
	標準	診断情報	汎用性が高い。オルソ、レギュラー
間接	一般用	集団検診	高感度オルソ
	LI用	被曝線量低減	微粒子オルソ
特殊	CRT用	ハードコピー	オルソ、種類が多い
	マンモ用	乳房診断	高識別性
	デュープ	複製用	直接反転
	デンタル	歯科用	ノンスクリーンタイプ
	レーザー書込用	DRハードコピー用	微粒子高画質

は、1974年に希土類蛍光増感紙が実用化されて、いわゆる「希土類オルソシステム」が世に出てからである¹⁾。これによりX線写真の感度、画質の関係が大幅に改善された。その理由は、従来用いられてきたタングステン酸カルシウム蛍光体に比べ希土類蛍光体のX線吸収→変換効率が高いため、増感紙としての感度および画質性能が向上したこと、これにより組み合わせるオルソフィルムを比較的微粒子、高画質に設計できたことにある²⁾⁻⁹⁾。

感度と画質はX線フィルムに限らず感光材料一般の抱える重要な基本的課題である。ハロゲン化銀の感度については古くから多くの研究がなされており、例えばハロゲン化銀の固有感度(青色領域)を高める化学増感としては、1947年に金増感が広く知られるようになって以来、金・硫黄増感¹⁰⁾⁻¹⁶⁾、還元増感等の研究が活発に行われてきた。

その他、緑色、赤色領域まで感光域を広げる分光増感¹⁷⁾⁻¹⁸⁾、あるいは高感度化に伴うカブリの防止を目的とする抑制剤の研究¹⁹⁾⁻²⁰⁾、現像促進により感度を上げる研究²¹⁾⁻²²⁾なども多く成されている。化学増感などの感度向上技術は今や成熟

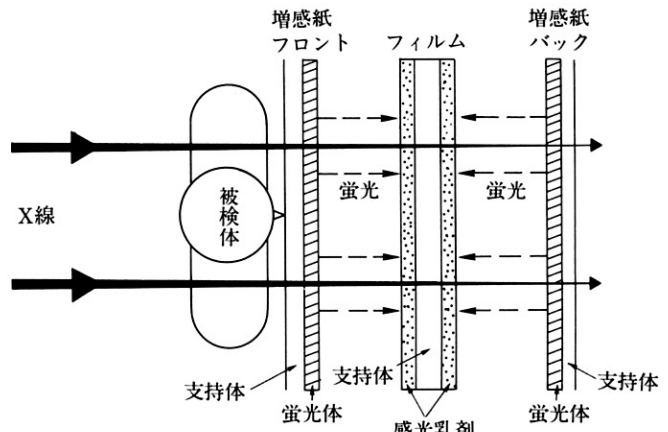


図2 直接撮影法の概略図
Fig.2 Direct roentgenography process

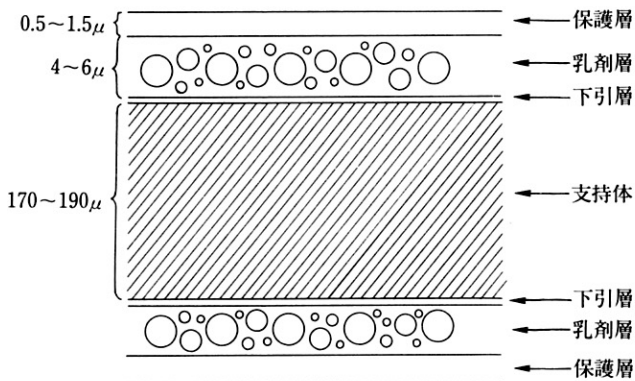


図1 直接撮影用Xレイフィルムの層構成
Fig.1 Construction of photographic layers of an X-ray film for direct roentgenography

