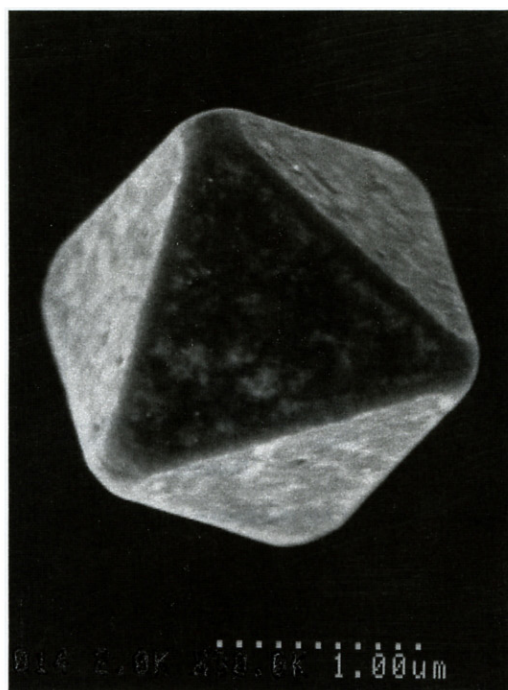


# 多重構造結晶の性質と増感機構

## Properties and Sensitization Mechanism of Multi Structure Crystals

中山知是  
大谷博史  
松坂昌司  
感材生産本部  
第1開発センター



### Abstract:

The results of fundamental studies concerning Multi Structure Crystals (MSCs), the new silver halide photographic emulsion grains used in Konica GX series color negative films, are reviewed.

First, the study of crystal growth led to the creation of an excellent monodispersed emulsion grain, with a highly complicated structure.

Second, new analytical methods of investigating grain structure were applied, including high resolution X-ray diffraction measurement employing synchrotron orbital radiation. These studies showed that MSCs do indeed have a multi-structure and are formed almost precisely as they are designed.

Finally, research into the fundamental process of sensitization in MSCs has revealed the very attractive property of surface dye adsorption, as well as surprising electronic behavior in the grain.

Nakayama, Tomoyuki  
Ohtani, Hirofumi  
Matsuzaka, Syoji  
Development Center Section No. 1  
Photo Production Headquarters

# 1

## 序

コニカカラーネガフィルムGXシリーズは、高感度、高画質をもたらす多くの要素技術の開発により実現されたものであるが、高感度化という点においては—特に超高感度フィルムGX3200を支える技術として—新しい高感度ハロゲン化銀結晶の開発が必須であった。この新しい結晶が多重構造結晶 (Multi Structure Crystal、略称MSC) である。

MSCは、直径0.3~2.0 $\mu$ mの単分散性に優れた沃臭化銀微結晶内部にハロゲン組成の異なる3層以上の層を持ち、通常最表層のAgI含有量は、内部層のAgI含有量より低くなっている (Fig.1)。MSCは、最も感光量子効率が高くなるように、これらの各層のAgI含有量、厚さを最適化し、製品化されている

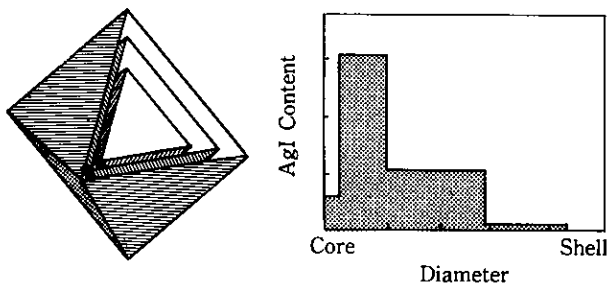


Fig.1 Conceptual sketch of AgI distribution in MSC<sup>1)</sup>

MSCの諸特性は、結晶技術を開発する過程で、次のような基礎的研究により明らかになっていった。

- (a)結晶成長に関する基礎研究
- (b)微結晶の構造解析に関する研究
- (c)増感機構に関する基礎研究

(a)および(b)の研究により、nmオーダーでの結晶構造の制御およびその評価が可能になった。実際、設計とほぼ同等の結晶が得られていることが明らかになっている。

一方、(c)では、分光増感、化学増感及び感光過程の基礎的研究によりMSCの特異的性質が明らかになり、これと関連して増感上の効果が調べられた。その過程でMSCの内部高AgI含有層の存在が増感上必須のものであることも明らかになってきた。次のような増感効果が明らかになっている。

- (d)低AgI含有層表面への分光増感色素吸着性改良—最適な化学増感との共存
- (e)内部高AgI含有層の電子捕獲による電荷分離—再結合抑制効果

(e)に関しては、我々は、従来提案されているコア/シェル粒子の増感機構とは異なるモデルを提案している。

本論文では、MSCの技術の背景にあるこれらの基礎的研究の成果について報告する。

# 2

## 結晶成長機構

MSCの結晶成長では、混合溶液中の銀イオン濃度(pAg)、pHを制御し、また銀イオン、ハライドイオンの混合溶液への供給速度を結晶成長速度に依存して制御する必要がある。そのために、沃臭化銀の結晶成長速度に関する研究が行なわれ、次のような成長機構上の問題を克服することができた。

MSCの各層の厚さは数nm程度の精度で制御する必要があるが、このような精密な制御を微粒子系で行うためには、結晶成長の高度な単分散性が要求される。ハロゲン化銀微結晶の成長は液相成長であり、表面反応律速機構及び拡散律速機構の両方を含むものであるが、単分散性をよくするには極力拡散律速機構にする必要がある。一方、MSCに増感上、必須である高AgI含有のAgBrI微結晶は、特に(111)結晶面の成長において表面反応律速になり、非常に粒径分布が広がってしまう<sup>3)</sup>。従って、AgI含有率の高い高度な単分散性をもつ乳剤粒子を得ることは困難であった。

