

銀塩写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤製造技術の現状と将来

Present and Future of Technologies in the Manufacture of Silver Halide Emulsions Used in Photographic Materials

鈴木 克彦*
Suzuki, Katsuhiko

石川 貞康*
Ishikawa, Sadayasu

Silver halide crystals are the functional centers, in other words, the "engines", of silver halide photographic materials. The process of manufacturing silver halide crystals comprises many technologies that control crystal size, shape, halide composition, and other essential aspects. With a focus on the manufacture of tabular silver halide crystals, developments of past, present, and future technologies are reviewed and discussed.

1 はじめに

銀塩写真感光材料は、一般写真撮影、映画、医療、製版などの分野で広く用いられている記録材料である。アマチュア市場、業務用市場ともに大きな規模をなしており、特に一般写真撮影の分野では、近年普及してきたデジタルスティルカメラに対しても、画像情報処理の利便性の面では劣るものの、感度や記録密度といった面で追随を許していない。

銀塩写真感光材料には、カラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルム、X線用フィルム、カラーペーパーなど色々な種類があるが、いずれもフィルムベースや紙といった支持体上に感光層を設けたものである。感光層はゼラチン中に臭化銀や塩化銀などのハロゲン化銀の微結晶を分散した乳剤よりなる。銀塩写真感光材料の製造工程は、代表的なカラーフィルムを例にとると、主に次のようなウェットプロセスを含んでなるものである。ハロゲン化銀微結晶を形成する乳剤製造プロセス、光に対する感度を高め感光波長選択性を付与する増感プロセス、現像時に色画像を形成するなどの役割を持った機能性化合物を添加しさらに塗布に適した液物性を提供する調液プロセス、乳剤調整液を支持体上に塗布し感光材料としての形態を形成する塗布および乾燥プロセスである。それぞれの工程は目的に応じて最適化された物理および化学特性を利用したウェットシステムから成っている。また写真システム全体という意味で見れば、ユーザーが撮影をしたあとに画像情報を可視化する現像プロセスも種々の特性を利用したウェットプロセスである。

それらのプロセスの中でもハロゲン化銀乳剤の製造プロセス、すなわちハロゲン化銀結晶形成プロセスは、粒子サイズ、形状、組成などを精密に制御する事を可能とした種々の技術からなるプロセスである。本報ではハロゲン化銀結晶の形成プロセスに注目し、これまでの発展と今後の展望を述べたい。

2 写真感光材料に用いられるハロゲン化銀結晶について

ハロゲン化銀には、AgF、AgCl、AgBr、AgIがあり、写真感光材料に主に用いられるものは、AgCl、AgBr、またはそれらの混晶及びAgIとの混晶である。AgIを除いてハロゲン化銀はNaCl型の結晶構造を有する。AgClとAgBrは任意の割合で固溶体を形成するが、AgBrへのAgIの固溶には限界があり、NaCl型の結晶構造を維持した固溶限界は常温で約40mol%である。ハロゲン化銀は難溶性であり、その常温における溶解度積はAgClで 1.7×10^{-10} 、AgBrで 4.9×10^{-13} と極めて小さい。¹⁾

写真感光材料用に用いられているハロゲン化銀結晶は数 μm 程度の比較的大きな結晶から0.05 μm 以下の超微結晶までそのサイズは様々であり、形状も立方体、八面体、平板状粒子に代表される双晶など多様である。

写真感光材料において、ハロゲン化銀結晶は、次のような役割を持つ。撮影時の感光によって生じる光電子はハロゲン化銀結晶中に微少な潜像核を形成し、潜像核は現像時に触媒中心として機能し、潜像核を有する結晶だけが還元され、銀クラスターが成長し銀画像を形成する。このように、ハロゲン化銀結晶は、光画像記録時の感光素子、記憶素子として機能するばかりでなく、増幅素子や表示素子としても機能している。即ち、ハロゲン化銀微結晶は、銀塩感光材料の心臓部あるいはエンジンともいえる最も重要な役割を担っている。

