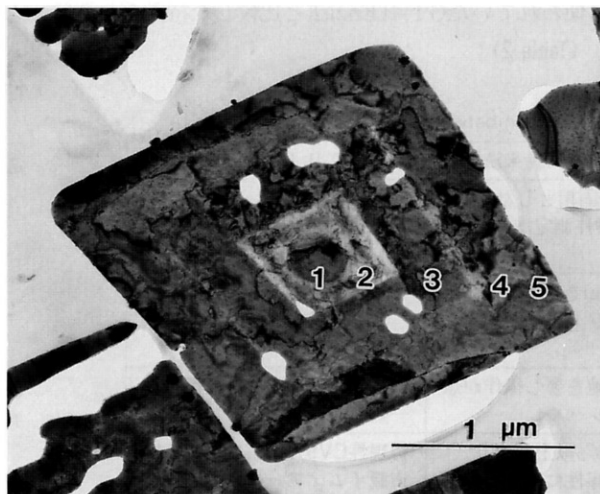


分析電子顕微鏡による ハロゲン化銀微結晶の構造解析

Structural Analysis of a Silver Halide Microcrystal Using an Analytical Electron Microscope

井上雅充
技術研究所分析センター



Abstract:

The structures of silver halide microcrystals were analyzed using an analytical electron microscope. Ultrathin cross sections of silver halide microcrystal specimens (approximately 40nm thick) were prepared by embedding them in Epon and sectioning. The specimens were mounted on a liquid nitrogen-cooled holder and studied. Observation of their internal structures and Energy Dispersive X-ray Analyzer (EDX) analysis were accomplished with an analytical electron microscope.

This procedure was applied to homogeneous, core/shell, and Multi Structure crystals. The boundary patterns observed between different phases of the non-homogeneous crystals agreed with EDX analysis. We believe this method, combined with such others as X-ray diffraction and surface analysis, may have wide applications in the development of high-performance silver halide emulsions.

Inoue, Masamitsu
Analytical Laboratory
Research & Development Center

最近のハロゲン化銀粒子の製造技術の進歩はめざましく、ハロゲン化銀の持つ機能材料としての特徴を極限にまで利用する方向にある。粒子表面と内部で潜像形成過程と現像過程を機能分離した二重構造粒子、光吸収効率を上げるための多重構造粒子等がその好例であり、これらのハロゲン化銀粒子では粒子内でハロゲン組成が変化しており、粒子内部が高沃化銀含有量(10~30mole%)、表面が純臭化銀あるいは低沃化銀含有量である¹⁾。

これらの例で明らかのように、ハロゲン化銀粒子内のハロゲン組成をコントロールすることにより種々の高性能な写真乳剤が得られており、分析的に粒子内ハロゲン組成分布を明らかにすることが重要である。これまでにX線回折法、光電子分光法、電子顕微鏡法等各種分析法を用いての分析例が報告されているが、ハロゲン化銀粒子1個に注目し、その粒子内のハロゲン組成分布を直接的に測定できるのは分析電子顕微鏡だけである。香川、黒崎らはX線マイクロアナライザー、分析電子顕微鏡を用いて粒子内ハロゲン分布の分析可能性を示している²⁾。また、Anthonyらは0.2 μ m厚の平板粒子(T-粒子)のハロゲン分布分析に分析電子顕微鏡を適用している³⁾。ハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡で直接観察することにより内部構造に関する知見が得られ、Hamilton、塩沢らは微粒子、平板粒子の直接観察に適用している。また杉本は平板三重構造粒子を高圧電子顕微鏡で観察し、粒子中に設計値に対応した沃臭化銀の環状模様を観察している^{4), 5)-7)}。

これらの手法でX線回折法、電子分光法等については、その測定結果は無数の粒子の平均値であり、X線マイクロアナライザー、分析電子顕微鏡では組成分布に関する情報しか得られない等、これらの手法を併用してもハロゲン化銀粒子の構造に関する直接的解析とはいえない面がある。また200kV、1000kVの(超)高圧電子顕微鏡による直接観察法でも、電子線を透過する程度の微粒子、平板粒子等はその応用範囲が限られてしまい、通常用いられている多面体粒子にはこのままでは応用できないという問題がある。