松坂らは、このような高AgI含有のAgBrI微結晶の成長において、成長時にテトラアザインテン化合物を存在させる事により表面反応を促進させ、成長機構を表面反応律速から拡散律速に転換させることができることを見いだした<sup>3)</sup> (Fig.2)。この結果、単分散性の優れた微結晶を得ることができた。

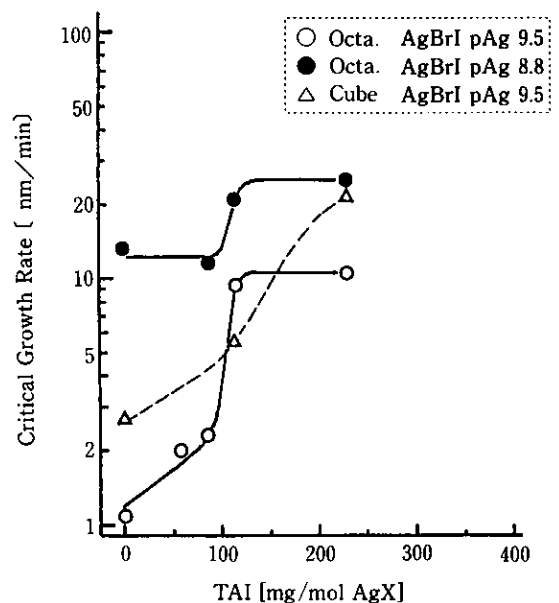


Fig.2 Critical growth rate vs. amount of TAI added<sup>3)</sup>

### 3

### 多重構造結晶の構造解析

MSCの構造を実用上最適化するには、結晶構造を正確に把握することが必要である。MSCは、従来のハロゲン化銀微結晶に比べ、非常に複雑な構造を持っている。そこで、従来からの粉末X線回折法に加え、より組成及び空間分解能に優れた解析法が用いられた。次に示す方法によりMSCの構造を解析し、実際にMSCが多層構造を形成していることを確認し結晶設計に応用した。

#### 3.1 X線回折法

我々は、粉末X線回折法を利用して、MSCの各層の形成過程と成長した結晶のハライド組成分布の評価を行った。

Fig.3は、X線としてCuk $\alpha$ 線を用いたMSCの成長過程の粉末法X線回折パターンである。成長に伴いハライド組成の異なる層が形成されていくようすがわかる。結果として、成長終了後の回折スペクトルは、結晶内のハライド組成分布が均一なもの（均一組成結晶）に比べて半値幅が広く、組成上の分布があることを示している。

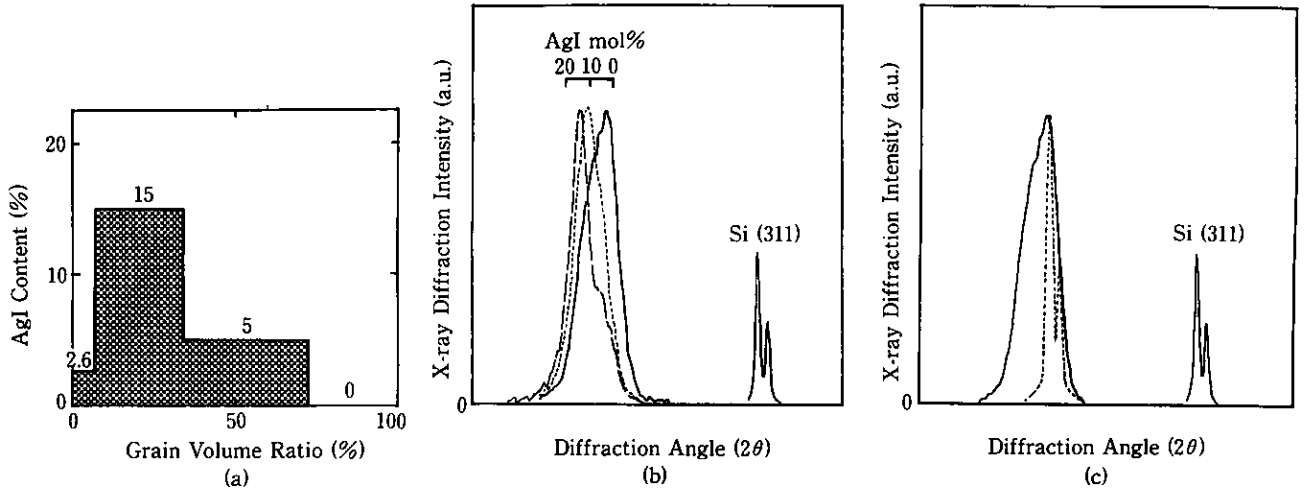


Fig. 3 X-ray diffraction patterns from MSCs' (420) lattice plane at various growth stages. (a) design of multi structure (b) diffraction spectra at 1.4  $\mu\text{m}$  (broken line), 1.8  $\mu\text{m}$  (dotted line) and growth end (solid line). (c) diffraction spectra at growth end (solid line) and AgBr grains (dotted line). These spectra are normalized at peak intensity.

