# γ線によるハロゲン化銀カラーフィルムの粒状劣化機構とその改良技術

超高感度フィルムの常用化を目指して

A Technology to Reduce the Gamma Ray Induced Degradation of the Granularity of Silver Halide Color Films

高田	宏*	近藤暁也*	石川貞康*
Takada,	Hiroshi	Kondou, Toshiya	Ishikawa, Sadayasu

It was verified experimentally that the degradation of the granularity of silver halide color film can be attributed in great part to the formation, induced by the absorption of gamma rays, of fogged crystals possessing high activity during development and of clusters of these fogged crystals. It was found that the developability of the fogged crystals could be selectively suppressed using techniques for suppressing the development of silver halide crystals.

## 1 はじめに

ここ10数年におけるハロゲン化銀写真乳剤技術の目覚 ましい進歩に支えられ、常用カラー写真フィルムの高感 度化が急速に進んでいる。それと同時に、高感度フィル ムにおける、自然放射線に起因する経時での性能劣化が クローズアップされるようになってきた。

自然放射線による写真フィルムの性能劣化は、ハロゲ ン化銀粒子が高エネルギーの放射線と相互作用すること により、光露光を行ったときと同じようにハロゲン化銀 粒子に潜像が形成されるために生ずる。 Fig. 1 に示すよ うに、その影響はカブリの増加となって現れ、それに伴 い実効感度のロスやカブリ粒状の劣化が発生する。



Fig.1 Degradation of Photographic Characteristics of Color Film with the Passage of Time

Fig. 2 に示すように、この自然放射線による影響は、 ISO400以上のフィルムで顕著となり、 ISO800や1600の 高感度フィルムの場合には、経時カブリの約70%以上が 自然放射線の寄与とまで言われている<sup>1-2)</sup>。フイルムの

\* CIカンパニー CI研究開発センター 材料開発グループ

使い易さやユーザーベネフィットを考え、各写真メー カーは高感度フィルムの常用化を実現するための技術を 追求してきたが、「高感度化=放射線耐性の劣化」の関 係が大きな障害となっており、それを解決し得る技術の 開発が待ち望まれてきた。



Fig.2 Influence of the Natural Background Radiation

ハロゲン化銀感光材料と放射線との相互作用に関する 研究は古くから行われており、多くの報告がある<sup>3)</sup>。し かし、その多くは、放射線を感光源とするX線フィルム や原子核乾板を研究対象としており、カラー写真フィル ムに関する研究は過去にあまり報告されていない。これ は、ISO100や200の比較的感度の低いカラーフィルムが 常用されていた頃には、自然放射線による性能劣化の影 響が小さく、深刻な問題として受けとめられていなかっ たためと思われる。

SowinskiやNozawaは、ハロゲン化銀カラー写真フィ ルムと自然放射線との相互作用に関する研究を行い、以 下の結論を導いた<sup>4-5)</sup>。

- i) 放射線に対する感度は写真感度と正の相関があ り、特に固有感度に比例する
- ii) 固有感度が同じ場合、放射線に対する感度は塗布 銀量に比例する

また彼らは、これらの結果に基づき、放射線によるハ ロゲン化銀カラー写真感光材料の性能劣化を軽減する手 段として、ハロゲン化銀粒子を平板化し色増感効率を高 めて、相対的に固有感度を低下させると共に低銀量化す る方法を提案している。

我々は、自然放射線による性能劣化の中で、特に粒状 性の劣化機構に着目して解析を行った。その結果に基づ き、粒状性の劣化を抑制する手段としてハロゲン化銀粒 子の現像性をコントロールする事が有効であると考え、 放射線に感光した粒子の現像性を選択的に抑制する技術 を検討した。本報では、その結果について報告する。

### 2 実験

立方体換算粒径1.0 µ mの沃臭化銀平板状ハロゲン化銀 乳剤を調製した。その際、ハロゲン化銀組成の構造が異 なる2種類の乳剤を準備した。一方は、2.5モル%の沃化 銀を均一に含有する沃臭化銀粒子からなる乳剤 [Type A] であり、他方は、 Fig. 3 に示すように Type Aに対して 粒子表面に沃化銀含有率の高い部分を現像抑制層として 付与した沃臭化銀粒子からなる乳剤 [Type B] である。



