

写真感光材料の現状と展望

三位 信夫*

1. まえがき

現在、広く用いられている銀塩感光材料は、1727年のJ. H. シェルツ（独）による硝酸銀の感光性の発見に端を発し、その製造技術をはじめ利用技術、応用技術は、長い歴史を通して目ざましい発展をとげ、ここに成熟期を迎えたと云えよう。近年になってイメージサイエンスの分野は、銀塩写真以外に電子写真やジアゾ写真、感熱写真などの、いわゆる非銀塩写真とよばれる非常に多くの写真法が開発、実用化され¹⁾、きわめて多様化しているが、銀塩写真は、コビイなどの一部の分野を除くと、高感度、高画質といった点でいまだに非銀塩写真の追従を許さずにひとり優位を保ちつづけ、多くの分野で利用されている。ごく最近、エレクトロニクス急速な発達により、CCD（電荷結合素子）イメージセンサーと磁気バブルメモリーあるいはビデオテープの組合せといった、写真システムのエレクトロニクス化が論議されており²⁾、8ミリ・ホームムービーはすでにこの種のビデオムービーにとってかえられる気配を示している。しかし今日の銀塩感光材料は、その長い歴史の中で蓄積された数多くの研究成果と理論的解明、技術的ノウハウなどを基盤として、エレクトロニクスを支えているIC技術や超LSI技術に負けず劣らずの超精密技術に支えられたファイン・ケミカルズ（超精密化学工業製品）として、今後も高感度化、高品質化、多様化が押し進められ、イメージサイエンスの分野では不動の地位を保つものと考える。

2. 銀塩感光材料の特長

銀塩感光材料の特長は、1) 画像記録（像の検出と貯蔵）のエネルギー源を外部に依存せず、化学エネルギーとして内蔵している、2) 画像形成（現像）の際に $10^6 \sim 10^9$ 倍もの高い増幅率で像増幅がおこなわれる、3) 一つの感光材料が像の検出素子と貯蔵素子、それに表示素子をかねる——などを基盤とする、かなり自由に選択できたコントロールできる感光特性と現像処理特性の多様性、複雑性にあると考えられる。たとえば銀塩感光材料は、量子収率が0.02位³⁾と低いにもかかわらず、前述2)の現像の際の高率の像増幅が、非銀塩感光材料で

は得られない高感度を生む特長となっており、また1)の画像記録エネルギー源の内蔵や3)の感光材料がもつ機能の多様性が、非銀塩写真の中ではもっとも優れていると思われる電子写真をはじめ、今後イメージサイエンスの分野でクローズアップされるであろうエレクトロニック写真システムなどに比べて、カメラなどの装置はるかに簡単な構造でコンパクトになる特長となっている。

3. 感光特性の多様性、複雑性とその応用

写真乳剤の処方や製造条件、添加剤などによって大きく変化させることができる感度や感色性、調子、画質などの感光特性の多様性や、ソラリゼーション（潜像が強露光で破壊されて反転する現象）、ハーシェル効果（潜像が赤色光で破壊されて反転する現象）、クライデン効果（高照度短時間の前露光を与えると、その部分が減感して通常の後露光で反転する現象）、相反則不軌などのような露光効果や、内部潜像乳剤など、感光過程に関する潜像のもつ多様性と複雑性の中から目ぼしいものを取りあげると、つぎのようなものがある。