*CIカンパニー IC事業部 CM開発センター

3 ハロゲン化銀結晶の形成技術

ここ 20 年来、格段の進歩を遂げてきている銀塩写真感光材料の代表例であるカラーフィルムの写真感度や画質などといった写真性能は、そのエンジンであるハロゲン化銀結晶の形成技術の進歩と密接にリンクしている。従来の写真乳剤は長い写真の歴史の中で培われた豊富な経験則をもとに試行錯誤の中で製造されていたが、その製造技術は飛躍的に改良されている。ハロゲン化銀結晶のサイズと形状の制御は、各々の結晶の持つ機能を向上し、結晶間の特性を均一化することによって、感光材料の性能を高めることに直結している。本章ではハロゲン化銀結晶の形成技術とその進歩について説明したい。

写真乳剤の製造プロセスには以下の特徴がある。(1)難溶性の結晶であるため、ごく微小な結晶を形成することができる。(2)溶解度が非常に小さい結晶でありながら、高濃度の水溶液を混合して結晶成長反応だけを選択的に進める。それ故、(3)微結晶密度が非常に高い分散物を得ることができる。これらの特徴が、写真乳剤の工業規模での製造すなわち大量生産を可能にしている。

写真感光材料用のハロゲン化銀結晶の形成過程は、粒子凝集を防止するための保護コロイド剤であるゼラチン水溶液中で、硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を混合して、数 μm 以下のサイズに限定された微小なハロゲン化銀結晶の分散物を形成するプロセスである。ハロゲン化銀の結晶形成は、核生成、結晶成長、オストワルド熟成、再結晶化の 4 つの反応が同時並行的に生じるために複雑な反応系をなす特殊なものである。

ハロゲン化銀結晶形成の特殊性を示すためにまず、一般的な単分散結晶の形成過程について説明する。Fig. 1 は La Mer らによるモデルである。²⁾ 反応系の溶質濃度が徐々に増加して核生成臨界濃度 $C_{\min}$ に達すると均一核生成が始まり、核数の増加に従って過飽和度が低下し、溶質濃度は $C_{\min}$ を下回って結晶成長領域に移行するようにより時間的に分離されたプロセスを成す。

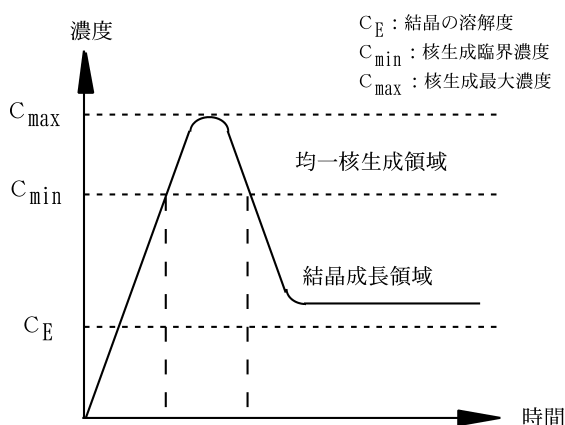


Fig. 1 La Mer model for monodispersed crystal growth.

次にハロゲン化銀の場合について考えてみる。硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を同時に反応母液に添加注入し（ダブルジェット法）、ハロゲン化銀結晶を形成する過程において、バルク溶液の体積を 1 l として、 1.0 mol/l の硝酸銀水溶液と臭化カリウム水溶液が 0.1 ml 添加されたとすると、均一に混合されたときのバルク相のイオン濃度は、 $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = 1.0 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ 、イオン積は $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = 1.0 \times 10^{-8}$ 、 AgBr の溶解度積 $K_{\text{sp}} = 4.9 \times 10^{-13}$ に対する過飽和比は 2 万倍にも達し、瞬間的に核生成が起こる。一般的な結晶形成プロセスと比較すると、このような超高過飽和度の条件で両溶液を添加し続けても核形成が継続して発生し、結晶のサイズや形状を制御することは不可能に思える。しかし、実際には溶液が添加された瞬間に生じる不安定な小サイズ核はすみやかに反応母液中に拡散されて溶解し、安定核の成長が起こる (Fig. 2)。これは Fig. 3 に示すような機構に因る。³⁾ 小サイズと大サイズの結晶が共存する場合、小サイズ結晶の溶解度 C_S と大サイズ結晶の溶解度 C_L 、バルクの溶質濃度 C_B の関係は $C_L < C_B < C_S$ となり、小サイズ結晶の溶解と大サイズ結晶の成長が並行して生じる。この現象はオストワルド熟成と呼ばれる。ハロゲン化銀結晶の形成にはこの現象が有効に用いられている。