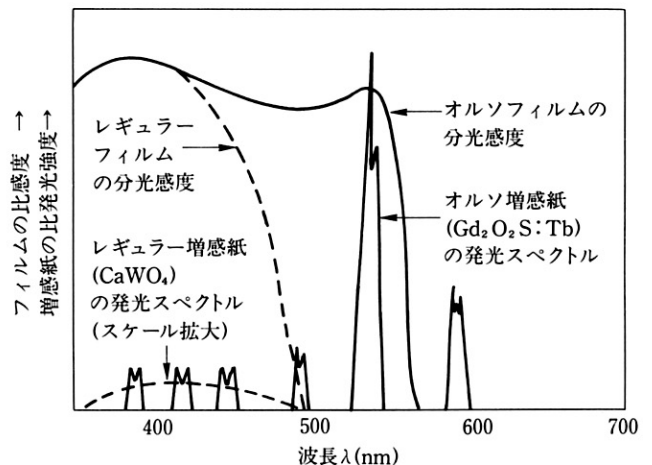


図3 オルソシステムの分光特性
Fig.3 Spectral features of the ortho-system

期にあり、更に感度向上をめざして最近ではハロゲン化銀の結晶構造や形状をコントロールして感光効率を高める研究が行われている。

他方、画質を向上する試みも数多くあり、鮮鋭性、粒状性、色調、透明性、コントラスト、カブリ等に関し、従来から多くの報告が見られる。

その中で特にX線写真の画質の重要な要素としては、鮮鋭性、粒状性、写真特性があげられる。感度を高くすると画質、特に粒状性が悪くなるということは、一般の白黒フィルムやカラーフィルムでも経験する事ではあるが、これらは主にハロゲン化銀乳剤技術に起因する。X線写真の場合には、これに加えてX線の量子モトル(斑点、ムラ)と増感紙の構造モトルという粒状の現象が、被検体を透過した画像情報の中に共存するために、更に複雑である。また、写真特性に関しても、四肢骨から胸部まで様々な被写体コントラストを持つ部位を見やすい画像として記録する事が要求されるため、現在ではそれぞれの部位に適した特性曲線を設計する技術が重要になっている。

人体に放射線を透過させて撮影し診断するというX線撮影においては、できるかぎり少ない被曝線量で診断に最適な画像を得るということが常に要求される。我々は、従来のX線フィルムのハロゲン化銀粒子とは全く異なった単分散の新粒子(M粒子、M-grain)により、極めて高感度の乳剤を得ると同時に、必要とされる写真特性を効率的に設計できるHMG技術を開発した。この新技術の特長について以下に紹介する。

2

HMG技術について

HMGとは、High-ortho Mono-dispersed Grainの略であり、高感度オルソフィルム用の単分散ハロゲン化銀粒子を意味する。HMG技術は、主に次のような技術から成る。

- ①粒子の結晶成長を精密に制御することで可能となった、均一な粒径と規則正しい結晶構造を持つハロゲン化銀粒子(M粒子、M-grain)の調製技術
- ②粒子の均一な形状と性質を活かして、カブリを抑えた効果的な化学増感および分光増感を行う技術
- ③粒径の異なるM粒子を組み合わせて、写真特性を計算により予測し設計する技術

3

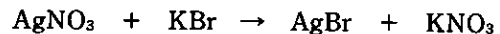
M粒子(M-grain)

3.1 M粒子の調製

後述するように単分散乳剤の実用化は、かつては乳剤技術者にとって夢であった。M粒子は、我々が世界で初めてX線フィルムにおいて実用化した、すべての粒子の大きさ、形状、構造が一様な単分散ハロゲン化銀乳剤であ

る。

ハロゲン化銀乳剤はゼラチン溶液中にハロゲン化銀微結晶を分散させたもので、臭化銀乳剤を例にとれば、



の反応に基づいて生成される。化学式上は簡単な反応であるが技術的には極めて複雑で、硝酸銀やハライド溶液の濃度、添加方法、および反応系の温度、pH、銀イオン濃度などの因子によって結晶の成長速度や成長過程が異なるため、これらの因子を特に厳密に制御しない従来の調製方法では様々な形状や大きさの粒子が入り混じって生成し、均一な粒子を得るのは容易ではなかった。