Fig.3 Illustration of samples

これら2種類の乳剤に、緑色感光性増感色素と化学増 感剤を添加して各々最適に増感処理を施した後、マゼン タカプラーを加えて塗布銀量が2g/m<sup>2</sup>、となるようにト リアセチルセルロース支持体上に塗布して試料を作成し た。また、増感処理後の乳剤に対して予めy線照射を 行った後に、上記と同じように塗布した試料も作成し た。

自然放射線によるカラーフィルムのカブリ生成におい ては、 y 線の寄与が最も大きいことが知られている

[Table 1]<sup>5)</sup>。そこで、自然放射線による経時での性能 劣化挙動を再現するために、作成した塗布試料に対して <sup>137</sup>Csを線源とした y 線(0.66MeV)照射による強制劣化 処理を行った。照射線量は、線源と試料の距離と照射時 間を変えることによって任意に変化させた。

また、可視光による露光は、白色光源を用いて短波 カットフィルターとステップウェッジを介して1/200秒の 露光時間で行った。現像処理はC-41 処理で行った。ま た、必要に応じてカラー現像時間を変化させた。粒状性 の評価は、マイクロデンシトメーターを用いて10×180 μmのスリットで RMS 粒状度を測定して評価した。

Table 1 Percentage of Fog Formation by Source<sup>5)</sup>

Cosmic rays	÷	20%			
Environmental $\gamma$ rays $^{*1}$	≒	<b>60</b> %			
Radioactive source in film*2	≒	20%			
*1 : Radiation from radioactive substances in ground,					
buildings and others					
*2 : Radiation from radioactive substances in film such					
as <sup>₄0</sup> K					

## 3 結果と考察

#### 3.1 粒状劣化機構の解析

光露光と y 線照射との粒状性の違いを解析するために、 Type Aの乳剤を用いて以下の3種類の試料を準備し、発 色濃度と粒状性の関係を評価した。

- (1) ウェッジを介して光露光した試料(光露光試料)
- (2) 塗布試料作成後に y 線を照射した試料(後照射試料と称する)
- (3) 予め y 線を照射した乳剤を塗布した試料(前照射 試料と称する)

その際、発色濃度が異なる試料を得るために、光露光 量や y 線照射量を変化させた。これら試料作成プロセス の模式図を Fig. 4 に示す。



Fig.4 Film Sample Preparation

Fig. 5 は、横軸に発色濃度、縦軸に RMS 粒状度をと り、光露光試料(▲印)と後照射試料(■印)、前照射 試料(●印)各々の、発色濃度とRMS粒状度の関係をプ ロットしたものである。光露光試料に較べて、y線照射 を行った試料はいずれも、発色濃度に対して粒状性が劣 化していることが判る。



Fig.5 Relation between Color Density and RMS Granularity

このような、自然放射線が関係した粒状性劣化の原因として、ハロゲン化銀粒子と高エネルギー電離放射線との相互作用に基づく下記①と②の2つの機構が考えられている  $^{4-5}$  。 **Fig. 6**には、それらの機構を模式的に表した。

- ①1つのハロゲン化銀粒子に複数の潜像、または大きなサイズの潜像が生成し、現像によって大きな色素 雲が形成される、
- ②放射線を吸収したハロゲン化銀粒子が感光するだけでなく、発生した2次電子線により周囲のハロゲン化銀粒子も同時に感光し、現像によって色素雲の集団を生成する。



Fig.6 Activities of Degradation of Granularity by Natural Background Radiation

本研究における前照射試料は、増感処理後の乳剤に対 して y 線照射を行い、その後塗布試料を作成している。 従って、②の機構により集団的に生成した感光粒子も塗 布時にランダムに分散されるため、②の機構による粒状 性への影響は無視できるはずである。従って、光露光試 料と前照射試料との粒状性の差異は①の機構が原因であ り、一方、前照射試料と後照射試料との粒状性の差異は ②の機構が原因と考えることができる。即ち、後照射試 料の粒状性の劣化には、①と②の双方が寄与しているこ とになるが、Fig.5に示した関係から、計算によって① と②の機構に基づく粒状劣化の影響度を分離したとこ ろ、後照射試料における粒状性の劣化には、①と②の機 構がそれぞれ44%:56%で寄与していることが判った。