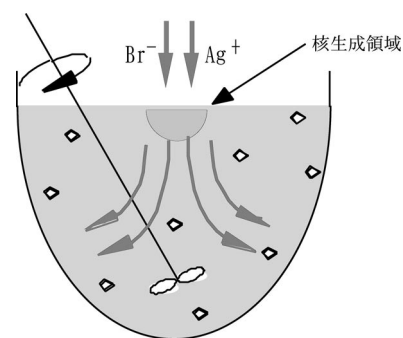


Fig. 2 Crystal growth by double jet method.

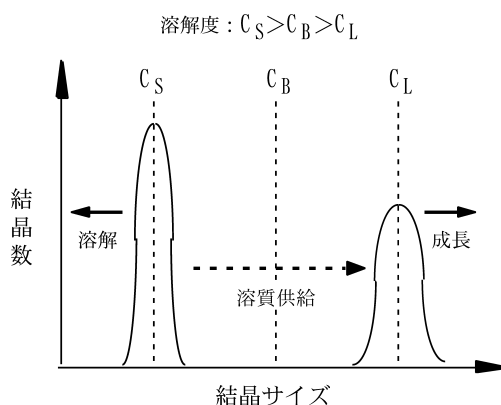


Fig. 3 Solution and growth of crystals by ostwald ripening.

ただし、単に硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を同時に（多くの場合液面から）添加する初期のダブルジェット法では、液添加部近傍はイオン濃度が極度に高く、またバルクのイオン濃度は成りゆきであるなど、結晶の成長環境は時間的にも空間的にも制御のなされていない不均一なものであり、結晶のサイズや形状の制御は不完全で、その結果製造される結晶はじゃがいも状の不定型のものであった。そこで結晶の成長環境を制御する技術の開発がなされた。その一つがコントロールド・ダブルジェット法（CDJ 法）である。

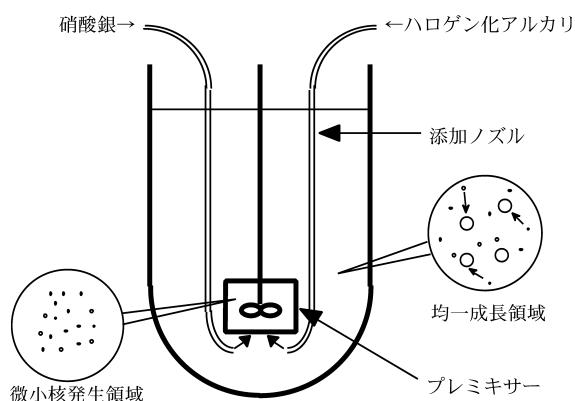
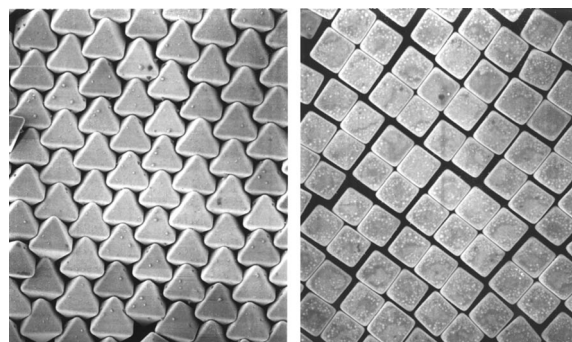


Fig. 4 Silver halide crystal manufacturing apparatus with pre-mixer.