M粒子は、乳剤調製時の混合温度、pH、銀イオン濃度、添加方法などをコンピュータで精密に制御し、硝酸銀溶液とアルカリハライド溶液とを、粒子の粒径分布が広がらないような条件を保ちながら反応させることによって初めて得られる。反応溶液の過飽和度が高過ぎると新たな核生成が起こり、また低過ぎるとオストワルド熟成が進行して粒径分布が広がってしまうため、この条件を反応中常に最適に保つことが必要である。また粒子が成長する過程で内部にカブリ核や格子欠陥が形成されると感度低下の原因となるため、実用化のためには形状や粒径の均一化のみでなく、内部構造の最適化も重要である。

このようにして調製した単分散M粒子は大きさ、形状が一様であるばかりでなく、内部構造も同様にコントロールしているため、すべての粒子が均一な性質を持っている。(図4(a)(b))

ハロゲン化銀粒子に光が当たると結晶内に自由電子と正孔が生成される。この自由電子と正孔はある寿命で結晶内を移動し、格子欠陥や、化学増感によって形成された結晶表面の感光核などにトラップされる。結晶表面の感光核にトラップされた電子は潜像の形成に寄与し、粒子は「感光」したことになる。他方、結晶内部の格子欠陥にトラップされたり、感光核にトラップされる前に自由電子が正孔と再結合した場合には粒子の感光に寄与しない。即ち光量子収率が低下し、感度も低下する。M粒子ではハロゲン化銀結晶構造を意図的に規則正しく構成することによって結晶内部の格子欠陥をできる限り少なくし、正孔は粒子内部にトラップし、電子は表面の感光核にトラップするように調製されている。

3.2 M粒子の増感

このように調製された乳剤に化学熟成を行い、結晶表面に感光核を形成させる。これらの感光核は光によって生成した自由電子をトラップし負の電荷を帯び、これが結晶内部に存在する格子間銀イオンをひきつけて、亜潜像核(Ag₂)、潜像核(Ag₃₋₄)と成長すると考えられているが、化学増感を過度に行くと感光核の成長が進みカブ

