

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 21 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550177

研究課題名（和文） 金沈着現像法による金ナノ粒子形成過程でのアスコルビン酸添加効果の
解明研究課題名（英文） Analysis of effect by ascorbic acid on preparation of gold
nanoparticles by the method of gold-deposition development

研究代表者

久下 謙一 (KEN' ICHI KUGE)

千葉大学・大学院融合科学研究科・教授

研究者番号：10125924

研究成果の概要（和文）：

銀塩写真感光材料の露光部に形成される光分解銀核を触媒として、金ナノ粒子を得る金沈着現像法について、その反応機構と応用展開の両面から調べた。還元剤としてアスコルビン酸を添加すると、飛躍的な反応速度の上昇が得られ、その反応機構について温度依存性等から解析した。金沈着現像法で得られる精細写真画像を、放射線飛跡解析と金膜写真調製に応用し、飛跡のエネルギー損失の解析や、超長期画像保存についての成果を得た。

研究成果の概要（英文）：

Gold-deposition development method was investigated from both points of the reaction mechanism and its application. Photolytic silver clusters formed on the exposed area of silver-salt photographic materials act as a catalyst to prepare gold nanoparticles. Drastic increase in reaction rate was obtained by the addition of ascorbic acid and the reaction mechanism was analyzed from the temperature dependence, etc. The fine photographic images prepared by this method were applied to the analysis of radiation tracks and preparation of gold-layer photographs, which produced fruitful results of the analysis of energy loss of the tracks or long-term image preservation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ナノ粒子，金微粒子，銀塩写真感光材料，アスコルビン酸，放射線飛跡検出，
画像保存，金沈着現像，エネルギー損失

1. 研究開始当初の背景

(1) 金沈着現像法による金ナノ粒子形成

これまでに銀塩写真感光材料の感光性を用いた，金沈着現像法という新しい金ナノ粒子調製法を報告してきた(Jpn.J.Appl.Phys., **39**,

6550(2000).など). これは銀塩感光材料の光センサーであるハロゲン化銀上に光分解で生じた銀核を触媒として，露光部に選択的に金ナノ粒子を形成するものである。露光部のみ生じるので金ナノ粒子からなる画像を

形成することができ、かつこの像は高い解像度を持つという、他に例の無い特異な金ナノ粒子形成法である。

当初は、出発化学種である Au(I)(SCN)_2^- イオンから金ナノ粒子を形成する反応は特に還元剤を必要とせず、この過程は Au(I) の不均化反応と考えられた(日本写真学会誌, **64**, 242 (2001)). しかし、このプロセスは速度が遅く、数時間から数日を要した。

ここで同じく光分解銀核を触媒としながら、還元剤を用いて金イオンを還元することで、金ナノ粒子を調製することが考えられ、アスコルビン酸添加で飛躍的な速度増大効果が得られた。

この金沈着現象で金ナノ粒子を得る方法は、光で触媒をコントロールするという、新しい化学反応プロセスとなりうる。そのためにも金沈着現象法による金ナノ粒子形成過程の詳細を明らかにすることが重要となる。

(2) 金ナノ粒子画像の応用

金沈着現象法で得られる金ナノ粒子は高い解像度を持つ写真画像を作る。かつ耐熱基板上に作製して焼成すると、金の膜のみからなる耐久性に優れた超長期保存の可能な写真画像となる。

金沈着現象法を基本プロセスとして、これまで精細な放射線飛跡像を得たり(Radiation Measurement, **42**, 1335 (2007).), 高い耐久性を持つ写真画像やホログラムを作製した(日本写真学会誌, **67**, 490 (2004), J.Applied Phys., **100**, 013102 (2006).など). 金ナノ粒子の形成過程や金沈着現象法の解析の成果を活かすことで、放射線飛跡解析、写真画像の超長期保存などへの応用展開が広がると期待される。

2. 研究の目的

(1) 金ナノ粒子生成過程の解析

アスコルビン酸添加により金ナノ粒子の形成速度が増大することが見いだされたが、増大の程度や、そのとき得られる金ナノ粒子がどのような特性を持つのかは、詳細には調べられていない。その他にも、露光量に対する応答性など未解明の部分が多々残されている。アスコルビン酸添加による現象速度と感度の変化の解析を行った。