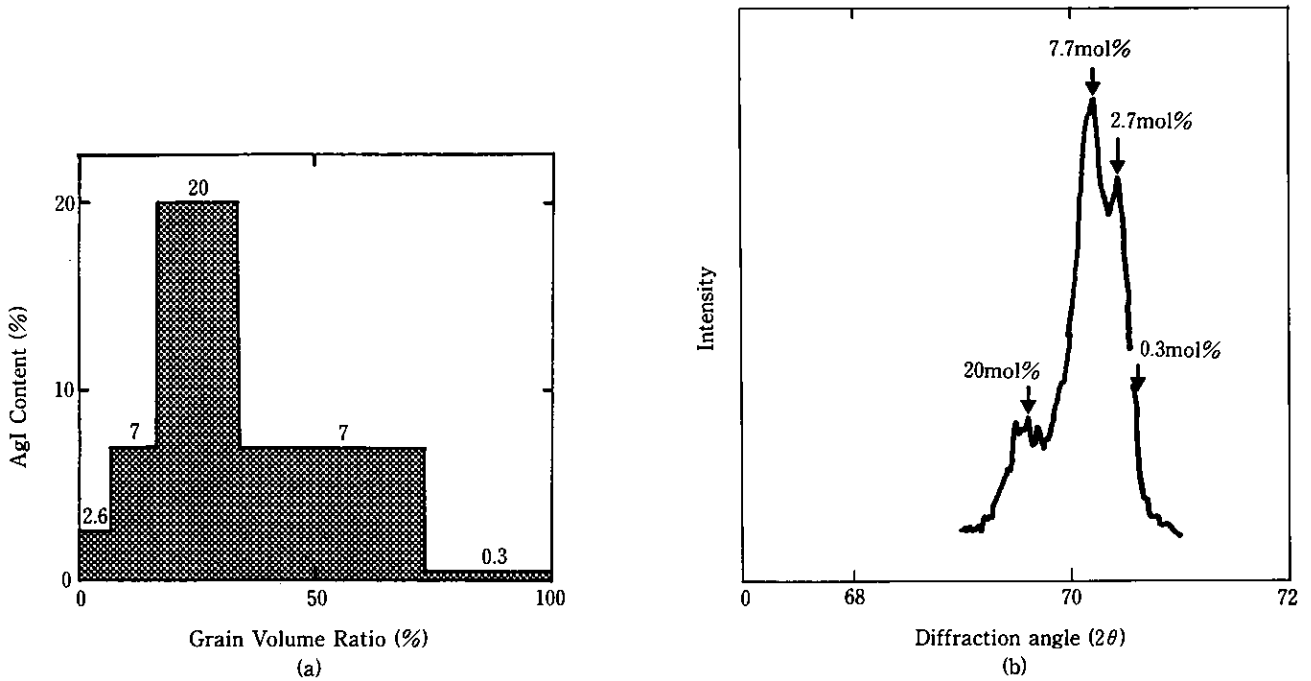


Fig. 4 X-ray diffraction pattern from MSCs' (420) lattice plane by SOR Ring. (a) design of multi structure (b) X-ray diffraction pattern. Each peak is attributed to the halogen distribution in a grain.

ところでCuka線は、二重線であり、MSCのような複雑な結晶を解析するにはその分解能は必ずしも十分であるとはいえない。シンクロトン軌道放射光 (SOR) を利用するとより単色性の良いX線を得ることができる。これを用いた回折スペクトルをFig.4に示す。この方法では、MSCのような複雑な構成を持つ微結晶においても沃素イオン含有率について1モル%以下の組成差の検出が可能であり、ハライド組成についてのより精確な同定が可能になった。Fig.4に示した回折線ピークの回折角は、結晶設計値のAgI含有率から期待される位置にほぼ一致しており、組成の異なるAgBrI各層がほぼデザインどおりに形成されていることがわかる。

### 3.2 結晶超薄膜切片の電子顕微鏡による

#### 層構造の直接観察

上記のX線回折法では、ハライド組成の同定は可能であるが、MSCの層構造そのものを評価することはできない。井上らは、これを直接、乳剤粒子において観測する方法

を開発し、初めてMSCが実際に多層構造になっていることを示した。

井上らは、ハロゲン化銀粒子をエポキシ樹脂に包埋、重合硬化後、厚さ40nmの超薄膜片に切断し、透過型電子顕微鏡により液体窒素温度でその像を観測した。Fig.5にその電子顕微鏡写真を示す。MSCでは層構造が明瞭に観察されている。一方、組成分布の均一な結晶では、このような構造は観察されていない。この方法で構造が観測できるのは、ハライド組成の違いにより熱膨張率が異なり試料冷却時に歪みが発生するためであると考えられている。

またX線マイクロアナライザーを用いて、この切片の線分析を行うことにより各ハライドイオンの結晶内分布も同時に測定できる。Fig.5に示した粒子については、層によりハライド組成が異なっていることも明らかにされている。