3-1. 感度と画質

今日の写真乳剤製造技術によると、超高感度から低感度極微粒子までの調子の異なる種々な銀塩感光材料を、用途に応じてある程度自由に設計し製造することができ

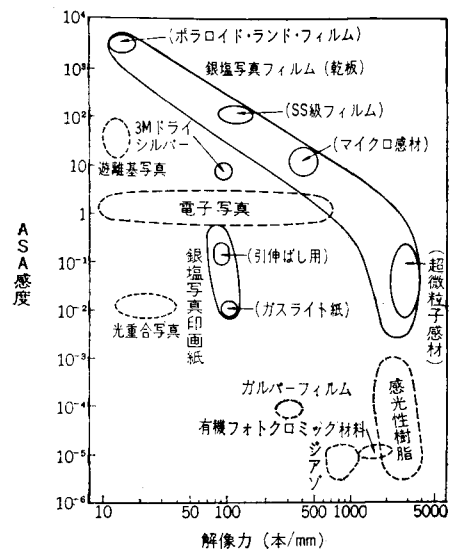


図1 種々な写真法における感度と解像力の関係

* 千葉大工 Mii Nobuo: Present Situation of Photographic Materials

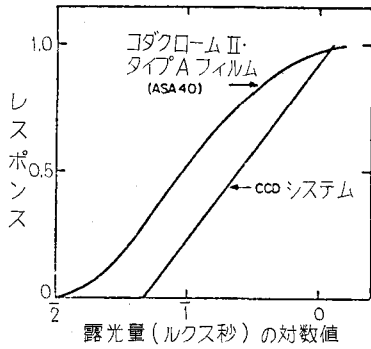


図 2 タングステン光 (3400K) に対するレスポンスの比較

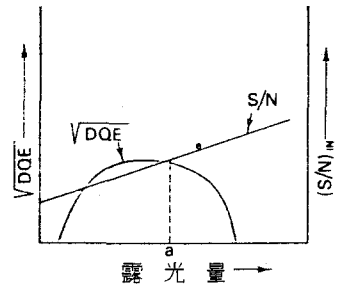


図 3 露光量による $(S/N)_{IN}$ と DQE の変化

る。銀塩感光材料は、同画質では非銀塩感光材料より感度が高く、同感度では画質、階調、ラチチュード（ダイナミックレンジ）、情報容量に優れている。図 1 は、感度と解像力に関して、銀塩感光材料（実線部分）と各種非銀塩感光材料（破線部分）を比較したものである。イメージサイエンスの分野でこれから有望といわれる CCD システムは、現在すでに銀塩写真の低感度フィルムに近い感度（ASA 16 位に相当）に達している（図 2）が、解像力、ラチチュード（ダイナミックレンジ）がいちじるしく劣っている。今後どこまで改善されるかが興味深いところである。銀塩感光材料の感度の限界は、理論的には解像力 10 本/ミリで ASA $10^6 \sim 10^7$ 、100 本/ミリで ASA 7000 前後といわれる⁴⁾。

3-2. DQE (検知量子効率)

銀塩感光材料は、一種の光検知器でもある。光検知器としての性能を表わす尺度に DQE (Detective Quantum Efficiency) があるが、これは光検知器の入力 (IN) と出力 (OUT) のところの信号と雑音の比 (S/N) を用いて、 $DQE = (S/N)_{OUT} / (S/N)_{IN}$ で表わされる。銀塩感光材料の場合、1つの乳剤粒子にいくつかの光子が当たってそれが現像可能となると、あとはいくら当たっても光検知器の機能は果さないために、エレクトロニック光検知器に比べて一般に DQE は小さい。しかし 2 次元的な光検知器すなわちイメージセンサーとしては、すぐれた特長をもっている。

弱い光の星を記録検知するような場合には $(S/N)_{OUT}$ を大きくしなければならない。 $(S/N)_{OUT} = \sqrt{DQE} \cdot (S/N)_{IN}$ の関係があるから、図 3 に示すように、比較的大きな露光量 a で $(S/N)_{OUT}$ が最大となる。この結果からわかるように、弱い光の星を検出するには、超高感度フィルムではなく、DQE の大きい、すなわち粒状性が良くカブリが少くコントラストの高いフィルムが良い。このような理論にもとづいて乳剤設計されたものに、コダック・スペクトロスコーピック・タイプ IIIa-J がある。

3-3. 相反則不軌

銀塩感光材料の潜像形成の複雑性の 1 つに、相反則不軌がある。天体写真（低照度不軌が問題となる）や高速写真（高照度不軌が問題となる）などには不都合な特性であるが、乳剤設計をはじめ超増感、潜像補力、真空冷却撮影法など、その除去技術も確立している。また逆に低照度不軌を有効に利用した、明室で取扱える印刷製版用フィルムや歯科用 X 線フィルム（低照度光には感光しないので明室で取扱うことができ、画像露光は、高照度光やこれに類似の X 線でおこなう）、光現像型焼出し紙（高照度光で画像露光し、低照度光すなわち室内照明下におくと画像部が潜像補力されて焼出され、可視像となる記録紙）などもある。

3-4. 内部潜像乳剤

光があたると、通常の乳剤粒子は表面に潜像を形成して現像可能となるが、内部潜像乳剤と呼ばれる特殊な乳剤は、粒子内部に潜像を形成してそのままでは現像可能とならない。このような内部潜像乳剤をカブリ現像液で現像すると、未露光粒子はカブリ現像されるが露光粒子は現像されず、直接にポジ画像が得られる（図 4）。通常の乳剤粒子は、露光、未露光に関係なくカブリ現像液で