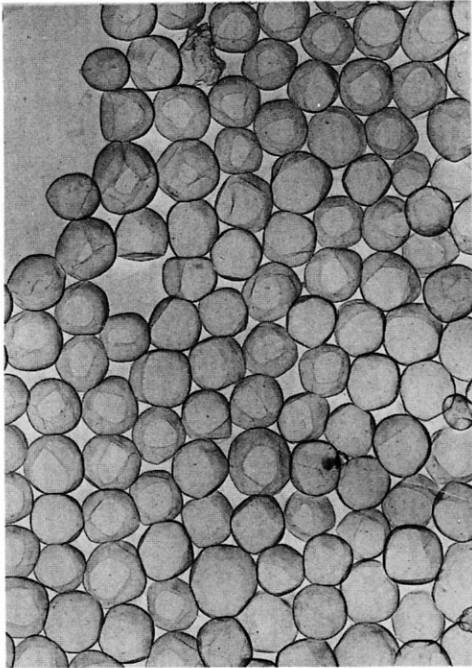


図4 (a) M-粒子の粒子写真
Fig.4 (a) M-grains

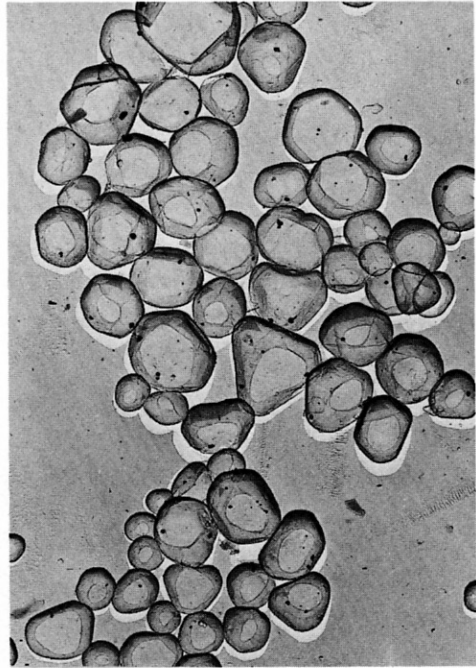


図4 (b) 従来粒子の粒子写真
Fig.4 (b) Conventional grains

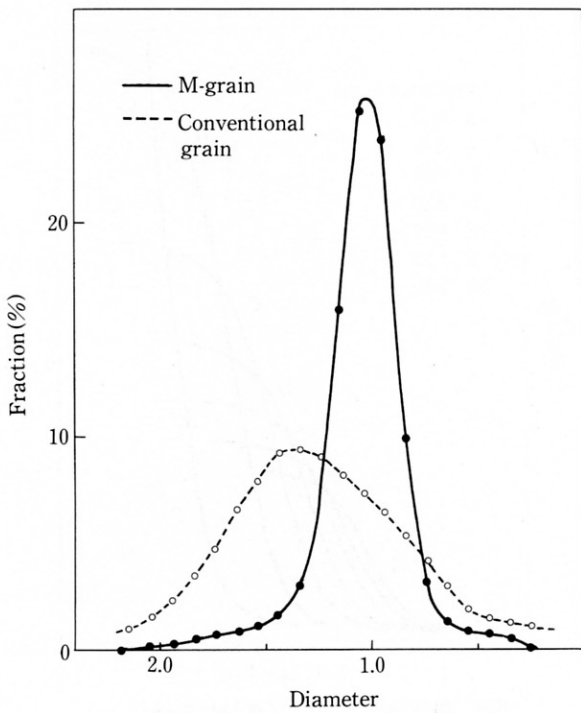


図5 粒径分布図
Fig.5 Size distributions of M-grains and conventional grains

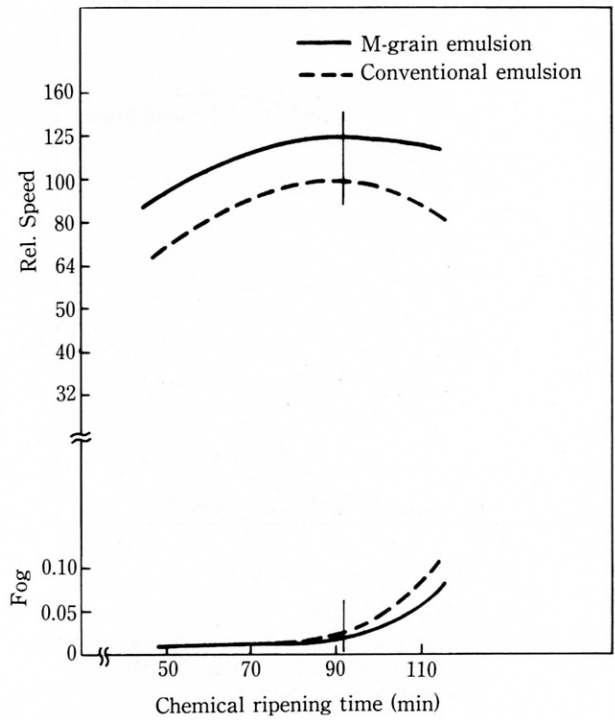


図6 M-粒子と従来粒子の増感
Fig.6 Variation of speed and fog vs chemical ripening time for M-grains and conventional grains

り核となって、光の照射なしに現像されてしまう粒子が生成する。したがって化学熟成の条件を最適に制御することが必要となる。

化学熟成の最適な条件はハロゲン化銀粒子の粒径や表面の性質、構造などによって異なる。そのため、結晶構造や粒径がまちまちな多分散乳剤では、ある最適な化学熟成を行ったとしても、個々の粒子について見れば過度の化学増感を与えられたり、逆に増感が不十分な粒子が残存したりして、粒子本来の充分な感度が得られない。M粒子乳剤では粒子の構造や粒径が均一であるため、すべての粒子で過不足なく最適な化学増感が得られる熟成条件の選択が可能であり、このため、カブリを低く抑えたまま、粒子本来の高感度を引き出すことが可能である。

