

熱現像型銀塩ドライ感材の階調シミュレーション

～特性曲線形成機構の定量的理解～

Numerical model for characteristic curves of photothermographic materials.

伊藤 司* 西脇 州** 三 觜 剛**
Ito, Tsukasa Nishiwaki, Shu Mitsuhashi, Tsuyoshi

Precise calculations of the characteristic curves under various development conditions are essential for practical system design, because the characteristic curves of photothermographic materials are very sensitive to development condition. The previous models for the characteristic curves are limited because they based on some ideal assumptions. This method gives both the fraction of silver halide grains receiving a latent image exposure and the radius of sphere of influence from the experimental characteristic curves of several development conditions. These parameters are useful for analysis of development rate. Once these parameters were defined, exact characteristic curves of any development conditions are calculable.

1 はじめに

医療画像ではCRTの解像度・画素数・面積は不充分であり、レーザーイメージャで出力したハードコピーが診断に欠かせない。レーザーイメージャには高解像度・広ダイナミックレンジ・高階調数・高速出力の厳しい仕様が要求される。こうした用途には、処理液・薬剤を用いない完全ドライ処理で銀塩写真の高画質を維持した熱現像型銀塩ドライ感材がまさに好適であり、近年急速に普及が進んでいる。

コニカではこれらのニーズに応え、熱現像型銀塩ドライ方式を採用したドライイメージャ DRYPRO722 とその専用フィルムを開発し、1999 年秋より発売している。熱現像型銀塩ドライ感材は、ハロゲン化銀に形成した潜像を周囲に配置した有機酸銀から供給される銀イオンで物理現像するものであり、その現像過程での特性曲線の変化挙動は伝統的な銀塩感材とは異なる。特に現像温度・時間のわずかな変化で特性曲線が大きく変化する。そこで筆者らは安定なシステム設計を行うために、現像条件から特性曲線を精密に予測する技術を発表し^{1), 2)}高い評価を受けている。以下にその概要を報告する。

2 画像形成機構

熱現像型銀塩ドライ感材の感光層は、バインダ・ハロゲン化銀・有機酸銀・現像剤・調色剤・プリントアウト防止剤・分光増感色素・染料などで構成される。

バインダは主にポリビニルブチラールが用いられ、ハロゲン化銀は辺長 0.04～0.06 μm 程度の臭化銀微結晶が使われる。有機酸銀はベヘン酸銀・アラキジン酸銀・ステアリン酸銀の混合物であり、現像剤にはビスフェノール類、調色剤にはフタル酸誘導体・フタラジン類が用い

られる。

熱現像条件は 125～130℃で 10～20 秒程度が一般的であり、この間にハロゲン化銀に形成した潜像核が周囲に配置した有機酸銀から供給される銀イオンにより現像銀核に成長し黒化像を形成する。有機酸銀は銀・酸素原子間が会合した強固な結晶構造を有しているので³⁾現像温度においても固相であるが、相転移により結晶構造が変化し^{4), 5)}銀イオンを放出しやすくなっている。銀イオンを放出した遊離有機酸は現像温度で液相でありバインダから相分離⁶⁾して液滴を生じる。この状態で感光層内に添加されているフタル酸誘導体が有機酸銀から銀イオンを奪い、フタラジン類に銀イオンを渡し、フタラジン銀イオンが熔融有機酸に溶解拡散して金属銀表面でビスフェノール類に還元されるという機構⁷⁾で現像が進行する。以上の結果、現像後には現像銀核の周囲に有機酸銀が消失した球状領域が観察されるようになる。この球状領域の存在は古くから知られており、勢力圏 (sphere of influence)⁸⁾と呼ばれている。

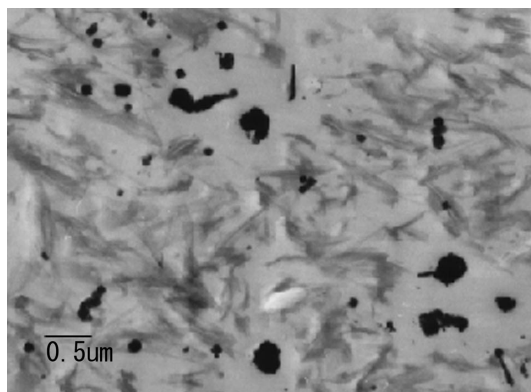


Fig. 1 Sphere of influence.