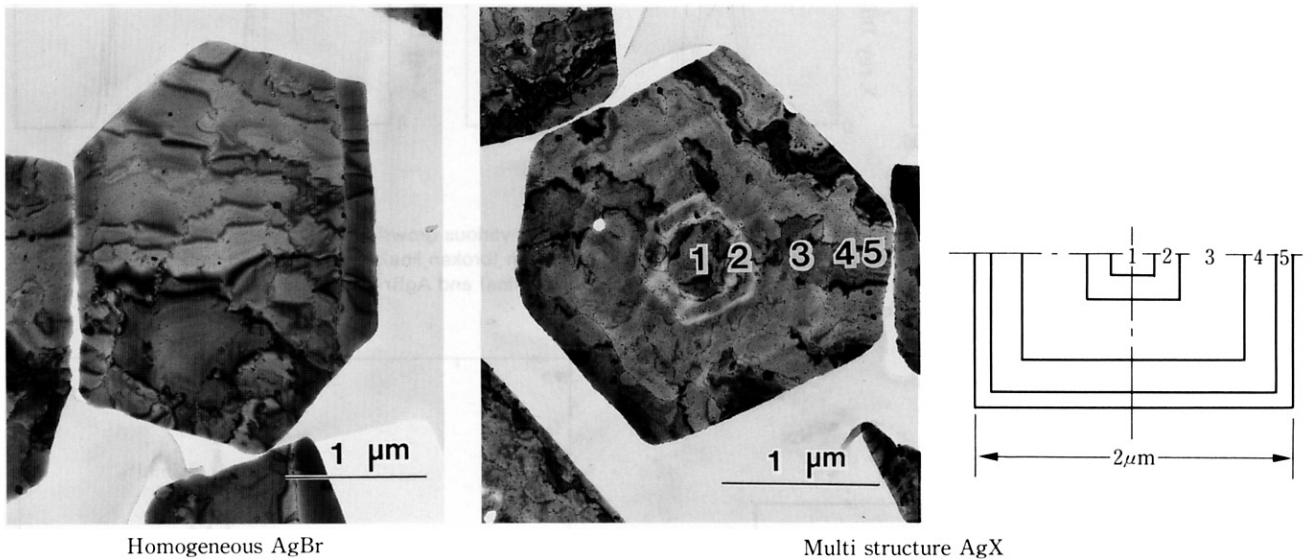


Fig.5 Electron micrographs of silver halide grains' cross section.<sup>5)</sup>  
(a) homogeneous AgBr grain (b) AgBrI Multi Structure Crystal (c) design of Multi Structure

## 4 多重構造結晶の感光過程

### 4.1 結晶表面の化学増感適性と増感色素の吸着

カラーネガ用感材として用いられるハロゲン化銀微結晶には、通常、金・硫黄増感により10倍以上の増感が施されている。この増感効率は、結晶表面の沃素イオン含有率に依存していることが知られている。<sup>7)</sup> 即ち、表面沃素イオン量が多い場合には、硫黄イオンの反応により形成されるAg<sub>2</sub>Sクラスターが分散してしまい潜像形成効率が低下すると考えられている。従って、有効な増感を行

うためには表面沃素イオン含有率が低いことが望ましい。

一方、分光増感色素の吸着性もまた表面の沃素イオン含有率に依存する場合が多い。この場合には、たとえばオキソシアニン色素などは、沃素イオン量が多い程吸着力が強くなる傾向を示すことが多い。<sup>8)</sup> 写真性能上は増感色素の吸着力は強いことが望まれ、従って、増感適性と色素吸着適性の間には矛盾する要求がある。

大谷らは、MSCの分光増感機構の研究の過程で、この点について特異な挙動を観測し、増感研究に有用な示唆を与えた。<sup>9)</sup>

Fig.6(a)は、緑色分光増感能を示す典型的なオキサカルボシアニン色素である。この色素のハロゲン化銀乳剤粒子への吸着係数は、結晶表面の沃素イオン含有率が増加するに従い、単調に増加することが知られている。ところが、Table 1に示す乳剤を用いて、この色素の吸着等温線を測定したところ、MSCは、最外層AgBrであるにもかかわらず、同一晶癖のAgI含有率0.3mol%の均一組成結晶より吸着が強く、デザインされた表面AgI含有率の値では吸着挙動を説明できないことがわかった (Fig.6(b))。この結果は、MSCの吸着性に結晶内部の高AgI含有層の影響が現れていることを示唆しているが、今のところその機構についてはわかっていない。沃素イオンの表面への局所的な滲みだし等の疑問は、近年のハロゲン化銀微結晶における表面ハライド組成分析の進歩により近い将来明らかになるであろう。

かにされるであろう。

MSCが化学増感適性と共存できる吸着性を持つことは増感研究上重要な知見であった。

Table 1

	habit	size	halide composition	shell iodide content	thickness of shell
Em. A	octa.	2.0 $\mu$ m	AgBr	0mol%	—
Em. B	octa.	2.0 $\mu$ m	AgBr(I Homo)	0.3mol%	—
Em. C	octa.	2.0 $\mu$ m	MSC	0mol%	0.10 $\mu$ m

Em. C	Core	Shell	
	AgBr <sub>85</sub> I <sub>15</sub>	AgBr <sub>85</sub> I <sub>5</sub>	AgBr
		( $\mu$ m)	0.9 1.0

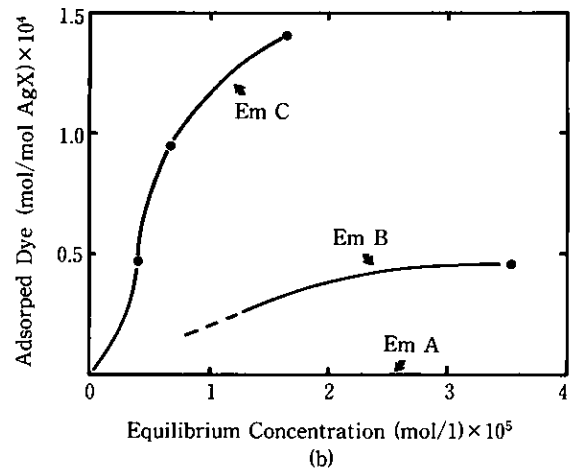
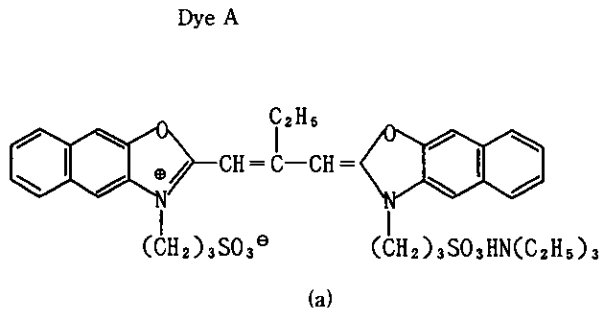


Fig.6 Structure of green sensitizing dye A (a) and adsorption isotherms of dye A on emulsion grains A, B and C (table 1) at 55°C (b).<sup>9)</sup>

