減感作用に対し同じ挙動を示す。

(2) いずれも、浅いエレクトロン・トラップとなるフェノサフラニンにより、写真感度が低下する。減感の程度は、増感による写真感度の上昇が大きいほど強く、化学増感感光核がエレクトロン・トラップであることを示唆している。

(3) 一方、ホール・トラップとして還元性物質を添加すると、減感抑制され、還元性物質は化学増感感光核とは異なる挙動を示す。

(4) イオウ増感および還元増感乳剤にフェノサフラニンを添加すると、青感度はこれら化学増感の程度に依存しなくなる。

(1)より、イオウ増感感光核と還元増感感光核は、同一か類似したものであることを示している。また、これら感光核は還元性物質などのホール・トラップと異なる挙動を示すことから、これらの感光核はホール・トラップとして写真感度の上昇に寄与するのではないことが示唆される。

既報でも議論したように、(2)により、イオウ増感感光核ならびに還元増感感光核は、エレクトロン・トラップとして作用することにより写真感度の上昇に寄与するとして、一連の実験結果をよく説明できる。

還元増感感光核は、銀核であると考えるのが妥当であろう。しかも大きな銀核は現像核となり、カブリを生ぜしめるため感光核とはなり得ない。したがって、感光核は現像活性はないが安定な小さい銀核であろう。すなわち、感光核の大きさの分布は化学増

感の程度によらず小さい。これは(4)の事実と対応するものと思われる。

したがってまた、(1)および(4)より、イオウ増感感光核も還元増感と同様に、現像活性はないが安定な小さい銀核であることが示唆される。イオウ増感感光核には、銀核の他に硫化銀が構成要素として含まれていることは十分考えられる。

感光核がホール・トラップとしての性質を有すること²⁻⁴⁾、および潜像形成過程でホール・トラップとして作用していること⁴⁾、感光核がホール・トラップとして写真感度を高めるか否かの問題とは別問題であることに注意すべきであろう。このことは、感光核のエレクトロン・トラップとしての性質について考察する場合でも同様である。

本研究では、エレクトロン・トラップとしての性質を有するフェノサフラニンを添加することにより、感光核による潜像形成過程を乱し、その現象を解析することにより、還元増感感光核とイオウ増感感光核がエレクトロン・トラップとして写真感度を高めることを示唆した。

(昭和44年3月、日本化学会第22年会一部講演)

本研究に興味を示され、発表を許可していただいた、当社副社長藤沢 信氏ならびに取締役足柄研究所長古関靖夫氏に感謝する。また本研究に対する有益な助言をいただいた足柄研究所主任研究員上田博造氏に感謝の意を表する。

ハロゲン化銀のハロゲン組成とフェノサフラニンのカブリ・ブルー効果^{*1,*2}

(昭和44年4月2日受理)

谷 忠 昭^{*3}

ハロゲン化銀のハロゲン組成がフェノサフラニンのカブリ・ブルー効果に与える影響について検討した。AgCl, AgBr, および AgI 乳剤ではカブリ・ブルー効果は観測されなかったが、AgClI, AgBrCl, および AgBrI 乳剤では観測することができた。既報の結果と併せて考察した結果、有効なホール・トラップの導入が、減感色素によるカブリ・ブルー効果に必要な条件であると結論された。ホール・トラップは、減感色素の存在で形成される小さな銀核と正孔の再結合を妨げるものと考えられる。

1 緒 言

すでに報告したように、未後熟および熟成純臭化銀乳剤では、カブリ・ブルー効果は観測されない¹⁾。しかるに、未後熟ヨウ臭化銀乳剤では顕著なカブリ・ブルー効果が観測されている²⁾。ヨウ臭化銀乳剤では化学増感を行なうとカブリ・ブルー効果が消失することから、田村、羽田らはこれを感光核(エレクトロン・トラップ)の存在と結びつけて考察している³⁾。すなわち、感光核が

多く存在する熟成ヨウ臭化銀乳剤では、カブリ・ブルー効果は認められないが、感光核が少ないか、あるいは弱い未後熟ヨウ臭化銀乳剤では、減感色素によるエレクトロン・トラップが写真感度に有効に寄与するためカブリ・ブルー効果が認められるという²⁾。

