

AFMフォースカーブ法によるハロゲン化銀微結晶表面の研究

An Atomic Force Microscopy Force Curve Study of the Surface of Silver Halide Microcrystals

鈴木 克彦*
Suzuki, Katsuhiko

石川 貞康*
Ishikawa, Sadayasu

The surface characteristics of silver halide microcrystals used in photographic systems were investigated in aqueous media using the force curve method of atomic force microscopy. The short-range interaction force and the adhesive force between the surface of the silver bromide tabular grains and a probe tip were measured in the presence and in the absence of a gelatin layer adsorbed on the crystal surface.

It was found that a gelatin layer provides the silver bromide surface with the short-range repulsive force and also provides the adhesive force that is proportional to the pushing force of the probe. From these results, it can be deduced that gelatin layers play an important role in such phenomena as grain aggregation and adhesion.

1 はじめに

近年、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy ; AFM) はマイクロ～ナノスケールの観察手法としていろいろな分野で用いられており、ハロゲン化銀科学の分野でも広く適用されている。例えば、ハロゲン化銀結晶表面の原子像観察¹⁾、結晶表面の吸着物観察^{2),3)}や、粒子厚さの測定⁴⁾などに用いられている。しかし、その適用範囲は、形状分析研究の分野に限られている。

一方、コロイド科学の分野では、フォースカーブ法というAFMを用いた一つの実験手法が、コロイド粒子表面の特性研究に用いられている^{5)~7)}。この手法は、試料表面とプローブチップ表面の間に働く力、すなわち表面間力を測定して、固体表面の特性を解析する手法である。表面相互作用の *in situ* 測定をマイクロ～ナノスケールで種々の溶媒中で行なうのに便利である。しかし、コロイド科学の分野以外では、一般的にフォースカーブは像観察の条件設定手段として補助的に用いられているものであり、ハロゲン化銀への適用研究例も無かった。

ハロゲン化銀科学において、結晶表面の物理的特性は、ハロゲン化銀粒子の関与する種々の現象、例えば粒子凝集や粒子付着のような現象と関連して、大きな関心事である^{8),9)}。

本研究のねらいは、粒子凝集や付着のような現象と関連した写真乳剤特性の改良のために、フォースカーブ法を初めてハロゲン化銀微結晶に適用して、ゼラチン存在下でのハロゲン化銀結晶粒子の表面間力特性を調べる事である。

2 フォースカーブ法について

フォースカーブ法の原理を Fig. 1 に示す。ピエゾスキャナーで駆動されるホールディングユニットにマウントされた試料はカンチレバー先端に備えられたチップに向かって、またその逆方向にと、周期的な往復運動をする。試料がチップに接触していくと、カンチレバーは反った状態になる (Fig. 1 のステップ 1 の状態)。このとき試料表面とチップの間にはカンチレバーの反りが産む力につり合う斥力が働いている。また、試料がチップから遠ざかっていくともなってカンチレバーが試料方向にたわんでいくにもかかわらず、接触を続けている場合がある (ステップ 3 の状態)。この場合、チップと試料の間にはカンチレバーのたわみが産む力につり合う引力、いわゆる付着力が働いている。

このようにして、物質表面間に働く引力と斥力はカンチレバーのたわみあるいは反りとして検知することができ、カンチレバーの変位とそのバネ定数から、力の大きさを求める事ができる。

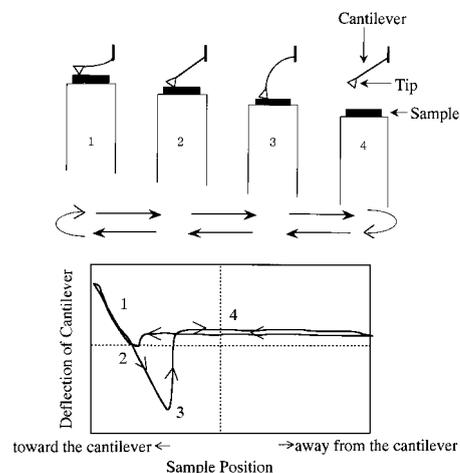


Fig. 1 Illustrations of the force curve method and force curve.