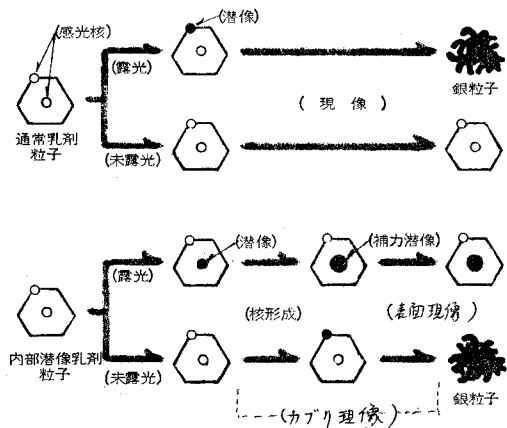


図 4 通常の乳剤の現像の過程 (上) と内部潜像乳剤の直接反転現像の過程 (下)

現像されて黒化される。内部潜像乳剤は分光増感も自由で、パングロの高感度な直接反転フィルムが作れる。印刷製版用フィルムをはじめコダック・インスタントフィルム PR 10 に実用されている。

4. 現像処理特性の多様性、複雑性とその応用

現像液の処方や現像条件などによって変化する感度や調子、画質をはじめ、隣接効果やサバチエ効果（現像途中で均一露光によってカプらせ、再び現像を続けると、画像の一部が反転する現象）とか、反転現象、感染現象、タンニング現象（硬化現象）、拡散転写法、光溶解法、SID 法、種々なカラー現像法（発色現像法、銀色素漂白法、色素拡散転写法など）などによる現像処理特性の多様性、複雑性の中から目ぼしいものを取りあげると、つぎのようなものがある。

4-1. 隣接効果

現像主薬や亜硫酸塩（保恒剤）の量が少い高鮮鋭度現像液で現像すると、隣接効果とよばれる現像効果によって、画像の輪郭部でコントラストがつき、鮮鋭度が向上する。このような現像効果は、天体写真などではエムバード効果やコスチンスキー効果などとなって具合が悪いが、通常の写真では、適度に起きると画像の鮮鋭度が向上して都合がよい⁹⁾。最近のカラーネガフィルム（II タイプ、400 共）やフジクローム 400 フィルムでは、DIR カプラー（現像抑制剤放出型カプラー）とその類似物質の添加によって発色現像の際に隣接効果を故意に起こさせ、鮮鋭度はもちろん粒状性（発色現像部で現像が抑えられるために微粒子化する）、色再現性（隣接乳剤層の発色現像を抑えてマスキング効果を生じさせる）の向上を計っている⁹⁾。

4-2. 拡散転写法

乳剤層中の乳剤粒子、あるいは乳剤層に隣接する色素層中の色素を、未露光部だけ溶解して受像層へ拡散転写させてポジ画像を得る方式で、インスタント写真（黒白、カラー共）に利用されている。インスタント写真以外で目ぼしいものに、銀塩拡散転写法を応用した三菱製紙のシルバーマスターと西独アグファ社のコンツール・フィルムがある。前者はオフセット印刷用版材で、耐水紙の上にネガ乳剤層が塗布されていて、その上に親水性の受像層が重ねて塗布されているものである。拡散転写法の原理によって親水性の受像層上に銀画像が形成されると、その部分だけ親油性となってオフセットインキが付着するようになる。後者は特殊なプリント用フィルムで、コンツールとは輪郭の意味である。このフィルムに画像をプリントすると、高露光部では通常の感光、現像の原理でネガポジ方式の高コントラスト画像ができ、低露光部では拡散転写法の原理によってポジ方式の高コ

ントラスト画像ができる（図 5）。このため、高コントラストのネガをプリントすると線画となり（図 6）、正確にコントロールしてプリントすると、画像の一定濃度域の抽出ができる⁷⁾。