今回、以前検討した分析電子顕微鏡によるハロゲン化銀粒子内ハロゲン分布分析で用いた手法⁹⁾を更に発展させ、超薄切片法を用いて100kV電子顕微鏡で電子線を透過可能な約40nm厚のハロゲン化銀粒子超薄切片を作成し、電子顕微鏡による直接観察を試みた。

その結果、多面体粒子でその粒子の内部構造の観察が可能となり、二重構造、多重構造に対応した、層状の境界パターンが確認できた。また、電子顕微鏡に付属しているエネルギー分散型X線分析装置(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectrometer)、電子回折装置等を併用す

ることにより、構造と組成の情報を同時に得ることができ、より確度の高い知見が得られるようになった。

本報告では、手法の紹介とともに、種々の応用例を示す。

2

測定法

2.1 試料準備

測定のための試料作成手順を以下に示す。(Fig.1参照)

- (1)乳剤あるいはフィルムのゼラチン分解、洗浄、遠心分離等によりハロゲン化銀粒子を分離、乾燥する。
- (2)乾燥したハロゲン化銀粒子を少量ゼラチンカプセルに入れる。…(a)
- (3)エポキシ樹脂をカプセルの1/4~1/3程注入し、ハロゲン化銀粒子と良く混合させる。…(b)
- (4)カプセル一杯にエポキシ樹脂を注入し、静置後、加熱し重合硬化させる。…(c)
- (5)硬化したブロックを0.3mm角にトリミングしダイヤモンドナイフを用いて約40nm厚の超薄切片を作成する…(d)
- (6)超薄切片を電子顕微鏡メッシュに採取し、乾燥後カーボンを薄く真空蒸着する…(e)
- (7)冷却ホルダーに上記メッシュを固定し、液体窒素冷却下で電子顕微鏡観察する。必要に応じてエネルギー分散型X線分析装置、電子回折装置等を用いて分析する。

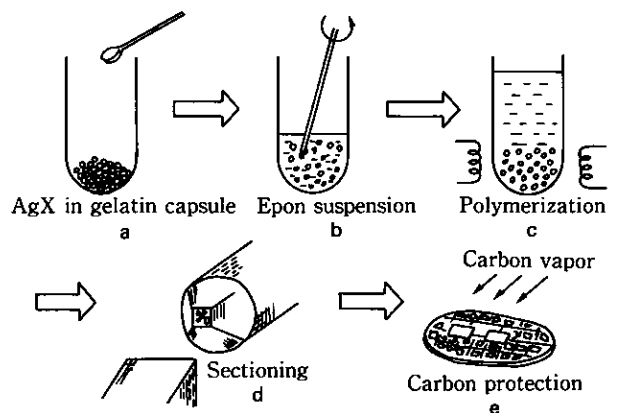


Fig.1 Method of specimen preparation

本法では約40nm厚の超薄切片を作成するため、例えば1 μ mの粒子は25枚の超薄切片に分割されることになる。

2.2 測定の原理

透過電子顕微鏡にEDXによる元素分析機能、構造解析機能等をバランス良く結合した装置が分析電子顕微鏡(ATEM: Analytical Transmission Electron Microscope)であり、電子顕微鏡像に対応する構造、構成元素に関する情報等が得られる。本実験ではH-600型(日立製作所製)を用いた。装置の構成をFig.2に示す。