さらに金ナノ粒子形成の過程の解明も必須で有り、そのために現象温度を変化させて活性化エネルギーを求め、温度依存性から反応機構を考察した。

(2) 放射線飛跡解析

放射線飛跡からエネルギー損失を見積もるのに、これまでは飛跡上の単位長さあたりの現象銀粒子個数であるグレインデンシティ(GD)で評価されてきた。この方法はエネ

ルギー損失の大きい領域で飽和するという問題があった。通常の写真現象法で生成する現象銀粒子は、光センサーであるハロゲン化銀の集合体となるため、境界のぼやけた粒子となる。エネルギー損失の大きな領域では、これらが互いに重なり合って区別できないためである。

一方、金沈着現象法で生成する金ナノ粒子は、コンパクトな球形の形状をとる。それぞれの潜像核上に金ナノ粒子が形成され、個々の金ナノ粒子が区別して観察されるので、潜像核個数そのものの計測が可能である。金ナノ粒子の個数計測から、飛跡上の単位長さあたりの潜像核の個数である潜像核個数線密度(LDLIS)を求め、測定可能範囲の拡大を試みた。

放射線露出では、同時に多数の電子が励起されて潜像核形成を行うため、多数の小さな潜像核が同時に形成されて感度が低下する「潜像核の分散」が起こる。金沈着現象法では通常現象より感度が低く、分散による感度低下が大きくなるという欠点があるが、それに対して低温赤色光後露光補力を行うと、分散した潜像核中の銀原子中の電子が赤色光で励起され、潜像核の再編成が起こる。この方法での感度の上昇を試みた。

(3) 金膜写真作成

金膜写真は高解像度であるので、マイクロ写真のように縮小記録することで、多量の画像や文書をコンパクトに記録できると期待される。マイクロフィルムと同様の記録が可能かを試みた。

さらに、金膜写真は焼成過程を含むので、耐熱性基板の感光材料に限定されるが、ここで市販印画紙に金微粒子写真を作製して、焼成時に耐熱性基板に転写できれば、より容易に金膜写真を作製できる。転写による金膜写真作製プロセスの開発を試みた。

3. 研究の方法

(1) 金ナノ粒子生成過程の解析

写真感光材料に段階露光を与え、金沈着現象を行った試料を、①写真特性曲線の作成と感度測定、②現象速度測定、③吸収スペクトル測定、④電子顕微鏡観察の4つで評価し、それらのデータからサイズ分布や形成速度などの金ナノ粒子特性を求め、金ナノ粒子形成過程を解析した。

また、現象温度を変化させたときの現象速度を求め、それより活性化エネルギーを算出して温度依存性を解析した。

(2) 放射線飛跡解析

共同利用研究を行っている放射線医学総合研究所の加速器 HIMAC で、写真感光材料

に高エネルギーのヘリウムや炭素イオンの重粒子線を照射した。

LDLIS 測定のためには、これらの試料を金沈着現像したのち、マイクロームで超薄切片を作製し、透過型電子顕微鏡で観察した。金ナノ粒子の列からなる飛跡上の単位長さあたりの金ナノ粒子個数を求め、LDLIS を算出した。

低温赤色光後露光補力の研究のために、重粒子線照射試料に $-20\sim-30^{\circ}\text{C}$ の低温で 670 nm の赤色光を露光した後、金沈着現像および通常の写真現像を行った。これらを光学顕微鏡で観察し、飛跡の単位長さあたりの現像粒子数を求めて、GD を算出した。

(3) 金膜写真作製

マイクロ金膜写真作製のために、フォトマスク作製用のガラス板をベースとする市販の高解像度写真乾板に、マイクロ写真撮影装置を用いて解像度チャートを写し込み、金沈着現像を行った後、 480°C 程度で焼成して金膜写真とした。写し込まれたチャートの像を光学顕微鏡で観察して、マイクロ金膜写真の解像度を評価した。

転写金膜写真作製のために、ネガフィルムからの像を市販の写真印画紙に写し込み、金沈着現像を行って金微粒子写真像を得た。これを白タイルに貼り付けたのち $600\sim 1100^{\circ}\text{C}$ で焼成して、タイル上に金膜写真を転写した。

4. 研究成果

(1) 金ナノ粒子生成過程の解析

光学濃度変化で求めた現像速度のアスコルビン酸添加による増大を Fig. 1 に示す。8~10 倍の速度の増大が得られており、通常の写真現像とほぼ同程度の所要時間での処理が可能となった。このとき写真感度も増大しており、還元反応に対しては不均化反応より潜像核のサイズが小さくても大きな触媒活性を持つと考察された。