* CIカンパニー イメージキャプチャー事業部 CM開発センター

Fig. 2 は Fig. 1 に示したフォースカーブを、縦軸に表面間力を、横軸に試料とチップの間の距離をとるようにして変換したもう一つの形態のフォースカーブの模式図である。このような変換を行なうことによって、試料表面に働く表面間力をチップとの間の距離と関連付けて解析することができる。

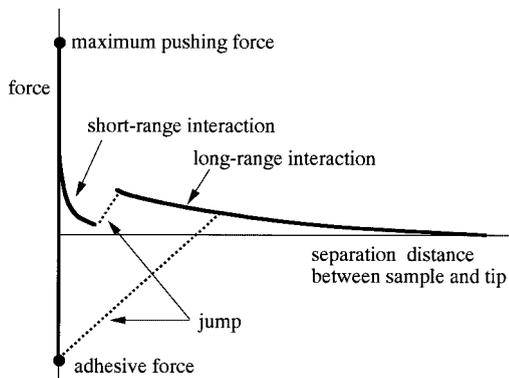


Fig. 2 Illustration of converted force curve.

3 実験

3.1 試料調製

一般的なダブルジェット法により平板状の臭化銀乳剤を作成した。乳剤 200g 中に 0.353mol の AgBr と 7.0g のゼラチンを含むように調製し、この乳剤を用いて次の 3 種類の試料を作成した。

(1) ゼラチン除去試料

乳剤を 100 倍の容積の純水で希釈し、遠心分離を行なって上澄みをデカンテーションにより除去する過程を 5 回くり返したのち、沈澱物を純水に分散し、Indium Tin Oxide (ITO) ベースにスパテルで塗布し、純水でリンスした後、乾燥させた。

(2) ゼラチン再吸着試料

ゼラチン除去試料を 1% のゼラチン溶液に 30 分浸漬後、純水でリンスして乾燥させた。

(3) ゼラチン吸着試料

デカンテーションと水洗のくり返しを行わず、100 倍の容積の純水で希釈した乳剤を ITO ベースに塗布し、純水でリンスした後、乾燥させた。

以上、3 種類のサンプルを用いて測定を行なった。ゼラチンは乳剤調製時の分散媒として用いるものも含め、アルカリ処理等電点ゼラチン（等電点 pH は 5.0）を用いた。

3.2 フォースカーブ測定

フォースカーブ測定は純水中、または必要に応じ pH を KOH または HNO₃ で調整した水溶液中で、Nanoscope III (Digital Instruments 社製) AFM システムと市販の Si₃N₄ カンチレバー（バネ定数 0.12N/m、

チップ先端の曲率半径 40nm) および D スキャナー (最大観察領域 12.0 μm 四方) を用いて、スキャンスピード 200nm / 秒で実施した。試料は Drake らの方法¹⁰⁾ を参考に水系中に保持した。カンチレバーマウントに透明板を取り付け、純水または水溶液は透明板と試料ホルダーの間に表面張力で保持されるようにした。測定に先立って像観察を行ない、観察された AgBr 平板粒子の主平面上にフォースカーブ測定点を置いた。

4 . 結果と考察

4.1 近距離フォースカーブにおける反発力領域

Fig. 3 に純水中のゼラチン除去試料とゼラチン再吸着試料の近距離フォースカーブ例を示す。ゼラチン再吸着試料の近距離フォースカーブにおいて、数 10nm オーダーの厚さをもつ非直線領域が観察された。

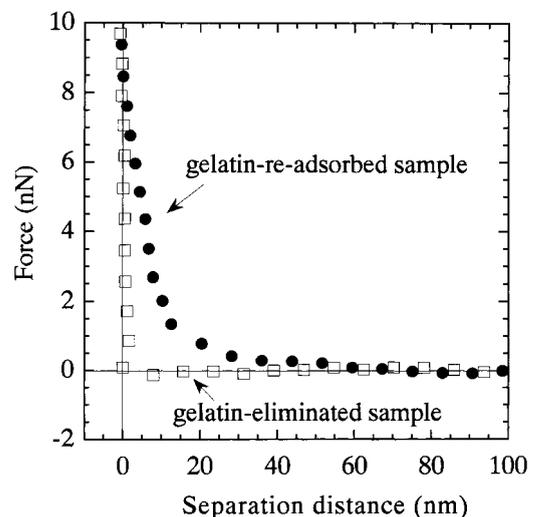


Fig. 3 Short-range force curves of the gelatin-eliminated sample and gelatin-re-adsorbed sample.