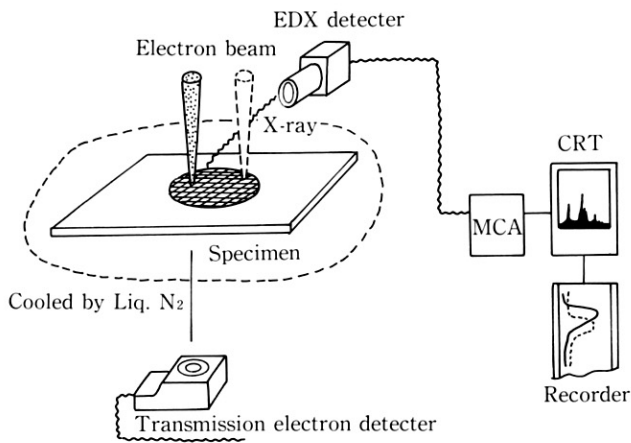


Fig.2 Apparatus

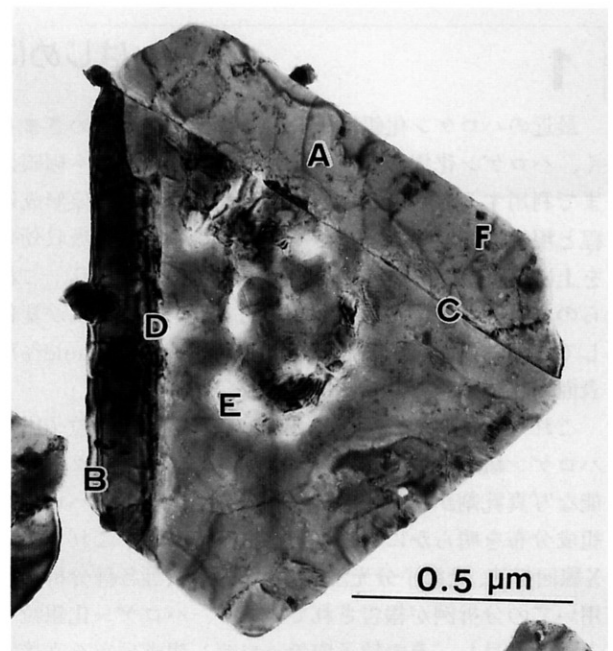


Fig.4 Electron micrograph of an ultrathin cross section of an AgX microcrystal

3 得られる情報 (電子顕微鏡写真の解釈)¹⁰⁾

電子線が物質に入射すると、電子は物質との相互作用が非常に大きくFig.3に図解したような散乱現象を起こす。

物質との相互作用の結果、入射電子の波がそのまま通り抜ける透過波のほかには弾性散乱波、非弾性散乱波等が生じ、これらの電子波のさまざまな挙動により物質の外形や内部構造が観察できるわけである。試料がハロゲン化銀の場合は、電子線照射によりプリントアウト銀の発生が起き電子顕微鏡像の解釈をより困難にしている。

ここでは、今回撮影した電子顕微鏡写真Fig.4を例に、その像解釈について説明する。

(1)等傾角干渉縞一写真のAに対応するパターン、このパターンが現れるのはFig.5のように結晶片が湾曲している場合であり、この場合、格子面のどこかでBragg条件が満足され回折が起こる。回折線は対物絞りでカットされるため、その場所は暗くなる。今回の試料のように超薄切片が波打っていると等傾角干渉縞は結晶片のいろいろな部分で現れる。

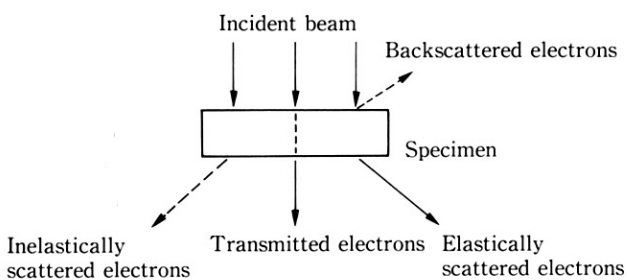


Fig.3 Interaction between electron and substance

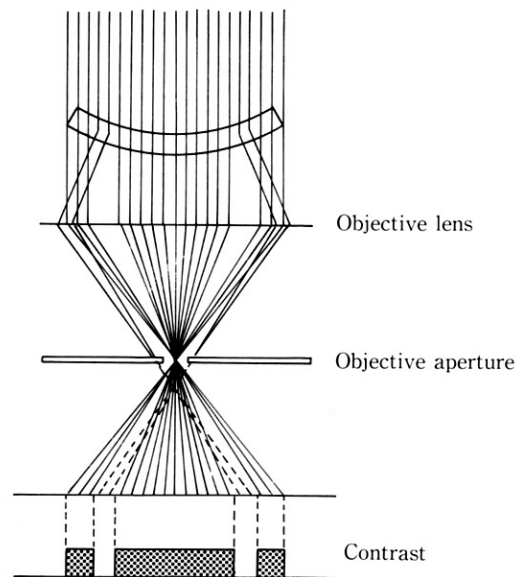


Fig.5 The origin of a bend contour

(2)等厚干渉縞一写真のBに対応するパターン、Fig.6のように電子線が入射する表面と回折波が結晶外に出る表面とが平行でない場合、入射波と回折波との共鳴により厚さの等しいところに沿って縞模様が見れる。