## 4.2 増感機構の電荷分離モデル

### 4.2.1 正孔捕獲モデル

MSCは、結晶内部 (コア) に高AgI含有層を、表面側 (シェル) にそれより低濃度のAgI含有層を持つ内部高AgI含有型の沃臭化銀コア/シェル粒子である。このタイプの結晶の感光量子効率、一般に均一組成粒子よりも高いことが知られている。これは、ハロゲン化銀の感光過程そのものにおける効果であり、色素あるいは晶癖によって左右されないバルクの構造に依存した固有の増感効果である。

Bandoらは、このメカニズムとして内部高AgI含有層の正孔捕獲モデルを提案した (Fig.7)。分光増感系では、増感色素からハロゲン化銀への電子移動が起き、潜像 (銀クラスター) が形成されるが、同時に残る色素ラジカルから正孔も注入される。注入された正孔は、ハロゲン化銀内部で自由電子と再結合したり、あるいは銀クラスターに捕獲されその熱分解 (潜像破壊) を促進する。即ち、

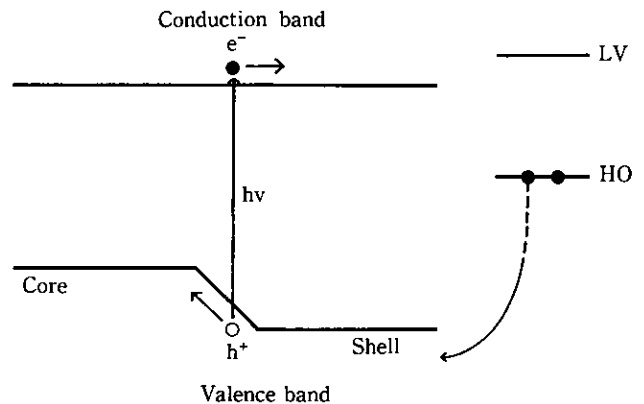


Fig.7 Hole trapping model proposed by Bando et al.<sup>11)</sup>

減感作用を持つ。ところで、沃臭化銀の価電子帯準位は、沃素イオン含有率が高くなるほど上昇する—真空準位に近づく。従って、コア/シェル粒子では、内部の高AgI含有層に正孔が捕獲され表面の感光核と空間的に分離し、

そこでの再結合、潜像破壊が減少する可能性が出て来る。これが、正孔捕獲モデルの概要である。

しかし、典型的な緑色あるいは赤色増感色素の最高占有準位とハロゲン化銀の価電子帯のエネルギー差は、約0.5eV以上であり、熱的励起による正孔注入の速度は小さいはずである。実際、電子スピン共鳴により測定した色素ラジカルの寿命には秒以上のオーダーの成分があり (Fig.8)、少なくとも感光現象の起きている間は正孔は色素に捕獲されている。また、正孔注入に対応した潜像破壊は遅延現象法により評価できるが、均一組成粒子においてすら正孔寿命との対応関係は得られなかった。

従って、分光増感系での増感の機構として、このモデルが実際に有効かどうかは疑問がある。我々は、この疑問から出発し、MSCの電子的性質を調べ、その感光過程上の効果について考察した。

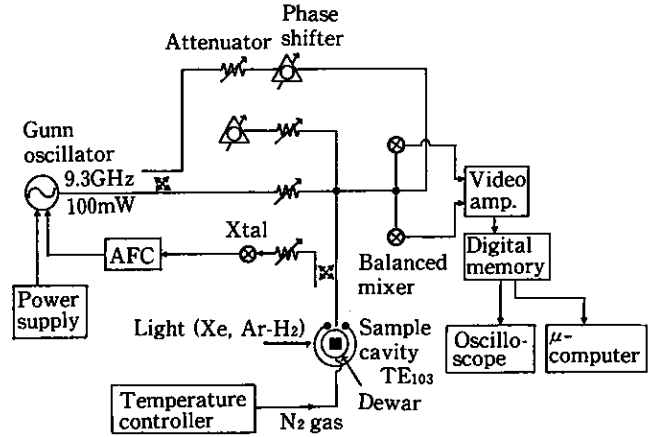


Fig.9 Block diagram of microwave photoconductivity measurement system

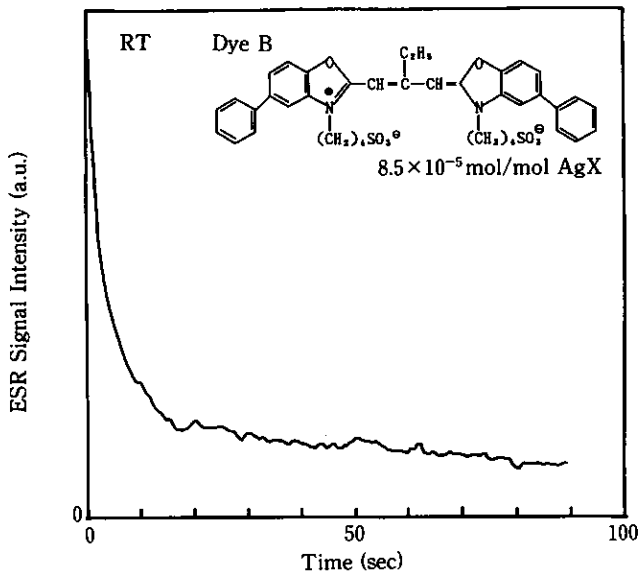


Fig.8 ESR signal decay curve of dye B radical adsorbed on MSC

#### 4.2.2 MSCの電子的性質

ハロゲン化銀微結晶の自由電子の挙動を観測する方法としては、フリーキャリアによるマイクロ波の吸収を利用したマイクロ波光伝導度測定法がよく知られている<sup>14)</sup>。測定値Iは、

$$I(t) = A \times n(t) \times \mu_d \quad \dots\dots(1)$$

である。ここで、Aは装置定数、n(t)は時刻tでのフリーキャリア数、 $\mu_d$ はドリフト易動度である。純度のよいハロゲン化銀では、

$$\mu_d (\text{自由電子}) \gg \mu_d (\text{正孔}) \quad \dots\dots(2)$$

であり、正孔からのシグナルの寄与は無視できる<sup>15)</sup>。乳剤粒子の場合には不純物や格子不整の状況により(2)式の関係は変動するが、ここではKellog<sup>14)</sup>に従い自由電子のみを観測しているとした。