同じような非直線領域はゼラチン吸着試料においても観察された。一方、ゼラチン除去試料ではこの非直線領域は観察されなかった。

一般的に、このような非直線的近距離フォースカーブについては、3つの可能性が考えられる。

1. 吸着層の存在
2. 試料そのものが柔らかい場合、そして
3. 固液界面が不明瞭な場合である。

本研究の場合は、ハロゲン化銀の物性を考慮すると 2、3 のケースには該当しない。1 のケースで、結晶表面のゼラチン吸着層の存在が試料表面とチップの間に反発力を付与し、非直線領域を生じている可能性がもっとも高い。この非直線領域がゼラチン吸着層に起因するものであるという推定を検証するために、ゼラチン吸着層厚を別の方法で測定することを試みた。

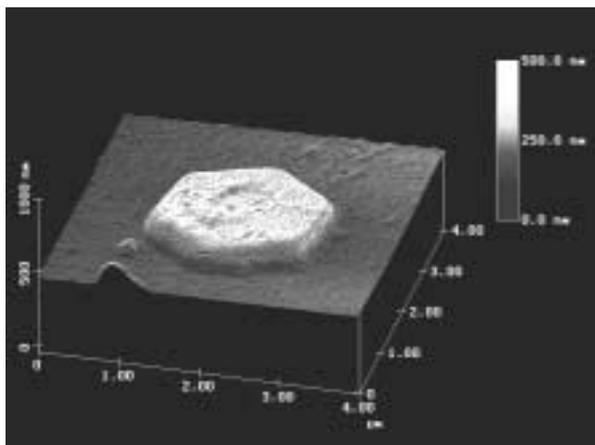


Fig. 4 AFM Image of the pre-scanned AgBr grain.

AgBr 粒子表面に吸着したゼラチンを、強い圧力でのプレスキャンによって、チップで掃き除き、生じたくぼみの深さを測定したところ、近距離フォースカーブで観察される非直線領域とほぼ同等な数 10nm の値が得られた。Fig. 4 はプレスキャンによってくぼみを形成した AgBr 粒子の AFM 像である。ゼラチン除去試料では、プレスキャンを行ってもそのようなくぼみは出来ないので、くぼみの深さは除かれたゼラチン層の厚さに相当すると考えられる。この方法はいくぶんラフな方法ではあるが、近距離フォースカーブの非直線領域がゼラチン吸着層に起因するものであることを示す一つの検証法としてとらえている。

これらの結果から近距離フォースカーブの非直線領域は、プローブチップがゼラチン層をプレスダウンする際に、反発力を受ける領域であることが示唆される。

次に測定環境の pH をコントロールした場合の、反発力領域の厚さと pH の相関について Fig. 5 に示す。

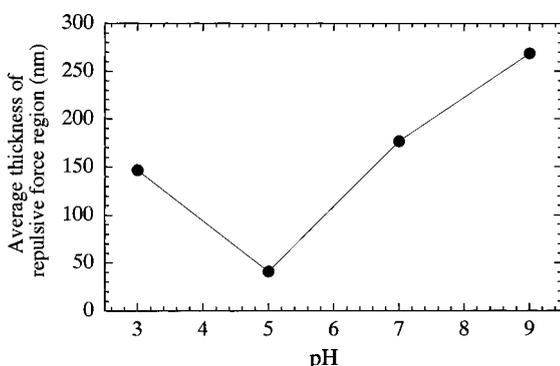


Fig. 5 pH dependence of the thickness of repulsive force region.

使用したゼラチンの等電点に相当する pH5.0 の領域で、反発力を示す層の厚さは最小である。逆に言えば、

等電点を外した pH ではゼラチン層による反発力がより広範囲に及ぶということになる。この pH に依存する現象は、ゼラチンのスウェル特性¹¹⁾とよく傾向が一致しているため、吸着しているゼラチン層が膨張することによって起因すると推測できる。等電点近傍ではゼラチン層が最も収縮しており、反発力のおよぶ表面間距離は最も短く、また同程度の距離まで接近した場合の反発力は最も小さい。このような粒子表面の特性は粒子凝集や付着に大きく影響するものと考えられる。すなわちゼラチン等電点 pH の環境下では、ゼラチン吸着層による反発効果が小さい分、凝集や付着といった現象につながり得る粒子同志あるいは粒子と他の物質表面の接近が起こりやすいということが示唆される。

4.2 最大接触圧力に対する付着力の依存性

Fig. 6 にゼラチン除去試料とゼラチン吸着試料の、最大接触圧力に対する付着力の依存性を示す（測定は純水中）。ゼラチン除去試料表面の付着力が最大接触圧力に依存しないのに対して、ゼラチン吸着試料は、付着力が最大接触圧力に比例するという特徴を持つ。

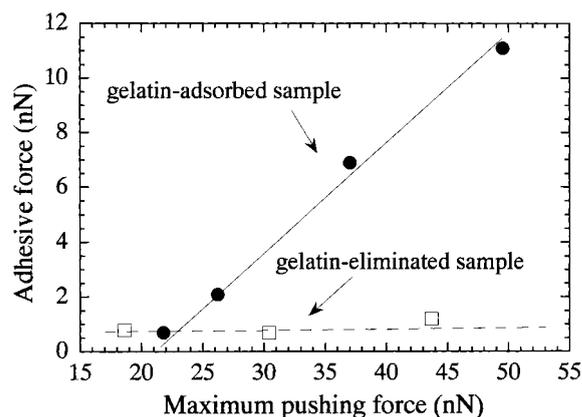


Fig. 6 Dependence of the adhesive force on maximum pushing force.