*CI カンパニー IC 事業部 CM 開発センター

**MG カンパニー MG 開発センター
材料システム開発グループ

Table 1 The principal difference between previous models and this study.

	Klosterboer ⁹⁾	Kong (1997) ¹²⁾	Hirano ¹³⁾	Kong (1999) ¹⁴⁾	This Study
Overlap of the sphere of influence	Ignored	Considered	Considered	Considered	Considered
The image density is proportional to	Amount of Ag	Amount of Ag	Shadow area of Ag	Amount of Ag	Shadow area of Ag
Fog centers	Ignored	Ignored	Ignored	Considered	Considered
Correction for AgX grain volume	Ignored	Ignored	Considered	Considered	Considered
AgX grain-shape, grain-size and sensitivity distributions	Ignored	Ignored	Ignored	Considered	Eliminated
Poisson statistics	Number of latent images	Number of latent images	Number of latent images	Number and size of latent images	Not used
Variations in size and shape for the sphere of influence	Ignored	Ignored	Ignored	Considered	Ignored
Amount of the reduced organic silver salt in the sphere of influence.	All	All	All	Fraction	All

3 階調計算モデル

3.1 特性曲線モデルの系譜

熱現像感材の階調形成理論は、前述勢力圏内の有機銀塩がすべて還元されるという考えに基づいた Klosterboer ら^{8), 9)}のモデルが著名だが、脚部を除く中高濃度域の精度が悪い^{10), 11)}、Kong¹²⁾及び平野¹³⁾は勢力圏の重複という概念を導入し改良モデルを発表した。これらのモデルは露光で形成される潜像数が単一のポアソン分布に従うことを前提としており、ハロゲン化銀の粒径に分布がある実用感材に適用するには難点がある。更に Kong¹⁴⁾はハロゲン化銀粒径・勢力圏半径のサイズ分布と勢力圏内有機銀塩の不完全消費率を前提とした一般モデル式を提唱している。このモデルは前提条件の汎用性に優れる反面、モデルの記載に必要な係数が非常に多く、実験結果から系統的に各係数の値を決定する方法は示されていない。また Klosterboer 及び Kong は一貫して光学濃度は現像銀量に比例すると仮定しているのに対し、平野は光学濃度が現像銀粒子の投影面積に比例すると仮定している。

筆者らの検討では平野の仮定に妥当性が認められたので、平野のモデル式を基に更に必要な修正を加えたうえで、複数の現像条件における特性曲線の形状から現像点数と勢力圏半径を系統的に求める方法^{1), 2)}を新たに開発した。各モデルの関係・相違点を Table 1 に示す。主要モデルの思想の概容を以下に説明する。

3.2 Klosterboer モデル

Klosterboer らのモデルの思想は下記に要約される。

- ①光子の吸収率はポアソン分布に従う前提で、ハロゲン化銀粒子のうち現像中心を持つ粒子の割合 f を算出する。
- ②半径 r の勢力圏が上記現像中心の数存在するとして、勢力圏体積内の有機銀量の総和から現像銀量を算

出する。

- ③光学濃度は現像銀量に比例する。

以上の前提で下式が与えられる。

$$f = \sum_{p=A}^{\infty} q^p \left(e^{-q} / p! \right) \quad (1)$$

$$D = \frac{K \cdot f \cdot W_{SS}}{(T \cdot A \cdot d / W_{SH}) - 1} \left[\left(\frac{4}{3} \pi (r/L)^3 \right) - 1 \right] \quad (2)$$

$$\frac{r}{L} \leq \left[\frac{3}{4\pi} \left(\frac{T \cdot d}{W_{SH}} + 1 \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

f : 潜像形成した AgX 粒子の比率
 m : 潜像形成に必要な吸収光子の数
 E : 単位面積中に照射された光子数
 a : 吸収された光子の比率
 L : AgX 粒子の辺長
 D : 光学濃度
 K : 比例係数
 W_{SS} : 単位面積あたりの有機銀塗布量
 T : 塗布膜厚
 A : 塗布面積
 d : AgX 粒子の密度
 W_{SH} : 単位面積あたりの AgX 粒子塗布重量
 r : 勢力圏の半径