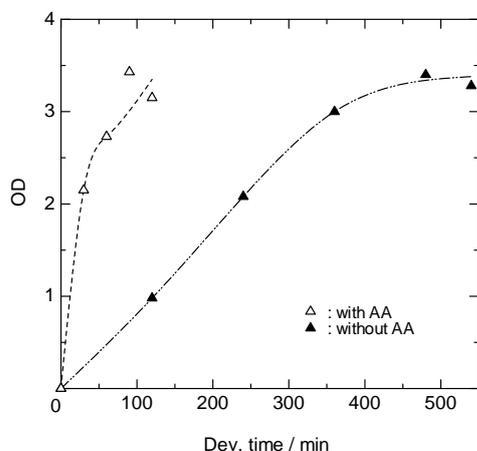


Fig. 1

このときの電子顕微鏡観察で求めた金ナノ粒子の粒径の増大速度を Fig. 2 に示す。アスコルビン酸添加により粒径の増大速度も大きくなっており、金ナノ粒子の形成が早まっていることを示す。エラーバーで示す粒径の標準偏差が同時に大きくなっており、吸収スペクトルの解析と合わせて、形成速度の増大とともに、サイズ分布の幅が広がっていることが示された。

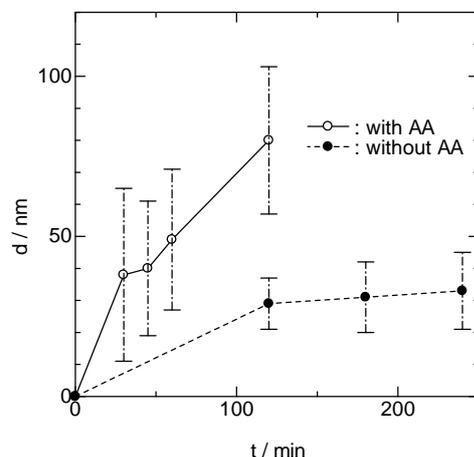


Fig. 2

現像速度のアーレニウスプロットを Fig. 3 に示す。アスコルビン酸の有無にかかわらず、低温側でより大きい活性化エネルギーを示した。アスコルビン酸の濃度の増大に伴い活性化エネルギーが減少しており、速度増大との関連をうかがわせる。この反応は感光材料の膜中で起こるため、温度上昇とともに速度が増大すると、膜を通過する原料化学種の供給が不足するようになり、膜中の拡散に律速される過程に移行するため、高温側での活性化エネルギーが減少すると考えられた。

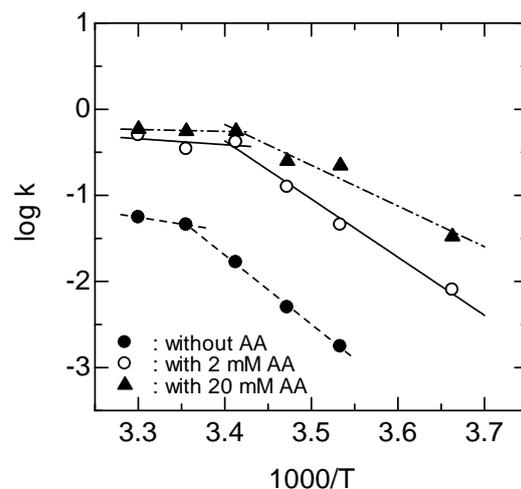


Fig. 3

(2) 高精細放射線飛跡画像の解析

エネルギー損失の異なる各種の重粒子線

に対して、金沈着現像法で得た飛跡上の潜像核個数線密度 LDLIS を Fig. 4 に示す。LDLIS が飽和してくる 400 keV/μm 付近までエネルギー損失を求めることができる。通常の GD は 50 keV/μm 程度で飽和してしまうので、エネルギー損失の測定可能範囲を約 4 倍に広げることができた。

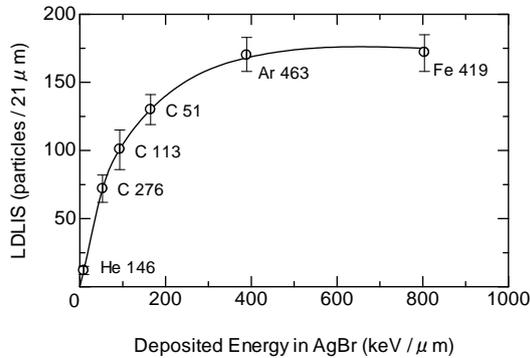


Fig. 4

低温赤色光後露光補力による感度上昇効果を、エネルギー損失量の異なる重粒子線を各種現像法で記録したときについて、補力前の GD に対する補力による GD の増加率で Fig. 5 に示す。補力前の GD が小さいほど、低温赤色光後露光補力の効果が大きく出ている。金沈着現像は現像力が弱くて、得られる GD が小さいが、このような現像法に対して特に効果的である。