このように最大接触圧力に比例した付着力を生じる同様な現象が、水とアルコール混合溶媒中のマイカ表面について報告されている⁷⁾。該報告では強い付着力は試料表面とチップの間の水による架橋効果によるものとされている。

本研究の場合のメカニズムは次のように推定される。

強く接触させるほど、尖ったプローブチップの先端がゼラチン層に深く潜ることによって接触面積が増加し、チップとゼラチン層間の付着力が大きくなる。

この結果からゼラチン吸着層がハロゲン化銀結晶表面に特徴的な付着特性をもたらすものであることがわかる。

すなわち、ゼラチンの存在下で粒子同志あるいは粒子と他の物質表面がある程度以上の圧力で接すると、その部分に引力が働き、凝集や付着といった現象が生じる可能性があることを示唆している。

5 まとめ

AFM フォースカーブ法を初めてハロゲン化銀微結晶に適用し、ゼラチンの有無によって、臭化銀平板粒子の表面間力特性が異なるという結果を得た。またゼラチン吸着層が、純水中では臭化銀結晶表面に数 10nm におよぶ反発力をもたらすものであることが示され、その反発力領域の厚さは該吸着ゼラチン層厚に相当することが示唆された。そしてまた、測定環境の pH をコントロールした場合、反発力領域の厚さはゼラチンの等電点を外した pH 領域で増大することがわかった。さらにゼラチン吸着層が臭化銀表面に、接触力に比例した付着力を生じるという特性を付与することが示された。

これらの結果からゼラチン吸着層の存在が、一方ではハロゲン化銀粒子表面に反発力を付与して粒子同志あるいは他の表面との接触を妨げ、逆にもう一方ではある程度以上の圧力により接触した表面間に付着力を発生させるという一見相反する両側面の現象に寄与していることがわかる。

以上のことからハロゲン化銀乳剤を扱うにあたってしばしば出くわす粒子凝集や付着といった現象においてゼラチン吸着層が重要な役割を果たしているという事が推察できる。

本研究により、フォースカーブ法をハロゲン化銀科学に適用することの有用性が示された。具体的には、ゼラチン吸着層がハロゲン化銀結晶表面に付与する表面特性すなわち反発力領域と付着特性を測定できることがわかった。乳剤粒子の凝集性と付着性を該表面特性と相関付けていくことで、粒子凝集や付着の改良に結び付けることができると考えている。

今後さらに本研究を拡張して、pH 以外の pBr や塩濃度などの環境条件が粒子表面特性に与える影響、平板粒子の主平面と側面の表面特性差異、面方位による特性の違い、および増感色素や抑制剤吸着による粒子表面特性の変化など種々の項目にフォースカーブ法を適用し、乳剤性能の改良に役立てていくことが可能であると考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、多大なる御助言をいただきました京都大学東谷公教授に感謝いたします。

参考文献

- 1 . H. Takada and H. Nozoye, *Langmuir*, 9, 3305 (1993).
- 2 . K. Suzuki and H. Nozoye, "International Symposium on Silver Halide Imaging", The Society for Imaging Science and Technology, Victoria, Canada, 1997, p. 212.
- 3 . H. Saijo and M. Shiojiri, *J. Imaging. Sci. and Technol.*, 40, 111 (1996).
- 4 . H. Coll and J. E. Fornalik, *J. Imaging. Sci. and Technol.*, 40, 185 (1996).
- 5 . K. Higashitani, and K. Ishimura, *J. Chem. Eng. Japan*, 30, 52 (1997).
- 6 . Y. Kanda, T. Nakamura, and K. Higashitani, *Colloids Surf. A*, 139, 55 (1998).
- 7 . Y. Kanda, S. Iwasaki, and K. Higashitani, *J. Colloid Interface Sci.*, 216, 394 (1999).
- 8 . 原健史, 公開特許公報 特開平 5-113618 号
- 9 . 占部茂治, 公開特許公報 特開平 11-237704 号
- 10 . B. Drake, C. B. Prater, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould, T. R. Albrecht, C. F. Quate, D. S. Cannel, H. G. Hansma, and P. K. Hansma, *Science*, 243, 1586 (1989).
- 11 . P. I. Rose, "The Theory of the Photographic Process", 4th ed. by T. H. James, Macmillan, New York, 1977, Chap. 2.