CDJ 法とは添加する溶液の供給速度を関数的に設定し、反応溶液中の銀イオンとハライドイオンの濃度バランスをフィードバック制御する方法であり、この方法によって結晶の成長環境を最適に制御することが可能となった。またこの CDJ 法は、Fig. 4 に示すようなプレミキサーを備えた製造装置と併せて用いられている。添加ノズル近傍の領域は溶質濃度が高く核発生が連続的に生じる。プレミキサーを備えたこの装置により、核形成領域を空間的にバルク（＝結晶成長領域）と分離し、プレミキサー部で急速に硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を混合して、生じた微小核をバルク中に供給することにより、結晶成長領域の環境均一性を高めることができる。これらの技術を用いることにより Fig. 5 に示すようなサイズと形状の揃った（八面体、立方体などの）微結晶すなわち単分散結晶が製造可能となった。

以上の通り現在では、特殊な製造装置を用いて反応系を分離し、硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の供給速度や、反応溶液中のイオン濃度、pH 等を精密に制御して、単分散結晶を形成することが可能である。⁴⁾さらには核生成領域と成長領域を空間的に分離する試みを発展させ、結晶成長容器の外部に攪拌器を設け、容器外で形成した微小核を供給する装置も開発されている。⁵⁾



(a) Octahedral (b) Cubic

Fig. 5 Monodispersed silver halide crystals.

4 平板状結晶とその形状制御

写真乳剤では、ハロゲン化銀結晶の表面に化学増感や分光増感といわれる一種の表面修飾を施して、より優れた写真性能を引き出している。分光増感とは、結晶表面に特定の波長域の可視光を吸収する色素を吸着させて、ハロゲン化銀結晶自身が光吸収を示さない波長の光に対しても感光作用を働かせるための処理であり、光吸収量は吸着した色素量に比例する。それ故、比表面積（単位体積当たりの表面積の割合）が大きいほど光吸収率は高くなり高感度化が期待できるため、粒子の形状を変えて比表面積を高める試みがなされている。もっとも良く用いられている方法が平板状結晶の使用である（Fig. 6）。

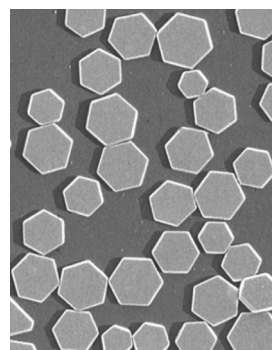


Fig. 6 Silver halide tabular crystals.

平板状結晶は双晶の一種であり、結晶成長初期に{111}面に双晶面といわれる積層欠陥を形成することによって得られる。双晶面の形成は、ハライド濃度が高く、また過飽和度の高い条件で起こる。双晶面が結晶表面と交わる部分は凹状または凸状の表面形状をなし、ハライドイオン濃度の高い環境下では特異的に高い成長速度を有する。一説には凹状になった部分（凹入角と言われる）が巨大なステップの役割をして2次元核が容易に形成するため特異的に急速に成長すると言われている。⁶⁾そのため、双晶結晶は非等方的な成長をして平板状の形態を形

成する。Fig. 6 に示すような六角形の平板状粒子は偶数枚の平行な双晶面を持つ結晶である。⁷⁾

平板状結晶の成長機構モデルが Sugimoto⁸⁾ や Wey⁹⁾ らによって提案されている。Sugimoto の球状拡散層モデルによれば平板状結晶の側面の成長速度は粒径に対して1次で増加し、結晶の成長に伴い粒径分布は拡大する。すなわち単分散性の高い平板状結晶の製造は理論的に困難ということになる。しかし、感光材料の性能を高めるためには、さらなる高平板化（高アスペクト比化）かつ結晶サイズの単分散化が求められる。平板状結晶のサイズ、形状制御は今後も重要な課題である。