(3)転位—結晶内の線状の格子欠陥を転位という。写真のCに対応するパターンが転位の例であり、電子顕微鏡では転位そのものが見えるのではなく、その周囲の格子が歪んでいるため、他の場所と回折強度の差により暗く見えるのである。

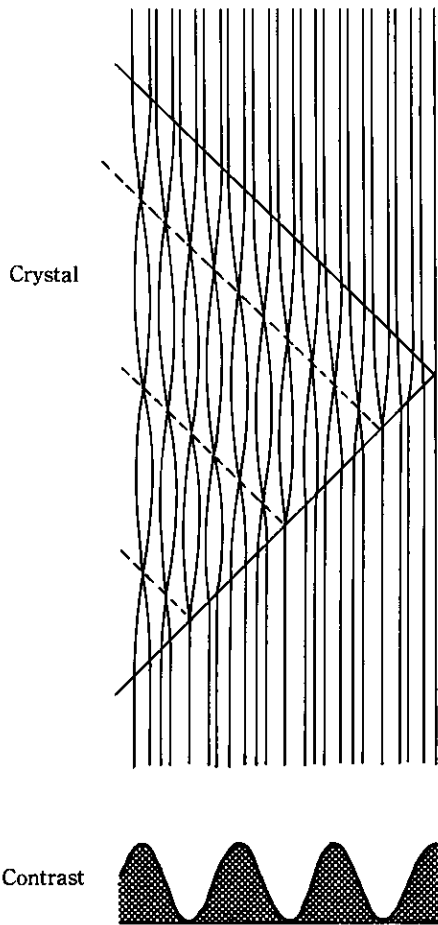


Fig. 6 The origin of a thickness fringe image

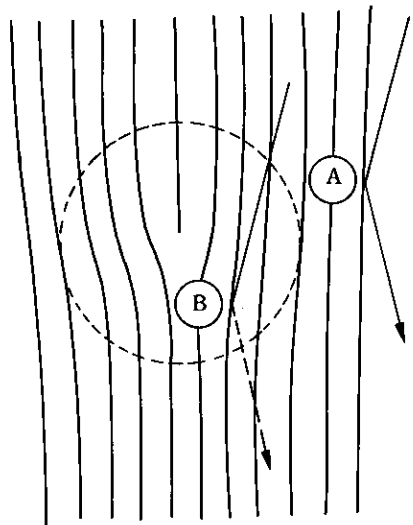


Fig. 7 The origin of an edge dislocation image

Fig.7 に刃状転位の場合を図示したが、転位から遠い点 A では、Bragg条件が満足されるが、近い点Bでは満足されない。

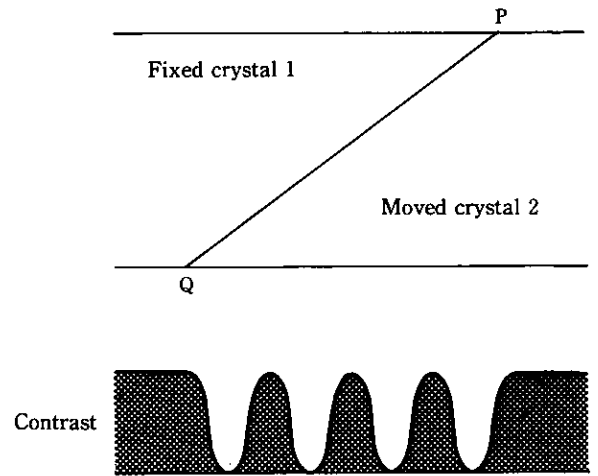


Fig. 8 Possible geometry of a stacking fault

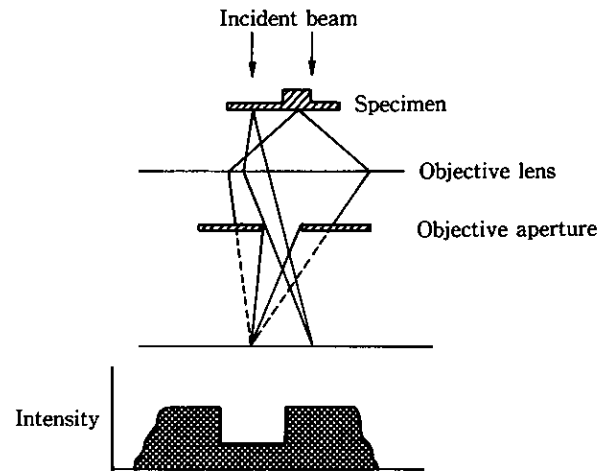


Fig. 9 The formation of a mass-thickness contrast

(4)積層欠陥—結晶の面欠陥を積層欠陥という。写真のDに対応するパターンが積層欠陥の例であり、等厚干渉縞と同じような縞模様が現れる。Fig.8のように積層欠陥面 (Fig.8ではPQ) は2つの結晶の界面、Fig.6の結晶の縁は結晶と外との界面と考えれば、外に結晶が有るか無いかの違いだけで縞模様の現れるのはほぼ同じ考えかたで説明がつく。

また結晶粒界、双晶面などでもこれと同様の縞模様が観察される。

(5)厚さ、密度—試料の厚さ、密度によって電子顕微鏡像にコントラストが発生する (Fig.9)。電子線照射によるダメージを防ぐためにハロゲン化銀粒子片は液体窒素により -150°C 程度に冷却されており、室温からこの温度までの熱変化により膨張、収縮、亀裂の発生等種々の変形を起こしており、このことも粒子の内部構造を

4

解析する手掛かりとなる場合がある。写真では粒子片内部にリング状に明るいコントラストを与える部分が有り (E 部分)、この粒子片が二重の構造を成していることが推察される。