(図5、図6)

一方、分光増感は感光色素を粒子表面に吸着させてハロゲン化銀の感光性を特定の波長域に付与するものである。M粒子では、粒子表面の結晶構造を感光色素が吸着しやすい性質に制御し、最適のオルソ分光増感色素を組み合わせることにより、増感色素の吸着率と光励起エネルギーの伝達効率を向上し、高いオルソ分光感度を達成している。(図7)

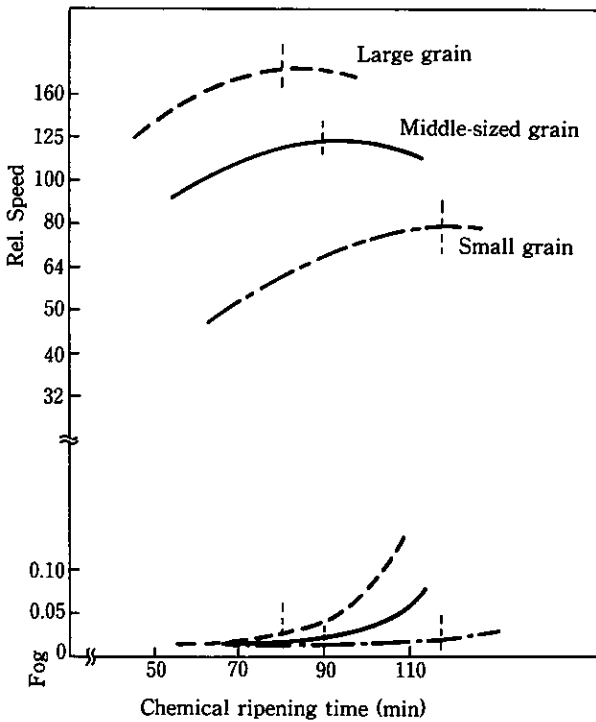


図7 M-粒子の分光増感

Fig.7 Variation of spectral speed and fog vs chemical ripening time for several M-grains of different sizes.

4 M粒子による写真特性の設計

乳剤技術に携わる者にとって、単分散乳剤の実用化は長年の夢であった。なぜならば、純粋に均一な粒径の乳剤を実現することの他に、それらを組み合わせる用いることにより、自由に写真特性を操ることができると考えたからである。その夢を、我々はM粒子によって実現することができた。

M粒子は単分散乳剤である。しかも内部構造まで一様にできているため、粒径と感度の間に非常によく相関が得られる。従って粒径をコントロールして、必要な感度を持つ乳剤を任意に作り出すことができる。しかも粒径が異なり、感度が異なっても、基本的な写真特性は同じであることから、粒径の異なるM粒子の写真特性を机上の計算で予測することが可能である。

これらの粒径の異なるM粒子を組み合わせる用いることで、従来単一乳剤では困難だった写真特性が得られることはもとより、フィルムの写真特性を予め計算で予測して作ることが可能となった。従来でも2種類以上の乳剤を混合して作られたフィルムはあったが、多分散乳剤では全体のコントラストが必然的に大きく低下するため実現可能な特性曲線も限定され、また実際に試作してみなければ乳剤の特性が明確には把握できないという欠点があった。M粒子は単分散であり、もともと高いコント

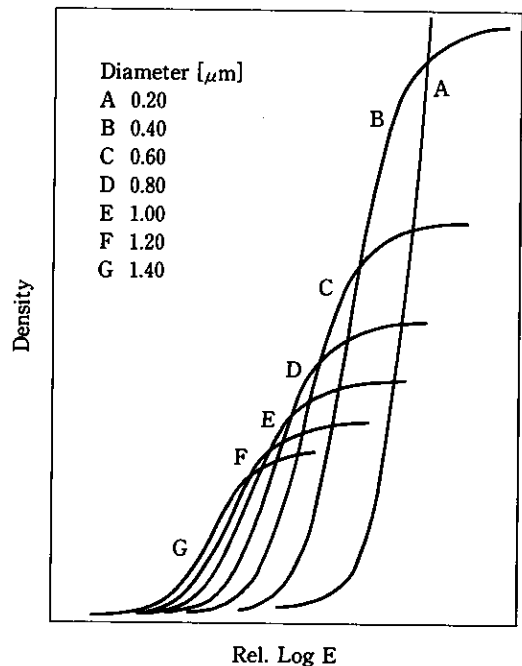


図8 粒径の異なるM粒子の特性曲線
(計算機によるシミュレーション)