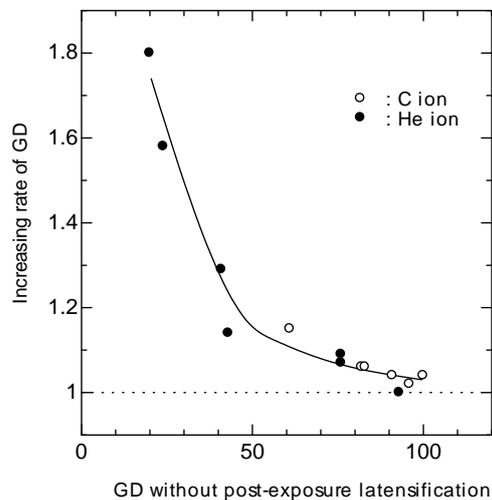


Fig. 5

(3) 高耐久性写真画像の作製

解像度チャートをマイクロフィルムと同じ 1/25 に縮小記録した金膜写真のうち、漢字の活字を記録した部分の光学顕微鏡像を Fig. 6 に示す。上は焼成前の金微粒子写真、下は焼成後の金膜写真である。右側の写真に示すように、最小の 6 pt の活字も判読可能に解像している。フォトマスク作製用の感光材料で

あるので、現像後の金微粒子写真像で解像するのは当然であるが、これを金膜写真にすることも解像度は低下せず、マイクロフィルムと同じく精細に記録できることが示された。像はガラス板上の金の膜からなるので化学的にきわめて安定であり、超長期保存の可能なマイクロフィルムに代わる文書保存システムとなり得ることが示された。

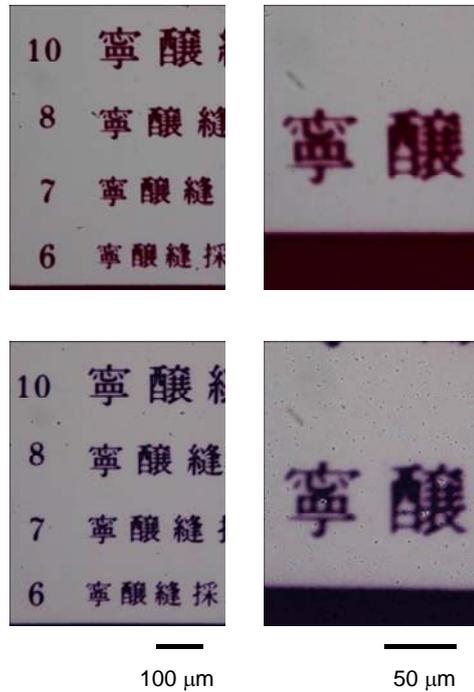


Fig. 6

印画紙上に作成した金微粒子写真をタイルに転写した。金微粒子写真を半分に分断し、半片を転写して金膜写真にした。両者を並べた図を Fig. 7 に示す。左が転写前の金微粒子写真、右が転写後の金膜写真である。印画紙上に作成した金微粒子写真がきれいに転写されている。元の金微粒子写真に対し、転写後は赤紫色への色調の変化とともに金光沢に近い光沢を示した。市販写真感光材料からも金膜写真を作製することができた。



