

氏 名	藤 原 信 一 ふじ わら しん いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 470 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ハロゲン化銀写真乳剤の感光理論に対する寄与

論文調査委員 (主 査)
教 授 田 村 幹 雄 教 授 功 刀 雅 長 教 授 吉 沢 四 郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はまだ不明の点が多いハロゲン化銀写真乳剤の感光機構に関係の深い実験と考察を行って感光理論に寄与することを目的としたものであり10章からなっている。

第一章は序論であり本論文の目的と概要を述べている。

第二章は臭化銀微結晶の暗電導を取扱ったものである。ハロゲン化銀の光分解に際して結晶中の移動性の銀イオンの重要性は認められているが、それが格子間銀イオンであるか他の銀イオンであるかはまだ確定されていない。移動性銀イオンの正体をさぐるには臭化銀の暗電導を測定することが有力な手段となるが、従来はたいいて大結晶で測定が行なわれていた。一方写真乳剤中の臭化銀は微結晶で比表面積の大きいものであるから、著者は臭化銀微結晶を焼結したものを試料として用いて、 $-190^{\circ}\text{C}\sim+200^{\circ}\text{C}$ の間で暗電導の温度変化を求めた。そして電荷担体の移動の活性化エネルギーとして 0.78, 0.36, 0.26 および 0.15 eV のものがあることを確めた。これらのうち 0.26 eV のものは著者が新しく見出したもので、いろいろ条件を変えて実験した結果、著者はこれは表面における銀イオン空位に帰属せしめるべきものであると推論した。

第3章は光電導に関するものであるが前章に述べた理由によりやはり臭化銀微結晶の焼結体を試料とした。焼結温度を極端に上げて溶融後固体としたものでは逆電流が順電流に比して非常に小さいことからトラップは粒子表面に多いことが推定された。偏極による逆電場は -190°C ぐらいの低温でも長時間放置すると減少する傾向があった。これは非常に浅いトラップの存在を暗示しているもので、感光理論にとって大切な結果である。次にグロー・カレントの測定から 0.3~0.5 eV の深さのトラップがあることを明らかにした。

第4章では低温における光電流に対する吸着色素の影響について述べている。減感作用の強い色素ではハロゲン化銀の固有吸収による光電導が増大した。ただフェノサフラニンだけは増大を示さなかったが、これはこの色素が他の減感色素ほど良好な光電導体でないことにより説明されるとしている。

第5章では色素の減感作用について述べている。減感色素の作用として電子捕獲と正孔捕獲が考えられるがハロゲン受容体や酸素の作用を研究して、電子捕獲に重点を置くべきであるとしている。

第6章では色素の写真作用に対する酸素と水の効果について述べている。臭化銀の固有吸収光を用いたとき酸素による減感には色素の減感力が強いほど強く現われた。また色素の減感力が弱い場合には照度が低い方が酸素の減感が強いこと、色素の減感力が強い場合には照度の影響があまりないことを明らかにし、また水分の作用についていろいろ考察している。

第7章は未染色乳剤の写真的挙動について述べたものである。未化学増感未染色の乳剤では低照度露光において、空気中においては乾燥室素中のときとくらべて感度がはなはだしく小である。これは酸素が水分の助けをかりて示す減感であることを明らかにした。

第8章ではフェノサフラニンの効果について論じている。一般に色素によるカブリブルー効果は吸着色素による表面銀核の優先的生成により表面潜像の再ハライド化が減少するためであるとしている。

第9章ではダブルパルス露光法によって初潜像の寿命を測定し写真感光現象の初期過程を考察している。この方法は乳剤に2回パルス露光を与えて、はじめのパルス露光で生じた初潜像の一部を2回目のパルス露光で潜像にするもので第一回、第二回のパルスの間の時間を変えることにより初潜像の寿命を求める方法で全く新しい方法である。初潜像のできた場所や雰囲気が初潜像の寿命に与える影響を定量的に調べて初潜像に関する幾多の新しい知見を加えることができた。

第10章は感光機構に対する考察で、銀核の生成、分散効果、カブリブルー効果、硫化銀による増感などについて議論している。

論文審査の結果の要旨

ハロゲン化銀写真乳剤の感光理論はガーネィとモットやミッチェルなどによりすぐれたものが出されているが、感光機構の細部については不明な点が多く、研究の余地もたくさん残っている。著者は少しでも確かな感光理論に近づけるために下記のような実験や考察を行なった。

1. 臭化銀の暗電導は感光機構に密接な関係を持っているので、今まで多くの人々により研究されたがそのほとんど全部は大きい結晶を用いている。一方写真乳剤中の臭化銀は微細な結晶で比表面積の大きいものである。著者はこれを考慮に入れて微結晶を焼結したものを用いて暗電導の温度変化を測定して、電荷担体の移動の活性化エネルギーを求めた。そして従来から知られているもののほかに 0.26 eV のものがあることを見出し、これは表面における銀イオン空位に帰属させるべきものであると結論している。

2. 焼結温度をいろいろ変えてみて、温度を極端に高くして熔融後固体としたものでは他の焼結体とちがって逆電流が順電流に比して非常に小さいことからトラップは粒子表面に多いと結論した。また焼結体では偏極による逆電場は -190°C ぐらいの低温でも長時間放置しておくで減少する傾向があった。これは非常に浅いトラップの存在を暗示しているもので感光理論にとって大切な結果である。一方グロー・カレントの測定からトラップの深さに $0.3\sim 0.5\text{ eV}$ のものがあることを明らかにした。

3. 臭化銀の固有吸収による光電流は減感作用の強い色素を吸着させることによって増大することが多い。これは光電子が吸着色素層中を流れるためであると説明した。吸着しても連続した色素層を持ってい

ないフェノサフラニンでは光電流は増大しなかった。

4. 減感色素の作用として電子捕獲や正孔捕獲が考えられるがハロゲン受容体や酸素の作用などを研究して電子捕獲を重視すべきであるとしている。

5. 写真乳剤の感度に対して酸素と水分が大きい影響を持っていることが最近注目されてきた。臭化銀の固有吸収光を用いたとき酸素による減感色素の減感力が強いほど強く現われた。また色素の減感力が弱い場合には照度が低い方が酸素による減感が強いこと、色素の減感力が強い場合には照度の影響があまりないことを明らかにし、また水分の作用についても考察を与えている。

6. 最小の潜像、いわゆる初潜像、としてはふつう光分解によって生成された一個の銀原子が考えられ、それが熱分解するまでの寿命として7～8秒ぐらいが低照度不軌を用いた間接的な測定から与えられていた。しかしもっと寿命が短いものがあるのではないかと考えられる現象がある。そこで寿命を、より直接的に測定するため二つのパルス露光をいろいろの間隔を置いて与え、得られた黒化曲線を解析する方法を用いた。この方法によりはじめて 10^{-5} ～ 10^2 秒にわたりいろいろの寿命を持つものがあることが明らかになった。単分散一定晶癖の乳剤をつくり、またそれを減感色素で染めたり、イオウ増感したり、雰囲気を変化させたりすることにより、初潜像がどのような条件ではどのような寿命を持っているかを明らかにすることができた。これは今後写真乳剤を改良するときのよい参考資料となるものと信じられる。

7. 著者はまた以上得られた実験結果から感光理論についていろいろ新しい考察を与えている。

以上要するに本論文は写真乳剤の感光機構に幾多の新しい知見を加えたもので学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。