4-3. 光溶解法と SID 法

写真乳剤中に 1 フェニル・5 メルカプトテトラゾールのような難溶性銀錯塩形成剤を多量に添加すると、乳剤粒子の表面に難溶性銀錯塩の殻ができてハイポ溶液に溶解しにくく、感光するとその殻が破壊されて溶解しやすくなる。このような特殊な乳剤層をもつ感光材料を露光後通常の定着液で処理すると、潜像が現像定着され（露光部の乳剤は定着除去され、未露光部にハロゲン化銀からなる黄白色の画像が残る）、つづいて全面露光後通常の現像液で処理すると、黄白色画像が銀に還元されて黒化する。これを光溶解法と呼んでいるが、処理液を通常の現像処理（現像-定着）と逆に使用して反転像を得る点が面白い（図 7）⁹⁾。

物理現像核（コロイド銀）と適量の 1 フェニル・5 メルカプトテトラゾールを加えた写真乳剤を、適量のハイポを加えた現像液で現像すると、感光して現像されはじめた粒子が溶解しやすくなるために、隣接する現像核のところで拡散転写法の原理で物理現像される（図 8）。これを SID (Solubilization by Incipient Development) と呼び、ASA 1000 位の写真乳剤で ASA 20,000~25,000 もの感度が得られ、真夜中に月明りのもとも鮮明な写真がとれるといわれる。超高感度感光材料のニーズが生じた場合、今後の新しい増感技術の 1 つとして有望のように思われる⁹⁾。

5. 多層塗布による感光特性、現像処理特性の多様性、複雑性の応用

分光感度の異なる 3 種あるいは 2 種の乳剤を同一支持

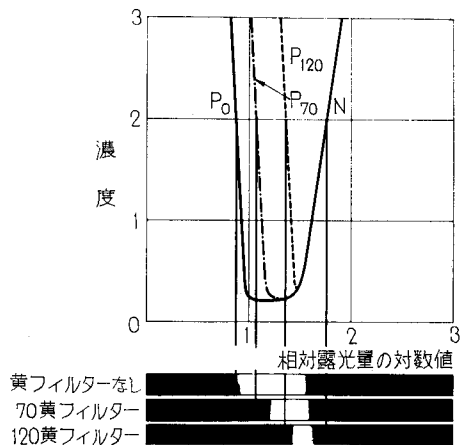


図 5 アグファコンツール・フィルムの特性曲線と画像の状態

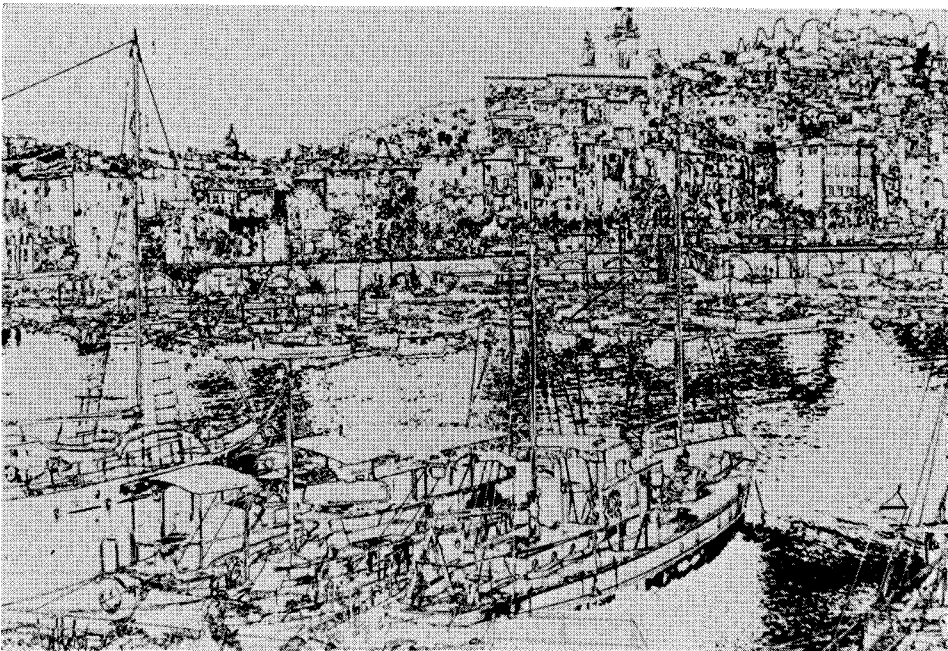
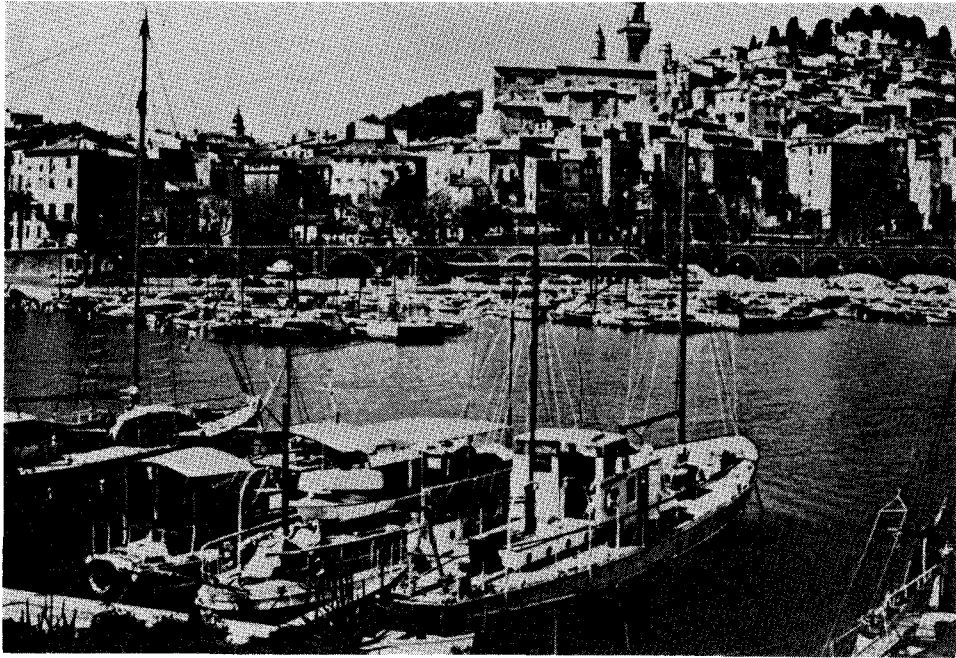