- (6)格子像、モアレ像—H-600型電子顕微鏡の格子分解能は0.2nmであるが、冷却下での観察ではここまでの性能は期待できず、臭化銀の(200)面0.289nmの格子像観察は困難である。しかしFig.10のように、面間隔の異なる格子面が重なった場合には、モアレ像が観察できる。
- (7)プリントアウト銀—試料は上述のように冷却しているが、プリントアウト銀の発生を全く無くすというわけにはいかず、写真のFで示したような黒点が観察される。

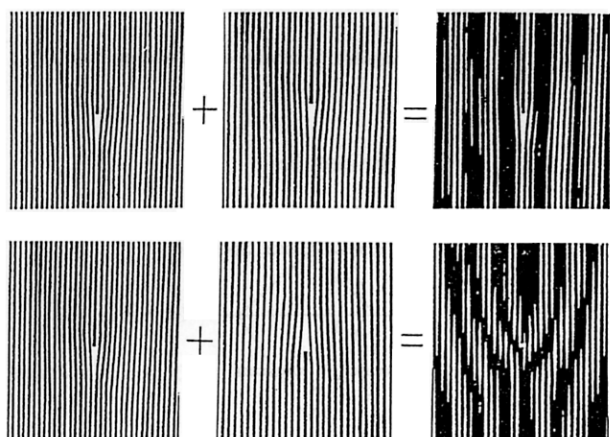


Fig. 10 Parallel moire patterns of overlapping dislocations

本法を用いてTable 1に示す3種の試料に適用した結果を以下に示す。いずれの試料もダブルジェット法により作成した単分散性の高い微結晶である。No. 2、3はNo.1を核としており、No.2はコア/シェル型二重構造、No.3はNo.1を核とする5層構造を持つ多重構造微結晶(MSC: Multi Structure Crystal)である。

SOR光を利用した高分解能X線回折装置による各試料の(420)面の回折プロファイルを図.11に示した。No.1は沃化銀含有率2.7mole%に極大値を持ちテーリングの大きいプロファイルが得られた。No.2は沃化銀含有率4.3mole%、9.7mole%の2つの極大値を与えコア/シェル型二重構造を示唆している。またNo.3は3つの極大値を与え多重構造を示唆するプロファイルが得られている。

Specimen	Diameter	AgI concentration	Note
No.1	0.8 μm	Homogeneous 2.6 mole%	Core for No.2 and 3
No.2	1.12 μm	Core: 2.6 mole% 2nd phase: 10.0 mole%	No.1 plus shell
No.3	2.0 μm	Core: 2.6 mole% Succeeding phases: classified	No.1 plus multiple phases