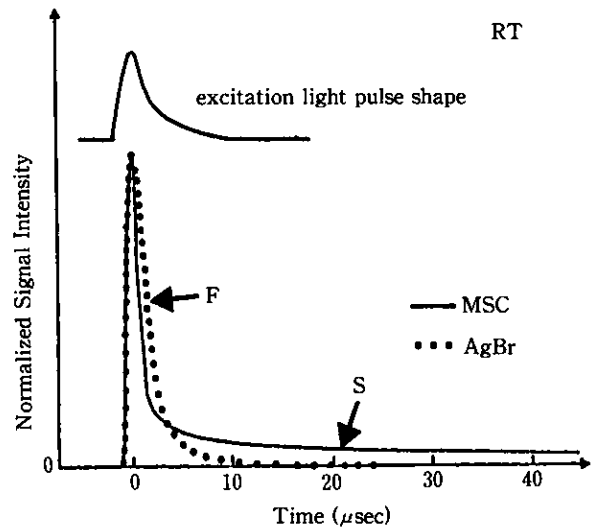


Fig.10 Microwave signal transient curves of 2.0 $\mu$ m octahedral MSC and AgBr emulsion grains at RT excited by 3.3eV radiation.

Fig.9に我々が用いた測定系を示す。Xバンドのマイクロ波を利用し、TAC膜上に乳剤を塗布した試料を測定した。励起光源として、パルス幅 $\sim 2\mu$ sのXeフラッシュランプまたは $\sim 50$ nsのAr-H<sub>2</sub> gas spark光源を用い、光子エネルギー3.3eV(バンド幅0.4eV)、励起光強度 $10^{12}$  photons/cm<sup>2</sup>の光子でハロゲン化銀固有吸収帯を励起した。

Fig.10は、室温における、Fig.2に示した構造を持つMSCとAgBr粒子のパルス照射後の自由電子の減衰曲線である。MSCには、励起パルス幅内の減衰成分 (Fig.10 矢印F) の他に著しく減衰の遅い成分 (寿命 $\tau_s \geq 10\mu$ s) (Fig.10 矢印S) が観測された。Fig.2(a)とほぼ同様の構造を持つ幾つかのMSCについても同様の結果が得られた (Fig.11)。

F成分の減衰は一次過程に従い、その温度依存性はAgBrと同じであった (Fig.12)。一方、減衰特性の沃素イオン含有率依存性を調べたところ、S成分のような $10\mu$ sオーダー

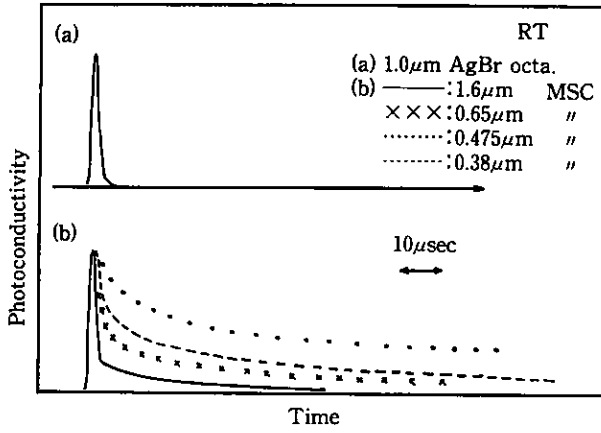


Fig. 11 Microwave signal transient curves of various Multi Structure Crystals.

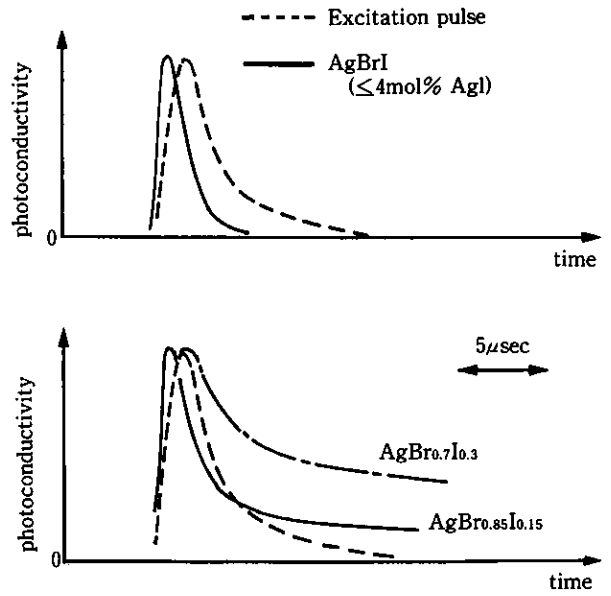


Fig. 13 Comparison of microwave signal curves among various AgBrI emulsion grains with homogeneous structure at RT. The curves are normalized at peak intensity.