ヨウ臭化銀粒子内のヨウ素イオンの分布は均一でないため^{3,4)}、粒子内に格子欠陥を生じやすいと考えられる。したがって、未後熟純臭化銀粒子は、未後熟ヨウ臭化銀粒子に比べ感光核(エレクトロン・トラップ)はさらに少ないか弱いと考えるのが妥当であろう。カブリ・ブルー効果が未後熟ヨウ臭化銀乳剤で観測され、未後熟および後熟純臭化銀乳剤で観測されなかった事実は、田村、羽田らの考えだけでは説明できない。

ハロゲン化銀のハロゲン組成が、カブリ・ブルー効果に与える

*1 この報文を「写真の感光機構に関する研究(第29報)」とする。

*2 前報(第28報)、谷忠昭、工化、72、1970(1969)。

*3 Tadaaki TANI 富士写真フイルム(株)足柄研究所：神奈川県足柄上郡南足柄町中沼。

1) 谷 忠昭、上田博造、工化、72、1446(1969)。

2) H. Hada, N. Arai, M. Tamura, *Bull. Soc. Sci. Phot. Japan*, 16, 8 (1966); M. Tamura, H. Hada, *Phot. Sci. Eng.*, 11, 82 (1967)。

3) H. Chateau, J. Pouradier, C. R. Berry, in "The Theory of the Photographic Process (Third Edition)", C. E. K. Mees, T. H. James, eds., Macmillan, New York (1966) p. 1~9.

影響を調べることは、カプリ・ブルー効果の機構の解明に役立つばかりでなく、ハロゲン化銀中の異種ハロゲンイオンが写真性に与える影響をも知ることができるものと期待されるため興味深い。本研究では、ハロゲン化銀のハロゲン組成が、フェノサフラニンのカプリ・ブルー効果に与える影響について検討した。

2 試料および実験

2.1 フェノサフラニン

本研究では、減感色素としてフェノサフラニンを用いた。化学構造は次に示すとおりである。

用いたフェノサフラニンは、和光純薬工業調製のもので試薬等級に相当する。

2.2 各種ハロゲン化銀乳剤の調製

実験に用いた各種ハロゲン化銀乳剤は、Single jet 法により調製した。

上記乳剤にフェノサフラニン水溶液 (0.9×10^{-3} mol/l) の既知量添加し、三酢酸纖維素フィルムベース上に $3 \sim 6 \mu$ の膜厚で塗布した。

2.3 露光

タングステン標準電球 (色温度 2854°K) により 10 秒露光した。臭化銀固有領域の露光のため青フィルター (フジ No. 31) を用いた。ウェッジは連続ウェッジを用いた。

2.4 現像

表面現像と内部現像を行なった。表面現像は James の処方によるメトール・アスコルビン酸表面現像薬を、また内部現像はこれにハイポ 3 g/l を加えたものを用いた⁴⁾。漂白液は下記の処方のものを用いた。

漂白液：赤血塩 3.0 g
フェノサフラニン 12.5 mg
H₂O 1 l

2.5 濃度測定

濃度測定は自記濃度計により行なった。

2.6 写真感度

写真感度は、カプリ+0.1 の濃度を与える露光量 (CMS) の逆数で表わした。

3 結果

センシトメトリーを行なった結果、異種ハロゲンイオンの導入により写真感度と階調に大きな変化が認められた。

一例として、臭化銀およびヨウ臭化銀乳剤にフェノサフラニンを添加した場合の特性曲線を図 1~4 に示す。臭化銀乳剤に比べヨウ臭化銀乳剤では γ が小さくなるが、フェノサフラニンの添加

図 1 フェノサフラニンを添加した純臭化銀乳剤の特性曲線
図中の数字：フェノサフラニン (0.9×10^{-3} mol/l) ml/100 g 乳剤

図 2 フェノサフラニンを添加したヨウ臭化銀乳剤の特性曲線 ($I^- : 1 \text{ mol}\%$)
図中の数字：フェノサフラニン (0.9×10^{-3} mol/l) ml/100 g 乳剤

図 3 フェノサフラニンを添加したヨウ臭化銀乳剤の特性曲線 ($I^- : 3 \text{ mol}\%$)
図中の数字：フェノサフラニン (0.9×10^{-3} mol/l) ml/100 g 乳剤

図 4 フェノサフラニンを添加したヨウ臭化銀乳剤の特性曲線 ($I^- : 7 \text{ mol}\%$)
図中の数字：フェノサフラニン (0.9×10^{-3} mol/l) ml/100 g 乳剤

4) T. H. James, W. Vanselow, R. F. Quirk, *Phot. Sci. Tech.*, 19 B, 170 (1953).