Table 1 Specimen design characteristics

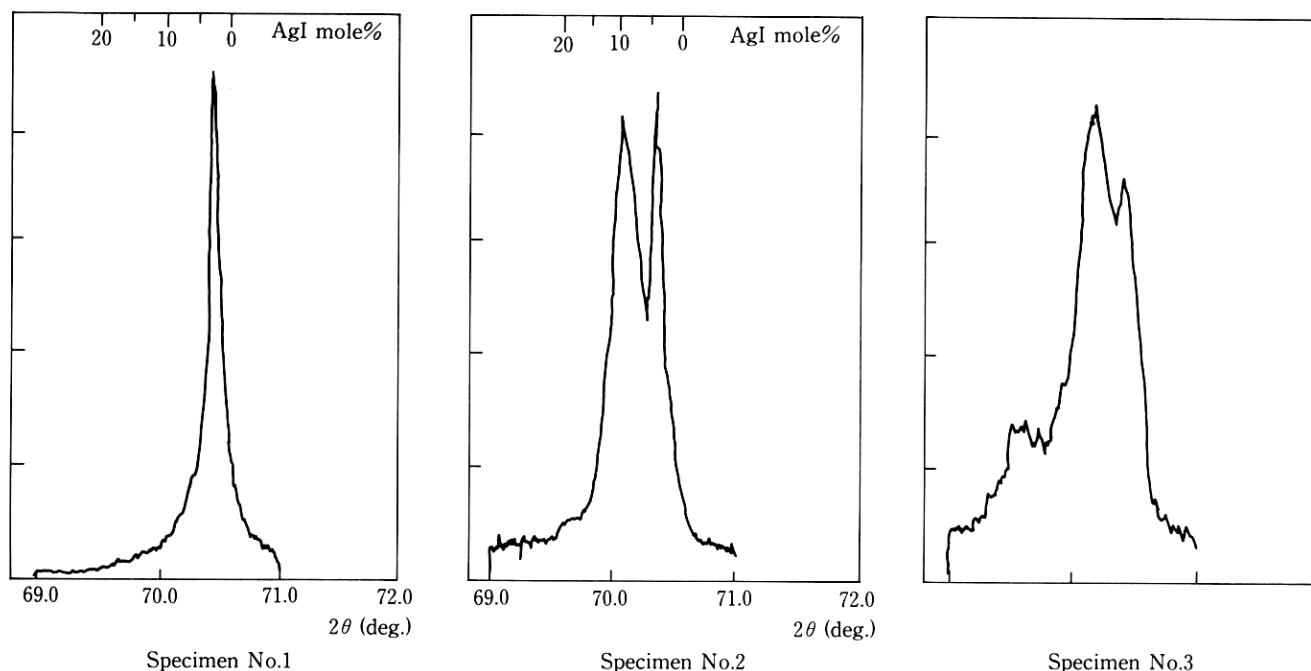


Fig. 11 X-ray diffraction profiles

4.1 試料No.1

Fig.12に超薄切片の電子顕微鏡写真及びEDX分析結果を示す。本試料は沃化銀含有率2.6mole%の均一組成の結晶サイズ0.8 μ mの沃臭化銀結晶である。結晶成長は2段階で

行っており、超薄切片写真に核部、成長部の境界パターンが認められる。EDX分析では沃化銀含有率2.5mole%という結果が得られ、設計値、X線回折の結果とよく一致している。