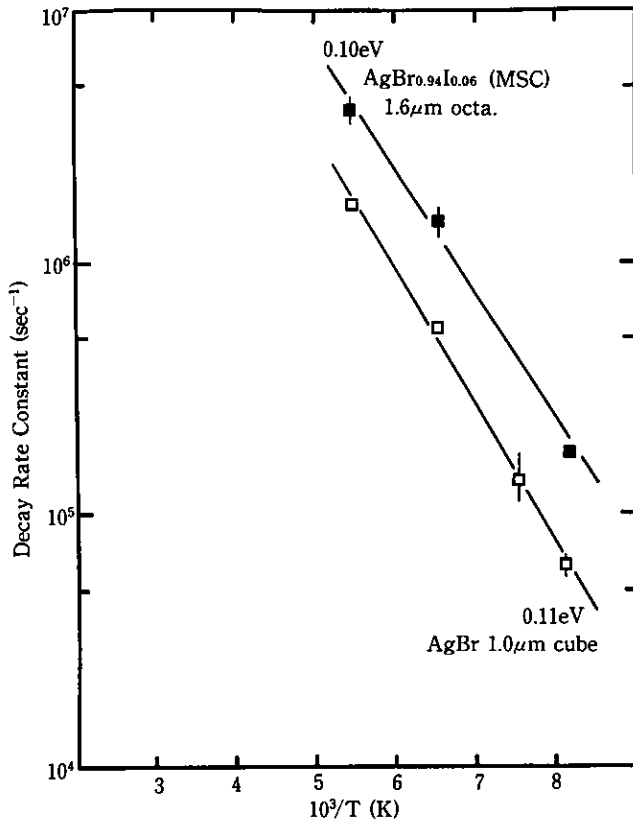


Fig. 12 Temperature dependence of free electron decay rate constant.

以上の遅い減衰過程は、高AgI含有率のAgBrI粒子の特徴であることがわかった (Fig.13)。従って、S成分は、MSCの高AgI含有層の存在に起因していると考えられる。更に、S成分とF成分のマイクロ波シグナル強度 (=光伝導度)の温度依存性を測定したところFig.14のような結果を得た。F成分はAgBrと同様の依存性を示し、これらはハロゲン化銀結晶の微視的電子移動度 $\mu_m$ の温度依存性に近づく。従って前述のFig.12に示した結果と合わせ、F成分は、低

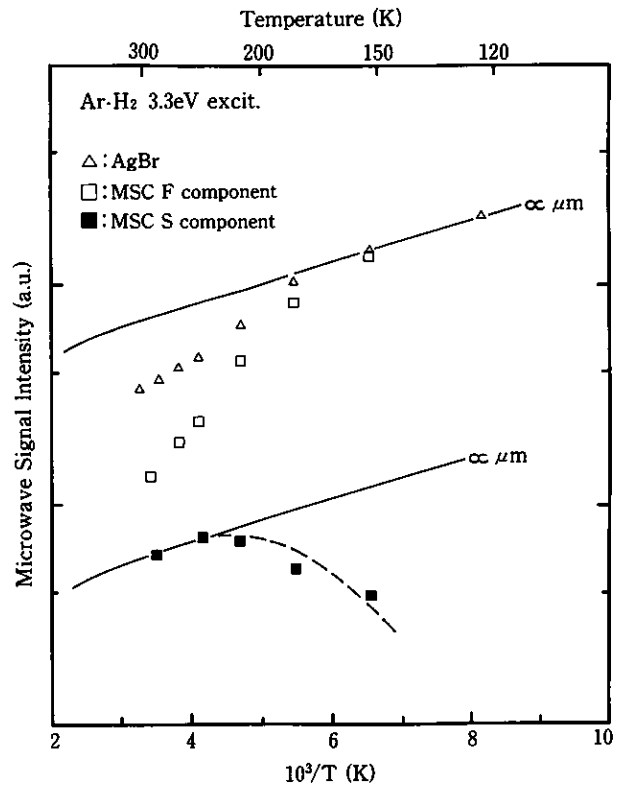


Fig. 14 Temperature dependence of microwave signal intensity.  $\mu_m$  indicates the theoretical curve of microscopic electron drift mobility.<sup>6)</sup>

AgI含有の粒子に共通な減衰過程であると考えられる。一方、S成分の温度変化はこれと異なり、低温では減少する。この依存性は、(3)式で表されるmultiple trapping

processにより説明できる。

$$n(T) \times \mu_d(T) = \mu_m(T) / (1 + gNt / Nc \times \exp(-Et/kT)) \quad \dots\dots(3)$$

ここで、 $Nt$ は電子捕獲中心密度、 $Nc$ は伝導帯底の有効状態密度、 $Et$ は電子捕獲中心の深さ、 $k$ はボルツマン定数である。 $g$ は、伝導帯、捕獲中心の縮退度比を示す。

Fig.14 中の破線は、(3)式において、 $Nt=7 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、 $Et=0.1\text{eV}$ とした時の $n(T) \times \mu_d(T)$ である。

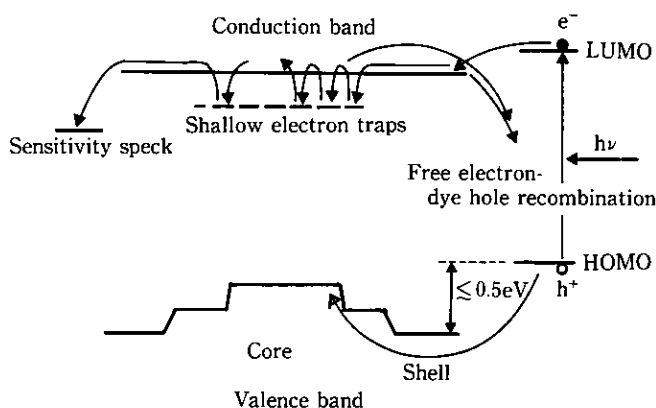


Fig. 15 Carrier separation model of MSC. Figure shows the carrier motion in MSC.