式(3)は勢力範囲体積が膜体積を超過しない為の制限条件である。この制限式は不自然であり、本モデルの弱点が表れている。

3.3 平野モデル

平野¹³⁾は、上記モデルに対して下記変更を行なった。

- ①勢力圏は成長に伴い相互に重複する。
- ②勢力圏内にとりこまれた現像中心を持たないハロゲン化銀粒子の体積（有機銀のデッドボリューム）を考慮する。
- ③光学濃度は現像銀粒子の投影面積に比例する。

上記の①②の思想・表現は Kong(1997)¹⁴⁾とほぼ共通だが③は平野独自の主張である。

$$f = \sum_{p=A}^{\infty} q^p \left(e^{-q} / p! \right)$$

$$N_0 = \frac{W_{SH} \cdot A}{d \cdot L^3}$$

$$N = f \cdot N_0$$

$$P_{SS} = \frac{W_{SS} \cdot A}{A \cdot T - N_0 \cdot L^3}$$

$$M = P_{SS} \left[AT \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{N}{AT} \right) \right\} - NL^3 \right] \cdot \left(\frac{AT - N_0 L^3}{AT - NL^3} \right) \quad (7)$$

$$D = C \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot N^{\frac{1}{3}} / A \quad (8)$$

N_0 : AgX粒子の総数

N : 現像中心を持つAgX粒子の数

P_{SS} : 膜内での有機酸銀の存在密度

M : 現像銀量

C : カバーリングパワーを表す比例係数

ここで式(7)の誘導については錯誤があると思われ²⁾、筆者らは下記のように修正した式(7)'を採用している。

$$M = P_{SS} \left[AT \left\{ 1 - \exp \left(-\left(\frac{4}{3} \pi r^3 - L^3 \right) \frac{N}{AT} \right) \right\} - NL^3 \right] \left(\frac{AT - N_0 L^3}{AT - NL^3} \right) \quad (7)'$$

3.4 新しいモデル

以上の従来モデルを実用に供しようとする、下記の課題が生じる。

①現実にはハロゲン化銀粒子サイズに分布があり、式(1)では現像中心を持つ粒子比率 f を求めることはできない。

②SEM観察による勢力圏境界は不明瞭でサイズ・形状にも分布があり、平均半径 r を求める事は困難。

これに対する筆者らの解決策は、半経験的手法により複数の現像条件における特性曲線の形状から現像点数と勢力圏半径を求解するという手法である。

まず、平野モデルの式(1)を廃止し現像中心を持つ粒子比率 f は look up table で定義する関数(9)とする。この table 値は後で定める。またモデル式(4), (5), (6), (7)', (8)を統合し、回帰計算に適した形(10)に整形する。

$$f = g(Ex) \quad 0 \leq f \leq 1 \quad Ex: \text{Exposure} \quad (9)$$

$$D = C \cdot \left[\frac{f \cdot W_{SS} - T \cdot d \left\{ 1 - \exp \left(-\left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 - L^3 \right) \cdot \frac{f \cdot W_{SH}}{T \cdot d \cdot L^3} \right) \right\}}{f \cdot W_{SH} - T \cdot d} \right]^{\frac{2}{3}} \cdot \left[\frac{f \cdot W_{SH}}{d \cdot L^3} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

式(10)は複雑であるが、下記形式の関数と解釈できる。

$$D = h(f, r, C, W_{SH}, W_{SS}, L, T, d) \quad (10)'$$

また Fig. 2 及び Fig. 3 は同一フィルム・同一露光条件での現像条件違いによる特性曲線変化の測定結果である。以上の式と測定データを用いて計算方法を以下に説明する。