5 ハロゲン化銀結晶形成技術の今後

写真感光材料の感度や画質に対する市場要求は今後もますます高まっていくものと考えられる。ハロゲン化銀結晶形成技術もそれに答え、さらなる改良を重ねなければならない。今後ハロゲン化銀結晶形成技術に求められていく課題の一つとして、やはり平板状結晶の成長制御、特に高アスペクト比化と高単分散化の両立があげられる。そのような課題に対する取り組みをいくつか紹介したい。平板状結晶の形状を制御するひとつの有効な手段として期待されるものが、ハロゲン化銀結晶表面に吸着してその成長特性を変化させるような添加剤である。一例としてハロゲン化銀結晶を高アスペクト比化させる機能を持った化合物があげられる。¹⁰⁾ これらの化合物は平板状結晶の主表面に吸着し、吸着した主表面方向の成長を抑制することにより高アスペクト比の結晶を形成する機能を持つ。結晶形成時には強固に主表面に吸着して結晶成長を抑制することが好ましいが、後工程である分光増感や化学増感といった表面修飾のためには結晶形成終了後、速やかに脱着することが理想的である。このような機能を持った添加剤を用いる場合の今後の課題は吸着と脱着の制御性となるであろう。別の例として、ポリアルキレンオキサイドブロックコポリマーが結晶のサイズ分布を改良する添加剤として知られている。¹¹⁾ この化合物による分布改良機構は明らかでないが、やはり結晶表面に吸着し、側面方向の成長機構に影響を与えることによって粒径分布を改良するものと思われる。この例のような分布改良化合物の課題は高アスペクト比化との両立であろう。以上のような機能を持った化合物が平板状結晶の成長特性を変化させるものとして知られているが、今後さらに高アスペクト比化とサイズ分布の改良を両立し、後工程に影響を与えないような成長の制御剤が求められていくものと思われる。

また、ゼラチンはハロゲン化銀結晶形成に不可欠なものであるが、ハロゲン化銀への吸着特性などはゼラチンの天然物由来の構造から来る特性に左右されていた。これに対して、ゼラチンの官能基を修飾して¹²⁾、あるいは遺伝子工学的にゼラチン分子構造を設計して¹³⁾ハロゲン

化銀結晶表面への吸着をコントロールする技術の提案がなされている。ゼラチンの存在はハロゲン化銀結晶の成長環境に大きな影響を与えるものだけに、ゼラチンを積極的に設計する試みには平板状結晶に限らず、結晶成長制御の手段として大きな期待が持てる。

6 おわりに

以上、ハロゲン化銀結晶形成プロセスにおけるサイズ、形状の制御を中心に述べてきたが、感光材料の性能向上のために研究されているハロゲン化銀結晶の形成技術はサイズや形状のコントロールのみにとどまるものではない。ハロゲン化銀結晶の持つ特性を制御して、機能をさらに高度化し、感光材料の性能を向上しようとする試みは非常に多岐に渡っている。わずか数 μm 以下のサイズの微結晶内部で、ハライド組成の異なる多重構造を形成したり¹⁰⁾、格子欠陥を制御したり、多価金属化合物をドーピング電子トラップのエネルギーレベルを制御することによって、ハロゲン化銀結晶の光に対する感度や安定性を向上しようとするなどの研究が精力的になされている。銀塩感光材料の性能向上のためにハロゲン化銀結晶形成技術に寄せられる期待は依然として大きく、ハロゲン化銀乳剤は今後もさらに発展を遂げていくものと考え

なお、本報告の内容は『粉体と工業』誌第33巻に寄稿したものであり、同誌編集部のご好意によりここに掲載できることとなりました。同誌編集部に感謝いたします。

●参考文献

1. “理科年表”、国立天文台編、丸善、p.454(1995)
2. V. K. La Mer and R. Dinegar, J. Am. Chem. Soc.,72,4847(1950).
3. M. Volmer : Z. Physik Chem.,102,267(1922).
4. 高田宏、石川貞康、松坂昌司、“化学工学シンポジウムシリーズ 73 微粒子の機能性はどこまで制御できるのか”、化学工学学会機能性微粒子とその周辺技術特別研究会編、p153(2000).
5. 公開特許公報 特開平 2-163735 号
6. “写真工学の基礎 銀塩写真編”、日本写真学会編、コロナ社、p.158、(1978).
7. J. E. Maskasky, J. Imaging Sci.,31,15(1987).
8. T. Sugimoto, Photogr. Sci. Eng.,28,137(1984)
9. P. H. Karpinski and J. S. Wey, J. Imaging Sci.,28,137(1984).
10. 米国特許 5183732 号
11. 欧州特許 514742 号
12. 公開特許公報 特開平 9-197595 号
13. 欧州特許 926543 号
14. 山中高光、“粉末 X 線法による材料分析”、講談社、p.88(1993).