#### 4.2.3 電荷分離モデル

これらの結果から、MSCの内部高AgI含有層に高密度の“電子捕獲中心”が存在し、自由電子はこの状態間をホッピングしているという電子運動の過程を推測できる (Fig.15)。従って熱平衡状態での自由電子の存在確率は結晶内部の方が大きいと期待される。

ところで、分光増感系の減感要因としては色素ラジカルと自由電子との再結合過程も存在する (Fig.15)。前述のように色素ラジカルの寿命には通常の露光時間 ( $10^{-2}$ 秒のオーダー) より長い成分があることから、この再結合過程の起きる確率は大きい。

この確率は、自由電子が結晶内部に局在することにより減少する。即ち、結晶表面の色素ラジカルと自由電子が空間的に分離する (電荷分離) ことにより、電子が他の過程により失活する—例えば銀イオンと結合する—効率は増加する。我々は、MSCの電子過程に基づく増感機構としてこのような電荷分離モデルを提案した (Fig.15)。

Fig.16は、正孔を捕獲する増感色素(B)の吸着によるマイクロ波シグナルの変化を示している。AgBr粒子ではシグナル、即ち自由電子寿命が著しく減少するのに対し、MSCでは減少度が小さく、特にS成分は殆ど色素吸着の影響を受けていない。この結果は、前者では、色素に捕獲された正孔との再結合が主要な自由電子の失活過程となるのに対し、後者ではそうならないことを示唆している。

ところで高AgI含有層の“電子捕獲中心”が何であるのかは物性的にも興味深いが見らかではない。局所的な組成変動に伴う格子欠陥やエネルギーバンドの揺動により形成された局在準位、あるいは結晶成長時に取り込まれた不純物の準位等の可能性が考えられる。

これについて、最近、Granzerは、AgBr結晶の電子ホール移動度の沃素イオン含有率依存性を測定し、その結果から、高AgI含有AgBrでの局所的組成変動の発生とバンド揺動から生じる自由電子—正孔分離の可能性を指摘している。

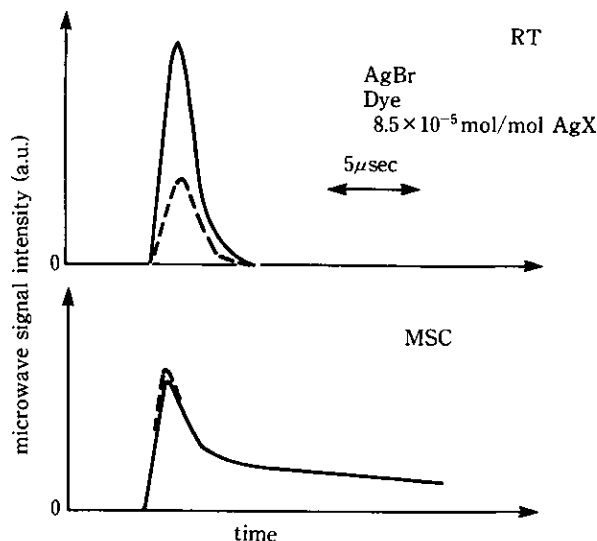


Fig. 16 Comparison of the effects of spectral sensitizing dye B on photoconductivity between AgBr and MSC at RT. Microwave signals with dye (broken lines) and without dye (solid lines) are shown.

野においては、特異的な色素吸着挙動の存在が明らかになり、また、コアシェル粒子の増感機構として、新しく電荷分離モデルを提案した。

しかし、MSCの諸性質については、その解明が不十分な点も数多く残っている。特に、色素の吸着性に関連した問題では課題も多い。また、今なお隠されている性能もあることであろう。

MSCの開発は、基礎研究の分野においても、ここに記したような結晶成長や感光過程の認識あるいは解析技術における進歩がみられ、刺激的な研究であったといえる。この研究の成果は、今、次代の感材開発へむけての基礎研究の流れを形造っている。

## 5

### まとめ

多重構造結晶 (MSC) の技術開発における基礎的研究の概要についてまとめた。MSCの感光過程に関連する分



●参考文献

- 1) 小坂橋洗夫 : Konica Technical Report, 1, 5 (1988)
- 2) 松坂昌司 他 : 特開 昭61-245151、同61-286845
- 3) 松坂昌司 : 日本写真学会昭和60年度年会(1985)講演要旨p. 7
- 4) 山中高光 : 国際結晶学会(1987)
- 5) 井上雅充 他 : 日本写真学会昭和62年度年会(1987)講演要旨p.46
- 6) 井上雅充(コニカ・技術研究所) : private communication
- 7) 滝口秀樹(コニカ・第一開発センター) : private communication
- 8) 須田美彦 : 日本写真学会 写真科学研究会(1985)
- 9) 大谷博史 他 : 日本写真学会昭和63年度年会(1988)講演要旨p.100
- 10) L.M.Neidzwiecki and Y.T.Tan : J.Photogr. Sci., 35, 155(1987)
- 11) S.Bando et al. : J.Imag. Sci., 29, 193 (1985)
- 12) T.Tani : Photogr. Sci. Eng., 26, 213 (1982)
- 13) 田中正直(コニカ・第一開発センター) : private communication
- 14) L.M.Kellog : Photogr. Sci. Eng., 18, 378 (1974)
- 15) R.K.Ahrenkiel and R.S.Van Heyningen : Phys. Rev., 144, 576 (1966)
- 16) R.K.Ahrenkiel : ibid., 180, 859 (1969)
- 17) M.Ihama and T.Tani : J.Imag. Sci., 31, 157 (1987)  
Unpublished results in our laboratory
- 18) T.Nakayama et al. : Paper C19 in The International East-West Symposium on the Factors Influencing The Efficiency of Photographic Imaging (1988)
- 19) F.Granzer : ibid., Paper C1