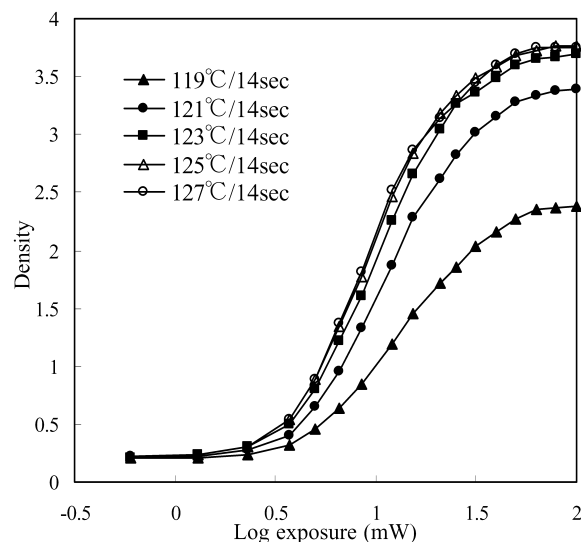


Fig. 2 Characteristic curves of various temperatures.

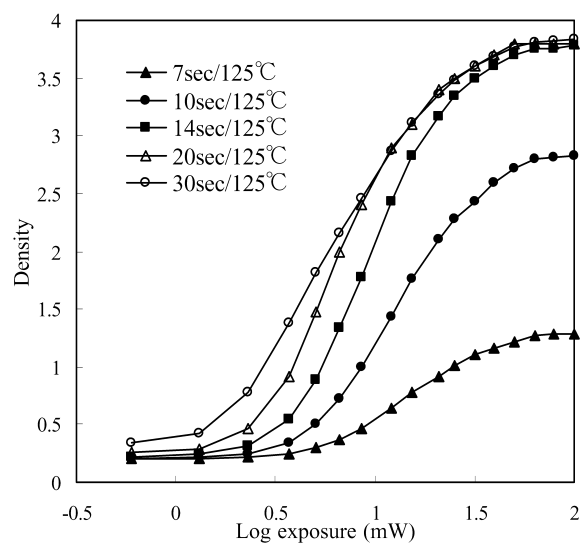


Fig. 3 Characteristic curves of various times.

式(10)'右辺の変数に着目すると、 f, r, C 以外はいずれも既知定数である。従って測定データから f, r, C を求めればよい。式(10)は、 $f = 1$ かつ $r \rightarrow \infty$ において最大値をとる。

$$D_{\max} = C \cdot W_{SS}^{2/3} \cdot \left(\frac{W_{SH}}{d \cdot L^3} \right)^{1/3} \quad (11)$$

$$\therefore C = D_{\max} \cdot W_{SS}^{-2/3} \cdot \left(\frac{W_{SH}}{d \cdot L^3} \right)^{-1/3} \quad (12)$$

式(12)に実測された最大濃度値からベース濃度を差し引いたものを代入することでまず C が確定する。残った変数は f, r となるが、ここで r を用いて f を算出する(10)'の逆関数を定義する。

$$f = h^{-1}(D, r, C, W_{SH}, W_{SS}, L, T, d) \quad (13)$$

式(13)の代数解は特に求める必要がなく、式(10)に Newton-Raphson 法などを適用することで容易に f を計算できる。すなわち r について適当な初期値を仮定し、式(13)の D に Fig. 2, 3 に示す特性曲線の濃度値からベース濃度を差し引いたものを代入することで、各特性曲線に対応する f が計算可能である。

ここで各特性曲線は共通の露光条件にて観察されたものである。従って現像中心を持つ粒子比率 f は各実験水準において共通であったはずである。以上の考察に基づき Marquardt 法¹⁵⁾などの最適化アルゴリズムを用いて各実験水準に対応する r を最適化すると、各特性曲線から算出される f が Fig. 4 に示すようにほぼ一つに重なる事が検証された。