5) E. A. Sutherns, *J. Phot. Sci.*, 9, 217 (1962); G. W. W. Stevens, *ibid.*, 9, 322 (1961); E. Moisar, S. Wagner, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 67, 356 (1963).

フェノサフラニン(0.9×10^{-3} mol/l) ml/100g乳剤

図 5 AgClI 乳剤の感度に対するフェノサフラニンの影響

図中の数字：I⁻ mol%，実線：表面感度，点線：内部感度

フェノサフラニン(0.9×10^{-3} mol/l) ml/100g乳剤

図 6 AgBrCl 乳剤の感度に対するフェノサフラニンの影響

図中の数字：Cl⁻ mol%，実線：表面感度，点線：内部感度

フェノサフラニン(0.9×10^{-3} mol/l) ml/100g乳剤

図 7 AgBrI 乳剤の感度に対するフェノサフラニンの影響

図中の数字：I⁻ mol%，実線：表面感度，点線：内部感度

により γ が著るしく高くなり感度が上昇する。

塩化銀・ヨウ塩化銀乳剤，臭化銀・塩臭化銀乳剤，および臭化銀・ヨウ臭化銀乳剤にフェノサフラニンを添加した場合のセンチメートルの結果をそれぞれ図 5～10 に示す。

カブリ・ブルー効果に特徴的な現象としては，減感色素による表面感度の増加と表面像の γ の増加が挙げられている²⁾。そこで各種ハロゲン化銀乳剤の表面感度と γ に対してフェノサフラニンが与える影響を図 5～10 ならびに表 1 にまとめた。

フェノサフラニン(0.9×10^{-3} mol/l) ml/100g乳剤

図 8 AgCl 乳剤の γ に対するフェノサフラニンの影響

図中の数字：I⁻ mol%，実線：表面感度，点線：内部感度

フェノサフラニン(0.9×10^{-3} mol/l) ml/100g乳剤

図 9 AgBrCl 乳剤の γ に対するフェノサフラニンの影響

図中の数字：Cl⁻ mol%，実線：表面感度，点線：内部感度

フェノサフラニン(0.9×10^{-3} mol/l) ml/100g乳剤

図 10 AgBrI 乳剤の γ に対するフェノサフラニンの影響

図中の数字：I⁻ mol%，実線：表面感度，点線：内部感度

表 1 ハロゲン化銀組成とカプリ・ブルー効果

乳剤のハロゲン化銀組成	フェノサフラニンの添加による影響	
	表面感度増加	表面像の γ の増加
AgCl	—	—
AgBr	—	—
AgI	—	?*
AgClI	—	+
AgBrCl	+	+
AgBrI	+	+

* センシトメトリーに成功しなかった。

表にみるように、単一のハロゲン化銀からなる乳剤ではカプリ・ブルー効果が認められないが、2種のハロゲン化銀の混晶からなる乳剤では、カプリ・ブルー効果が認められる傾向にある。AgClI では、カプリ・ブルー効果のうち、表面像の γ の増加のみが観測された。

4 考 察

4.1 異種ハロゲンイオンの写真過程における役割

既報で示したように、カプリ・ブルー効果あるいは減感の抑制においては、ホール・トラップあるいはハロゲン受容体の存在が必須である⁹⁾。AgCl, AgBr, および AgI 乳剤では有効なホール・トラップが存在しなかったものと考えられる。

AgClI, AgBrCl, AgBrI 乳剤では、カプリ・ブルー効果が認められた。これは、異種ハロゲンイオンの導入により乳剤粒子中にホール・トラップが提供されたことを示唆している。