Fig.8 Simulated characteristic curves for emulsions of M-grains of several sizes

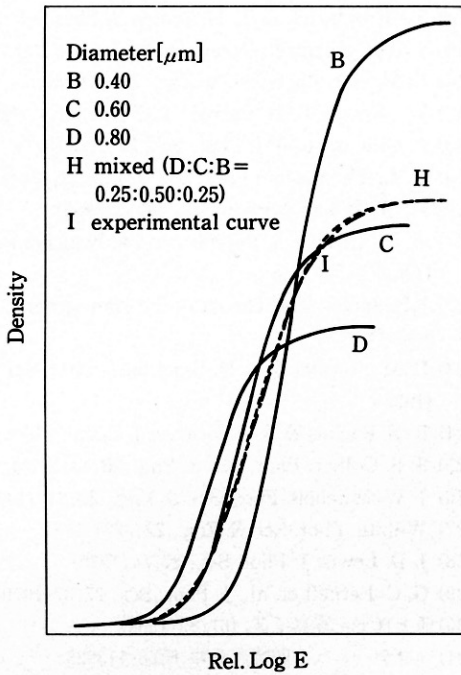


図9 (a) 粒子混合時の特性曲線
(シミュレーションカーブ(H)と実験カーブ(I))
Fig.9 (a) Simulated curve(H) for blended emulsions of B, C and D M-grains, and experimental curve(I)

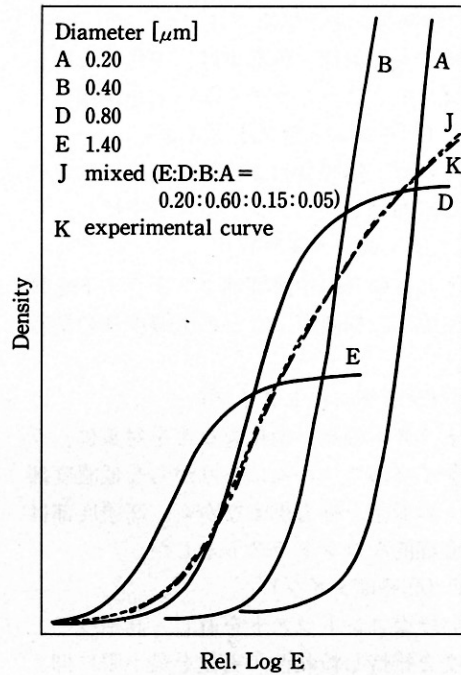


図9 (b) 粒子混合時の特性曲線
(シミュレーションカーブ(J)と実験カーブ(K))
Fig.9 (b) Simulated curve(J) for blended emulsions of A, B, D and E M-grains, and experimental curve(K)

ラストを持っているため、複数の乳剤を混合しても全体のコントラストの低下を必要なレベルに維持することができる。また特定の濃度域のコントラストを向上させたり、あるいは低下させたりすることもできる。

図8は塗布銀量を同じにした時の、粒径の異なるM粒子のシミュレーションカーブである。図9には粒径の異なる複数のM粒子を組み合わせて用いた場合のシミュレーションの例を示す。これらは実際の試作結果とかなり良い一致が得られた。