Fig. 7

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① M.Kimura, H.Ishida, H.Shibuya, S.Ogawa, T.Matsuo, C.Fukushima, G.Takahashi, K.Kuge, Y.Sato, I.Tezuka, S.Mikado, A new method to correct deformations in emulsion using a precise photomask, Nuclear Instruments & Methods in Physical Research, A, 査読有, 711 巻, 2013, 1-7, DOI: 10.1016/j.nima.2013.01.052
- ② 久下謙一, 金膜写真法を用いた超長期保存のためのマイクロ写真記録システム, 日本写真学会誌, 査読有, 75 巻, 2012, 416-421, URL: 未登録
- ③ 久下謙一, 宮里尚宏, 安田仲宏, 小平聡, 熊谷宏, 低温赤色光後露光補力による銀塩感光材料での放射線感度の向上, 日本写真学会誌, 査読有, 75 巻, 2012, 408-415, URL: 未登録
- ④ H.Kubota, K.Kuge, N.Yasuda, S.Kodaira, M.Nakamura, Measurement of the deposition energy of tracks of high-energy particles using the line density of latent image specks, J.Soc.Photogr.Imag.Jpn., 査読有, 75 巻, 2012, 334-339, URL: 未登録
- ⑤ K.Kuge, R.Ito, S.Kodaira, N.Yasuda, Discriminated Detection of Nuclear Tracks Recorded on Multilayers of Photographic Emulsions with Different Sensitivities by Color-Development Method, Jpn.J.Appl.Phys., 査読有, 51 巻, 2012, 056402(6), DOI: 1143/JJAP.51.056402
- ⑥ K.Kuge, H.Mori, T.Sakai, Hologram recording using photothermographic material, J.Imaging Sci.Technol., 査読有, 55 巻, 2011, 020510(6), DOI: 10.2352/J.ImagingSci.Technol.2011.55.2.020510
- ⑦ K.Kuge, Y.Yu, K.Fuma, R.Ito, T.Sakai, Preparation of gold nanoparticles in a layer of gelatin film using photographic materials (7): Acceleration of gold deposition by using ascorbic acid, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, 84 巻, 2011, 947-952, DOI:10.1246/bcsj.20110084
- ⑧ 久下謙一, 酒井朋子, 土居慶司, 転写法による金膜写真の作成, 日本写真学会誌, 74 巻, 査読有, 2011, 12-15, URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/photogrst/74/1/74_1_12/_article/-char/ja/
- ⑨ 久下謙一, 高橋中, 原田貴仁, 土居慶司,

酒井朋子, 金膜写真と金膜ホログラムにおける金膜の形成に焼成条件が与える影響, 日本写真学会誌, 査読有, 73 巻, 2010, 319-322, URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/photogrst/73/6/73_6_319/_article/-char/ja/ など

[学会発表] (計 34 件)

- ① 渡辺俊一, 久下謙一, 転写金膜写真の転写による解像度変化の解析, 2012 年度日本写真学会秋季研究報告会, 京都, 2012 年 11 月 30 日
 - ② 能條健太, 久下謙一, 転写法による金膜写真の強度増強, 2012 年度日本写真学会年次大会, 千葉, 2012 年 5 月 30 日
 - ③ 久下謙一, 宮里尚宏, 小平聡, 安田仲宏, 低温赤色光後露光補力による銀塩感光材料の放射線感度の向上, 第 26 回固体飛跡検出器研究会, 神戸, 2012 年 3 月 29 日
 - ④ 久下謙一, 酒井朋子, 土居慶司, 印画からの転写による金膜写真の作製, 日本写真芸術学会平成 23 年度年次大会, 東京, 2011 年 6 月 11 日
 - ⑤ 久下謙一, 于越, 夫馬和巳, 伊藤怜太, 酒井朋子, アスコルビン酸添加による金沈着現像速度の増大(3); アスコルビン酸添加の有無による反応機構の違いの考察, 2011 年度日本写真学会年次大会, 千葉, 2011 年 5 月 27 日
 - ⑥ 久下謙一, 酒井朋子, 土居慶司, 転写法による金膜写真の作製, 2010 年度日本写真学会秋季研究報告会, 京都, 2010 年 11 月 30 日
 - ⑦ 久下謙一, 金膜写真法を用いた超長期保存の可能なマイクロ写真記録システムー現代版ロゼッタストーンの作製ー, 2010 International Joint Seminar on Conservation of Archives, Seongnam 韓国, 2010 年 9 月 28 日
- など

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

- ① 名称: 写真画像転写物の作製方法
発明者: 久下謙一
権利者: 千葉大学
種類: 特許
番号: 特願 2010-120126
出願年月日: 2010 年 5 月 26 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 2 件)

- ① 名称: 基盤に固着した貴金属膜からなる写真画像
発明者: 久下謙一, 後藤好正

権利者：千葉大学
種類：特許
番号：特許第 4512818
取得年月日：2010 年 5 月 21 日
国内外の別：国内

- ② 名称：基盤に固着した貴金属膜からなる
ホログラフィック光学素子
発明者：久下謙一，中尾友昭
権利者：千葉大学
種類：特許
番号：特許第 4500996
取得年月日：2010 年 4 月 30 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

久下 謙一 (KEN' ICHI KUGE)
千葉大学・大学院融合科学研究科・教授
研究者番号：10125924