#### 3.2 粒状劣化の改良技術

②の機構に原因する粒状性の劣化を改良するためには、発生した2次電子線のエネルギーが十分減衰する程度に粒子の間隔を広くするか、試料に含まれるハロゲン化銀粒子の間に電子線遮蔽物を配置することが必要となるが、何れも現実的な手段とはなり得ない。

そこで我々は、もう一方の①の機構に着目し、放射線 に起因する粒状性の劣化を改良する技術を検討した。① の機構による粒状性の劣化は、放射線との相互作用によ り、ハロゲン化銀粒子に複数の潜像または大きなサイズ の潜像が生成し現像が活性化することが原因である。 従って、ハロゲン化銀粒子の現像性をコントロールする ことが粒状性劣化を改良するために有効であると考え、 前記した2種類の乳剤Type AとType Bの、光露光と放 射線照射の場合における現像性の挙動について調べた。

各々の乳剤を用いて作成した塗布試料に対して、光露 光と300mR相当の y 線照射を行った。それらの試料に対 して時間を変化させて発色現像処理を行った後、 FIX処 理にてハロゲン化銀粒子を溶解し、現像処理にて生成さ れた現像銀量を波長分散型蛍光X線分析装置(WDX)に て測定した。得られたデータから、光で感光した場合と y 線で感光した場合のそれぞれに対して、 Type A に対 する Type Bの現像速度比 R (R = Type Bの現像銀量 / Type A の現像銀量)を求めた。試料処理のプロセスを Fig. 7 に示す。



Fig.7 Experimental Procedure

この現像速度比は、Type Bの現像速度がType Aより 速い場合には、R>1となり、Type Bの現像速度がType Aより遅い場合には、R<1となる。

**Fig. 8**は、横軸に現像時間、縦軸に相対現像速度をとり、光に感光した場合(●印)とγ線に感光した場合(■印)の現像速度比の関係を示したものである。



Fig.8 Ratio of Development Speeds of Minus Blue Exposure and Gamma Ray Irradiation Films

光に感光した場合と y 線に感光した場合の何れにおい ても、現像速度比は1より小さな値となっており、Type Bの乳剤は粒子表面に付与した沃化銀含有率が高い層に よって現像が抑制されていることが判る。また、現像時 間に対して、現像速度比は負の傾きを持っており、現像 が進むほど抑制の効果が大きく働くようになることが伺 われる。加えて、光に感光した場合に較べて y 線に感光 した場合の現像速度比は小さな値となっており、現像が 活性な粒子に対して現像抑制の効果がより強く機能して いることが示唆される。即ち、Type Bの乳剤のように、 粒子表面に沃化銀含有率の高い層を組み入れることで、 放射線によるカブリ濃度の増加を、現像の段階で選択的 に抑制できることが明らかとなった。

今後、光に感光した粒子と放射線に感光した粒子に対 する現像抑制機能の選択性をさらに高めることによって、 高感度化と自然放射線耐性の両立が可能となり、超高感 度フィルムの常用化を加速できると思われる。

## 4 まとめ

自然放射線によってもたらされるハロゲン化銀カラー 写真フィルムの粒状性劣化は、以下の2つの機構が原因 であることを実験的に検証した。

①放射線との相互作用によって現像活性なカブリ粒子が生成される。

- ②ハロゲン化銀粒子と放射線の相互作用で生ずる2次 電子線により、カブリ粒子の集団が形成される。 また、粒状性の劣化には各々の機構がほぼ1対1で 寄与していることを明らかにした。
  - ①の機構による粒状性の劣化は、ハロゲン化銀粒 子自身に現像抑制機能を付与することで改良できる ことを見い出した。

#### ●参考文献

- S. Kasai, H. Inoie, T. Iwasaki and S. Ishikawa, J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn., 64, 303 (2001)
- 2) H. Ohtani, S. Ishikawa, Y. Shigetomi, H. Inoie, Konica Technical Report, 14, 9 (2001)
- The Theory of the Photographic Process, 4th ed. By T. H. James, Macmillan, Newyork, 1977, p.645-671
- 4) A. F. Sowinski and P. J. Wightman, J. Imag. Sci., 31, 162 (1987)
- Y. Nozawa, H. Ikoma and M. Okano, J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn., 64, 92 (2001)