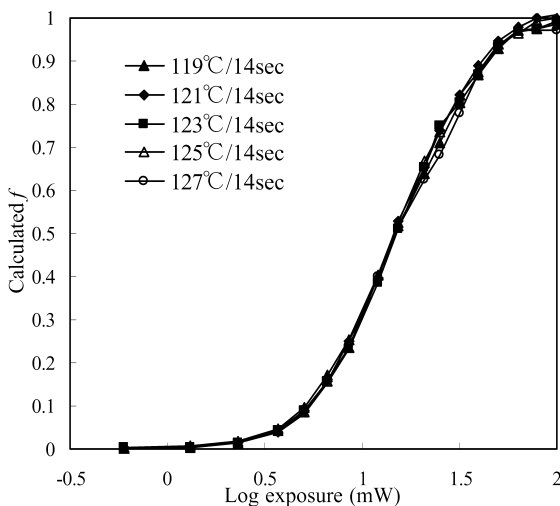


Fig. 4 Calculated f at optimum r values.

上記の平均値を式(9)に用いる f の確定値とする。また上記の結果を与えた r を Fig. 5, 6 に示す。以上で実験に対応する全変数が求解されたことになる。

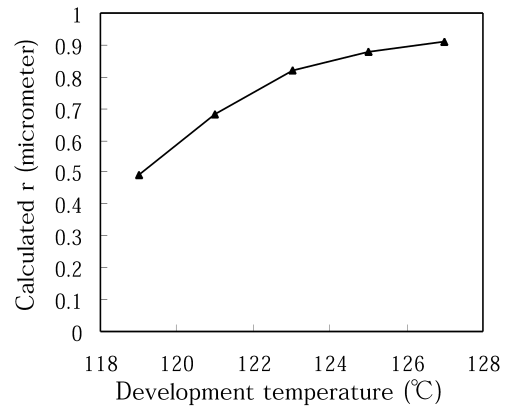


Fig. 5 Optimum r at various temperatures.

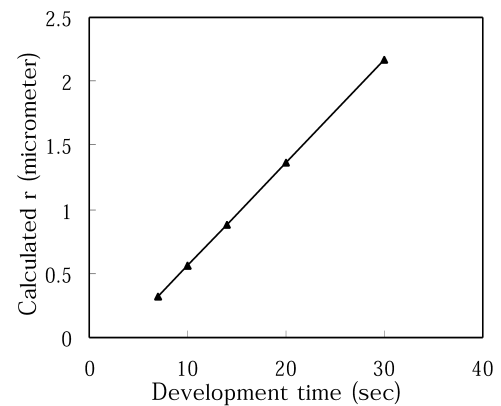


Fig. 6 Optimum r at various development times.

上記の f と r を式(10)に適用すると、実測値とほぼ同じ特性曲線が算出される。結果を Fig. 7, 8 に示す。以上で種々の現像条件における特性曲線は、共通の曲線 f と現像条件に対応する変数 r により式(10)で表現できることが証明されたことになる。

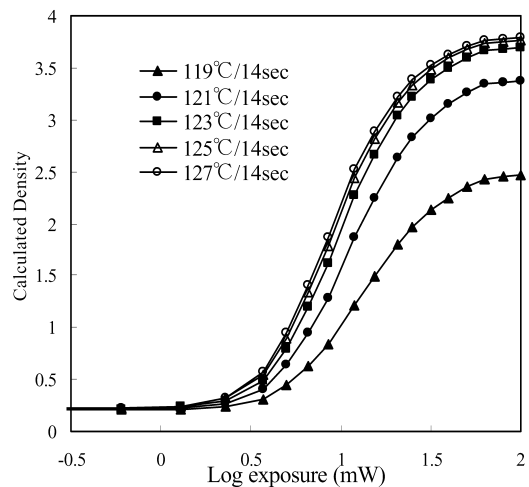


Fig. 7 Calculated characteristic curves of various development temperatures.