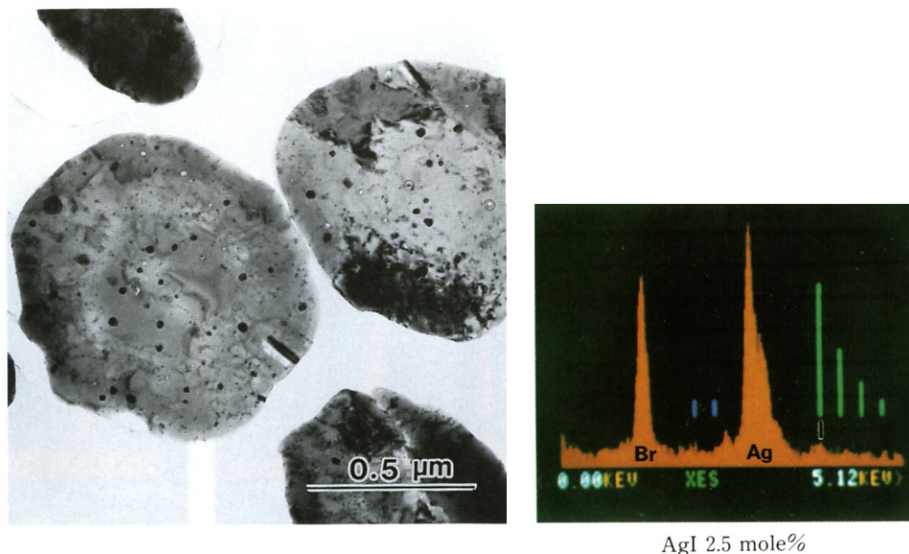


Fig.12 Electron micrograph of an ultrathin cross section and EDX analysis (Specimen No. 1)

4.2 試料No.2

Fig.13に超薄切片の電子顕微鏡写真及び切片中のコア部(1)、シェル部(2)でのEDX分析結果を示す。超薄切片写真中でコア/シェルの境界が明瞭に観察できる。EDX分析

による2層の沃化銀含有率測定結果は、コア部3.5mole%、シェル部9.0mole%であり、X線回折法で得られたコア部4.3mole%、シェル部9.7mole%という結果とほぼ一致している。

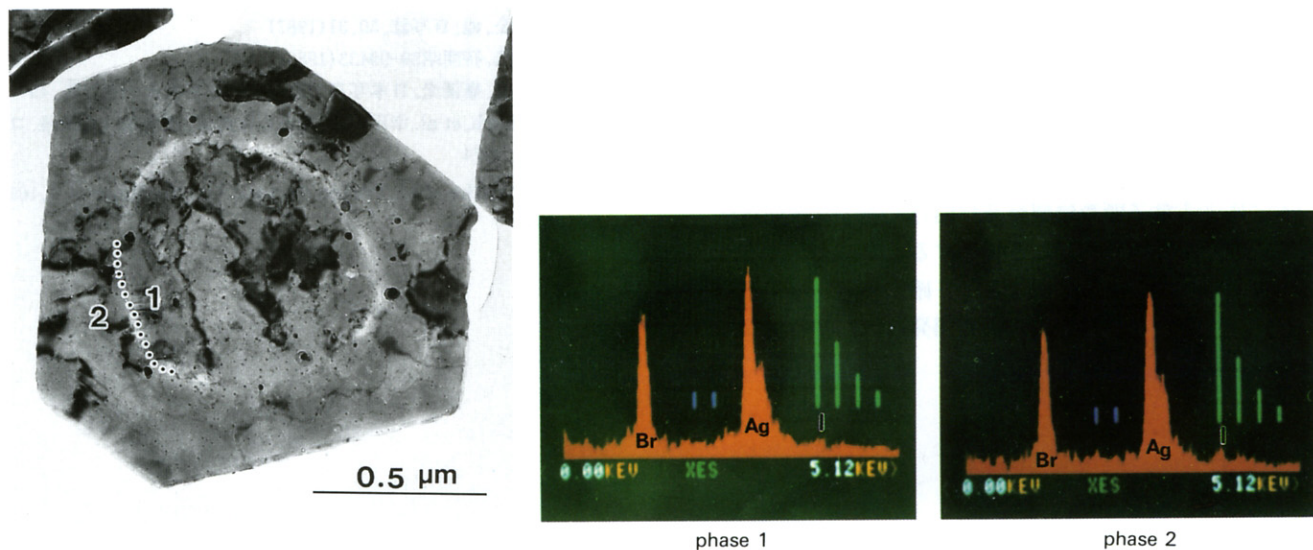


Fig.13 Electron micrograph of an ultrathin cross section and EDX analysis of phases 1 & 2 (Specimen No.2)

4.3 試料No.3

No.1を核とし5層構成の多重構造結晶である。Fig.14に超薄切片の電子顕微鏡写真及び写真中の2、3のEDX分析結果を示した。超薄切片中に5層間の境界が、亀裂の

発生、明暗コントラスト、プリントアウト銀の並び等によって区別でき、5層構成であることが確認できる。またEDX分析結果でも各層間で明らかな組成差が認められた。Fig.14に2、3層のEDX分析結果を示す。