異種ハロゲン・イオンの導入によるホール・トラップの形成に關しては、次の二つの可能性が考えられる。

(1) 異種ハロゲン・イオンの導入により、ハロゲン化銀粒子内に歪あるいは格子欠陥などが増えるため、エレクトロン・トラップおよびホール・トラップが形成される。

(2) 異種ハロゲン・イオンそのものがホール・トラップとなる^{7,8)}。価電子帯はハロゲン・イオンの占有単位から成るため、異種ハロゲン・イオンの導入により、ホールの移動度が減少することもあり得る。

いずれにせよ、異種ハロゲンイオンの導入は、ホールの移動度を下げ^{8,9)}、その作用を弱めることによりカプリ・ブルー効果を起こさせることが示唆される。

4.2 ヨウ塩化銀乳剤の挙動

表1にみるように、AgClI 乳剤では、AgBrCl および AgBrI 乳剤に比べて、カプリ・ブルー効果が顕著ではない。この点につき以下に考察を加える。

園池らによれば¹⁰⁻¹²⁾、ハロゲン化銀の結晶は、トラップされた正孔と自由電子の再結合（ホール・トラップ型）あるいはトラップされた電子と自由な正孔の再結合（エレクトロン・トラップ型）により低温で発光する。そして、AgClBr はホール・トラップ型であるが、AgClI はエレクトロン・トラップ型であることが示されている。すなわち、AgCl に対し、Br⁻ の導入はホール・トラップを提供するが、I⁻ の導入によるホール・トラップの形成は十分でないことがわかる。

I⁻ イオンの AgCl 結晶格子の Cl⁻ との置換は限られた範囲でしか起こらない⁸⁾。

以上の理由により、AgCl への I⁻ の導入によるホール・トラップの形成は十分でないことが理解される。

4.3 カプリ・ブルー効果の機構

AgBr 乳剤についてのカプリ・ブルー効果をまとめて表2に示す。

表 2 AgBr 乳剤でのカプリ・ブルー効果

run	イオウ増感	還元剤	異種ハロゲンイオン	有効なホール・トラップの存在	カプリ・ブルー効果
1	—	—	—	—	—
2	—	+	—	+	+
3	+	—	—	—	—
4	+	+	—	+	+
5	—	—	Cl ⁻	+	+
6	—	—	I ⁻	+	+

表2より、カプリ・ブルー効果には、ホール・トラップの存在が必須の条件であると考えられる。

すでに述べたように、通常の条件では、減感色素は自由電子を分散させ形成される銀核を小さくする傾向を有する^{1,6)}。小さい銀核ほど露光中に生じた正孔の攻撃を受け破壊されやすいものと考えられる¹³⁾。

還元性物質あるいは異種ハロゲンイオンによる有効なホール・トラップの存在は、小さい銀核を正孔の攻撃から守り減感色素による写真感度の減少を防ぐ。そして、このような正孔の作用が弱い条件の下で減感作用が抑制され、その顕著な例としてカプリ・ブルー効果が観測されるものと考えられる。

(昭和 44 年 5 月、日本写真学会春季研究発表会講演)

本研究に興味を示され、発表を許可された当社副社長藤沢信氏および取締役足柄研究所長古関靖夫氏に感謝する。また、本研究に対する有益な助言をいただいた足柄研究所主任研究員上田博造氏に感謝の意を表する。

6) 谷 忠 昭, 工化, 72, 1965 (1969).

7) H. Kanzaki, S. Sakuragi, *Tech. Rep. ISSP, Ser. A*, No. 346 (1969).

8) H. Hirsch, *J. Phot. Sci.*, 10, 129 (1962).

9) H. Hirsch, *ibid.*, 10, 134 (1962).

10) 園池実寛, 堀江 進, 伊藤 彰, 本井久之, 渡辺健次, 中央大学理工学部紀要 (1965).

11) 園池実寛, 堀江 進, *ibid.* (1967).

12) S. Sonoike, K. Akimoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, Suppl. II, 320 (1963).

13) F. Trautweiler, *Phot. Sci. Eng.*, 12, 138 (1968).