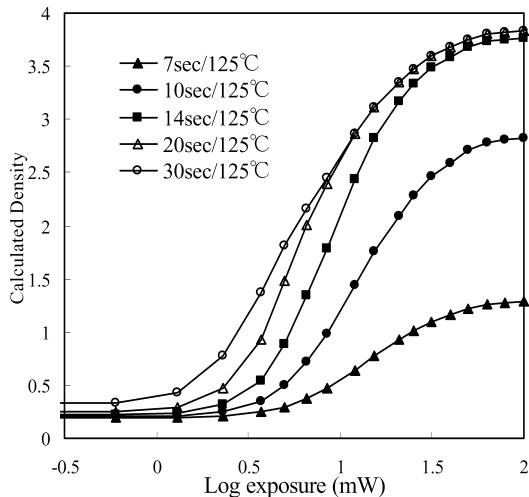


Fig. 8 Calculated characteristic curves of various development times.

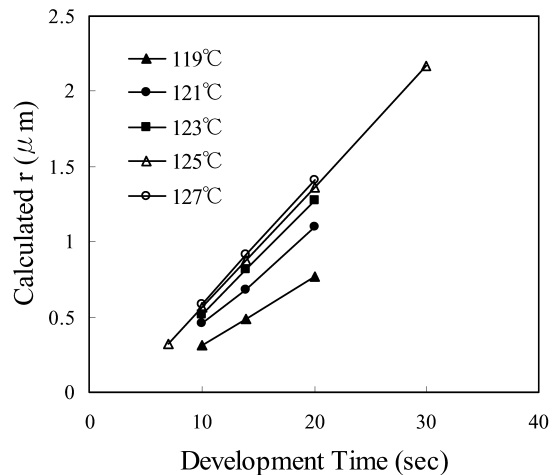


Fig. 9 Relationship between r and development time at various temperatures.

4 考察

カバーリングパワー定数 C と露光量に対応する現像中心を持つ粒子比率 f はフィルム固有の定数である。勢力圏半径 r は現像進捗度により変化する。 r が現像時間に対して直線関係にあるのは非常に興味深い。これは現像温度一定の条件下で勢力圏の成長速度が一定になることを示している。

$$\frac{dr}{dt} = K(\text{Constant}) \quad (14)$$

現像時に、銀イオンは勢力圏の半径 r を横断して現像中心に運ばれるので、銀イオンの拡散は現像の律速過程ではないと推察される。現像初期で勢力圏重なりが無い状態について考えると現像銀量の増分は勢力圏体積の増分に比例するので下式が成立する。

$$\frac{dAg}{dt} \propto \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 K \quad (15)$$

すなわち現像銀生成速度は勢力圏の表面積に比例する。有機酸銀からの銀イオン放出は勢力圏の表面で進行するのでこの過程が律速である可能性が高い。また Fig. 6 のプロットの X 切片は、所定現像温度に達するまでの昇温時間を反映していると思われる。

さらに現像温度を変化させて、勢力圏半径 r と現像時間の関係を算出した結果を Fig. 9 に示す。いずれの温度でも直線関係が成立しており、これらの傾きから勢力圏の成長速度と現像温度の関係が Fig. 10 のように求められた。

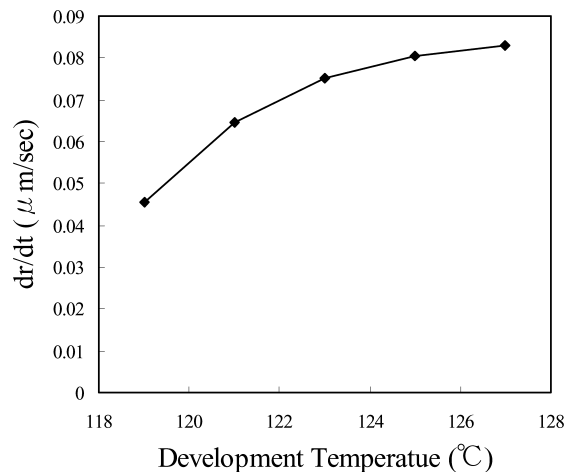


Fig. 10 Relationship between increasing rate of r and development temperature.