この様な方法により、X線写真として求められる特性曲線を自由に設計できる技術を確認した。

5

むすび

M粒子は、乳剤調製時の条件を厳密にコントロールすることによって、すべての粒子の生成、成長過程を同じくし、粒径、形状、構造を一様にした単分散乳剤である。この単分散乳剤の製造技術を基礎に、粒子の内部構造や表面組成を最適化することにより従来の多分散乳剤系よりも一段と高い感度を達成し、粒径の異なるM粒子を組み合わせて広範な写真特性を設計する「HMG技術」を開発した。そしてこのHMG技術によって、単分散乳剤を世界で初めてX線フィルムに実用化し、新オルソフィルムMGシリーズを開発した。

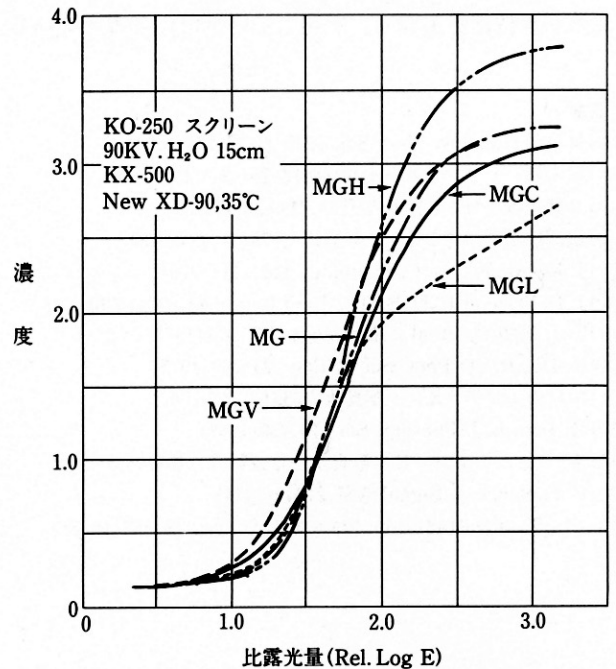


図10 MGシリーズの写真特性
Fig.10 Characteristic curves of MG films.

MGシリーズのフィルムはそれぞれ特長ある写真特性に設計されている。(図10)

- ①タイプMG (標準コントラストタイプ)
一般撮影の中で主に胸部、腹部単純、消化管などを対象とし、コントラストとラチチュードを重視。
- ②タイプMGH (ハイコントラストタイプ)
血管造影、四肢骨、体幹骨および軟部組織を対象とし、脚部から肩部まで高いコントラストを持つ。
- ③タイプMGC (チェストタイプ)
胸部を対象とし、肺野の中濃度部コントラストを維持しつつ、縦隔部、横隔膜下などの低濃度部の情報量を高めた。
- ④タイプMGL (ラチチュードタイプ)
被写体コントラストの高い消化管などを対象に、ラチチュードタイプのフィルムにありがちな低濃度部コントラストの低下を極力抑えながら、高濃度部はゆるやかに直線的なコントラストとした。
- ⑤タイプMGV (高感度タイプ)
汎用性の高い標準コントラストを有し、高感度でしかも高鮮鋭度を維持し粒状性の劣化を最小限に抑えた。

用途に応じ種々の写真特性が要求される医療用X線フィルムの分野で、HMG技術は乳剤技術者の夢であった「設計し、計算して乳剤をつくる」ことを現実のものとした。今後さらにこの技術を発展させ、真に望まれるX線フィルムの写真特性を追究し、実現していきたいと考えている。

[文献]

- 1) H. W. Hoadley: Phot. Sci. & Eng., 18, 226 (1974)
- 2) 堀米耕一: サクラXレイ写真研究, 26 (4), (1975)
- 3) 高野正雄: 日本放射線学会誌, (11), 355 (1975)
- 4) 飯高建士: サクラXレイ写真研究, 29 (3), 48 (1978)
- 5) J. Reynolds et. al.: Radiology, 118, 711 (1976)
- 6) J. L. Price & P. D. Butler: Br. J. Radiol. 48, 872 (1976)
- 7) C. J. Vybrny et. al.: Radiology, 125, 811 (1977)
- 8) K. Doi et. al.: Phot. Sci. & Eng., 21, 269 (1977)
- 9) 山口尚: サクラXレイ写真研究, 33 (5), 52 (1982)
- 10) H. Hirsch: J. Photogr. Sci., 10, 129 (1962)
- 11) A. スタイグマン: 日本写真学会誌, 25 (3), 125 (1962)
- 12) P. Faellence: J. Signal AM, 2, 239 (1974)
- 13) Harbson & Hamilton: Phot. Sci. & Eng., 19, 322 (1975)