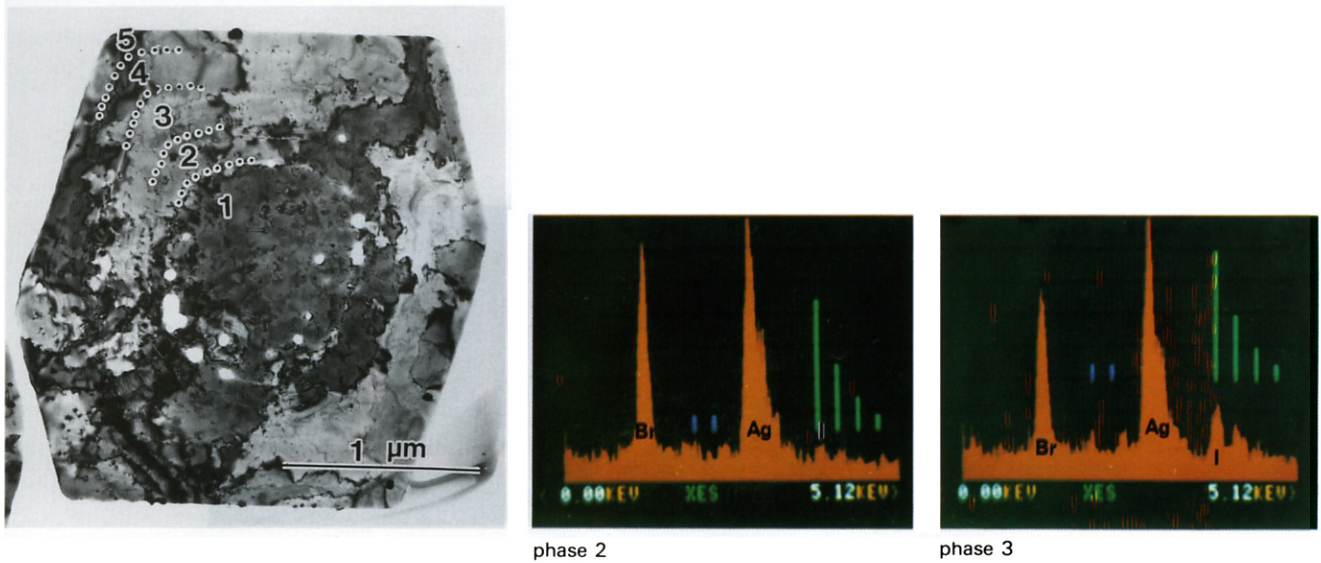


Fig.14 Electron micrograph of an ultrathin cross section and EDX analysis of phases 2 & 3 (Specimen No.3)

5

まとめ

ハロゲン化銀微結晶、特に電子線が透過できないような多面体結晶において、その超薄切片を電子顕微鏡で観察・分析することにより、内部構造に関する知見が得られることがわかった。本法のポイントは4の応用例で明らかのように、内部構造を直接見ることができる点にあり、複数の層構造を持つハロゲン化銀微結晶では、超薄切片の電子顕微鏡写真に結晶成長段階に応じた境界パターンが得られることがわかった。

本法による電子顕微鏡観察及びEDX分析をX線回折法、光電子分光法等他の測定法と併用することにより、ハロゲン化銀微結晶の構造に関するより確度の高い情報が得られ、今後新たな写真乳剤の研究開発に対し、有効な知見を提供するものと確信している。

●参考文献

- 1) 小坂橋洗夫、日写誌、49、7 (1986)
- 2) 香川興勝、黒崎和夫、分析機器、14、95 (1976)
- 3) J.Anthony, et al., 特開昭58-113927 (1983)
- 4) J.F.Hamilton, Photogr. Sci. Eng.,11,57 (1967)
- 5) 塩沢猛公、日写誌、34、16 (1971)
- 6) 塩沢猛公、日写誌、35、138 (1982)
- 7) 塩沢猛公、他、日写誌、50、31 (1987)
- 8) 杉本忠夫、特開昭59-99433 (1986)
- 9) 井上雅充、嶺清光、日本写真学会昭和59年年次大会要旨集、49
- 10) P.B.Hirsch, et al.,幸田成康、諸住正太郎訳、透過電子顕微鏡、コロナ社、1974
- 11) T.Yamanaka et al., Photon Factory Activity Reports, 3,105 (1985)