5 応用

本法を用いれば、任意の熱現像型銀塩ドライ感材の勢力圏の成長速度を Fig. 10 のように温度 T の関数として測定することが可能である。

$$\frac{dr}{dt} = Q(T) \quad (16)$$

一方、有限要素法による熱伝導解析の手法を用いると特定構成の熱現像ユニットを用いた加熱～現像温度保持～冷却過程でのフィルム感光層温度 T の変化を時間 t の関数として算出可能である。

$$T = H(t) \quad (17)$$

上記(16)(17)式より、この現像条件で形成される勢力圏の半径 r が以下のように計算可能になる。

$$r = \int Q(H(t))dt \quad (18)$$

ここで得られた r を式(10)に代入することで対応する特性曲線の形状が算出される。以上の手順を用いることで、任意の現像プロセスに対応する特性曲線形状を自由に予測することができる。こうした計算は安定な熱現像システムを設計する際に非常に有用であり、ドライイメージャ DRYPRO722 の設計の際に盛んに利用された。

6 まとめ

以上のように、本法は実験結果から系統的に算出される f と r の2係数のみを用いて特性曲線の挙動を正確に表現できる点で実用性に優れたモデルとして評価されている。

●参考文献

- 1) Tsukasa Ito, Shu Nishiwaki, and Tsuyoshi Mitsuhasi, in Proc. International Symposium on Silver Halide Technology, IST, Springfield, VA, 2000, p.234.
- 2) Tsukasa Ito, Shu Nishiwaki, and Tsuyoshi Mitsuhasi, J. Imaging Sci. Technol. **45** 357 (2001).
- 3) D.R. Whitcomb, W.C.Frank, R.D.Rogers, B.P.Tolochko, S.V.Chernov and S.G.Nikitenko, in Proc. IST's 49th Annual Conference, IST, Springfield, VA, 1996, p.426.
- 4) M.Ikeda, Photogr. Sci. Eng. **24** 277 (1980).
- 5) Ingrid Geues, Iris Vanwelkenhuysen and Renaat Gijbels, in Proc. 2000 International Symposium on Silver Halide Technology, IST, Springfield, VA,2000, p.230.
- 6) Lieve Bastin, Christian Catry, Iris Cuppens, Karin Jeuris, Carine Jakers and Frans De Schryver, in Proc.2000 International Symposium on Silver Halide Technology, IST, Springfield, VA, 2000, p.243.
- 7) Toshihiko Maekawa, Mitsuo Yoshikane, Hidetoshi Fujimura and Ichizo Toya, J. Imaging Sci. Technol. **45** 365 (2001).
- 8) D. H. Klosterboer and R. L. Rutledge, in Paper Summaries, SPSE 33rd Annual Conferences, SPSE, Washington, DC, 1980, paper N-7.
- 9) D. H. Klosterboer, Imaging Processes and Materials, Neblette's Eight Edition, J. M. Sturge, V. Walworth, and A. Shepp Eds., Van Nostrand Reinhold, New York, 1989, p. 279.
- 10) C. Zou, M. R. V. Sahyun, B. Levy and N. Serpone, J. Imaging Sci. Technol. **40**, 94 (1996).
- 11) K. R. C. Gisser, in Proc. IST's 49th Annual Conference, IST, Springfield, VA, 1996, p. 432.
- 12) S. H. Kong, in Proc. IST's 50th Annual Conference, IST, Springfield, VA, 1997, p. 33.
- 13) (a) Akihiro Hirano, in Proc. Fall Conference of SPSTJ' 97, SPSTJ, 1997, p. 76 ; (b) Akihiro Hirano, in Proc.IST/SPSTJ's International Symposium on Silver Halide Imaging, IST, Springfield, VA, 1997, p. 113.
- 14) S. H. Kong, J. Imaging Sci. Technol. **43**, 509 (1999).
- 15) D. W. Marquardt, J. Soc. Indust. Appl. Math., **11**, 431 (1963).