- 14) T. A. Babcock & T. H. James: J. Phot. Sci., 24, 19 (1976)
- 15) J. W. Carpenter: Research Disclosure, NO.18431 (1979)
- 16) E. Moisar: Phot. Sci. & Eng., 25, 45 (1981)
- 17) W. West & B. H. Carrol: J. Chem. Phys., 19, 417 (1951)
- 18) P. Gilman et. al.: J. Phot. Sci., 21, 296 (1977)
- 19) T. R. Thompson: Phot. Sci. & Eng., 3, 272 (1959)
- 20) H. W. Wood: J. Phot. Sci., 14, 72 (1966)
- 21) A. M. Churaeva, Rybnikova: Zh. Nauchn. Prikl. Fot., 6, 139 (1961)
- 22) J. H. James: The Theory of the Photographic Process, 4th Ed. p.424 (1977)
- 23) D. M. Sturmer & L. N. Blackburn: Phot. Sci. & Eng., 19, 352 (1975)
- 24) R. S. Eachus & R. E. Graves: J. Chem. Phys., 65, 1530 (1976)
- 25) S. S. Collier: Phot. Sci. & Eng., 20, 43 (1976)
- 26) J. W. Mitchell: Phot. Sci. & Eng., 22, 249 (1978)
- 27) Wilhite: Phot. Sci. & Eng., 22, 322 (1978)
- 28) J. D. Lewis: J. Phot. Sci., 27, 24 (1979)
- 29) G. C. Farnell et. al.: J. Phot. Sci., 27, 37 (1979)
- 30) 池上真平: 写真工業, (6), 89 (1984)
- 31) ヘフナーら: 公開特許公報, 昭58-113928
- 32) P. Broadhead & G. C. Farnell: J. Phot. Sci., 30, 175 (1982)
- 33) 高野正雄ら: 放射線像研究, 3 (1), 39 (1973)
- 34) K. K. Benke & H. J. Mckellar: J. Appl. Phot. Eng., 7 (6), 143 (1981)
- 35) G. G. Attridge: J. Phot. Sci., 30, 197 (1982)
- 36) A. Hirata & S. Honishi: Bull. Soc. Photogr. Jpn., 16, 1 (1966)
- 37) 平田明, 芳西哲: 日本写真学会誌, 36 (6), 359 (1973)
- 38) 小坂橋ら: 公開特許公報, 昭57-197534
- 39) 鈴木ら: 公開特許公報, 昭58-37635
- 40) 松坂ら: 公開特許公報, 昭58-49938
- 41) C. Honda et. al.: 米国特許, No4686178 (1987)
- 42) C. R. Berry & D. C. Skillman: Phot. Sci. & Eng., 8 (6), 346 (1964)
- 43) J. W. Mitchell: J. Phot. Sci., 6, 57 (1958)
- 44) J. G. Calvert & J. N. Pitts, Jr.: Photochemistry, (1966)
- 45) 鈴木ら: 公開特許公報, 昭59-214027
- 46) 鈴木ら: 公開特許公報, 昭60-41035
- 47) C. Honda et. al.: 米国特許, No4639417 (1987)
- 48) 目時ら: 公開特許公報, 昭61-116348
- 49) 保坂ら: 公開特許公報, 昭62-42146
- 50) 吉田ら: 公開特許公報, 昭62-42147
- 51) 鈴木ら: 公開特許公報, 昭62-174739
- 52) 山口尚: サクラXレイ写真研究, 36 (1), 42 (1985)
- 53) 石川直典, 鈴木昭男: 映像情報(M), 17 (1), 100 (1985)