図6 高コントラストネガからの印画(上)と、高コントラスト・ネガをコントロール・フィルムに2回プリントをくり返したもののからの印画(下)

体上に多層塗布して、放射エネルギーを波長分割して画像記録する一般のカラー感光材料をはじめ赤外カラーフィルムや水中写真用カラーフィルム¹⁰⁾、感度のいちじるしく異なる3種のパンクロ乳剤(ASA 400と10と0.004)を同一支持体上に多層塗布して、放射エネルギーを強度分割して光輝度域の被写体を画像記録するXRフ

ィルム(Extended Range Film——図9~10)¹¹⁾などは、感光特性と現像処理特性の多様性のもっとも基本的な応用例である。XRフィルムは、被写体の輝度を黄、マゼンタ、シアンの3色の濃淡画像として記録する特殊なカラーネガフィルムで、そのラチチュード(ダイナミックレンジ)は 10^9 にも達する。最近のカラーフィルムは、

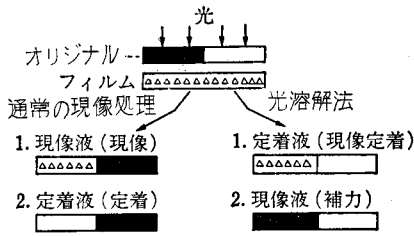


図 7 通常の現像処理と光溶解法

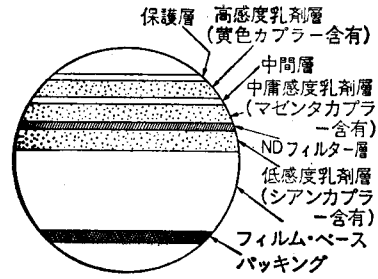


図 9 XR フィルムの構造

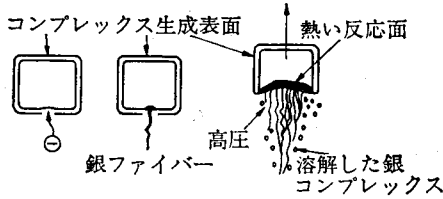


図 8 SID の機構
現像が始まると熱い反応面で速やかな溶解が起る

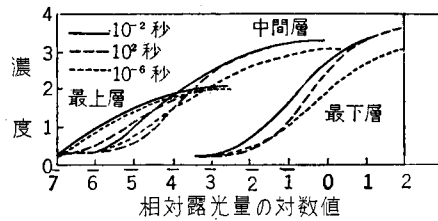


図 10 XR フィルムの特性曲線と相反則不軌特性

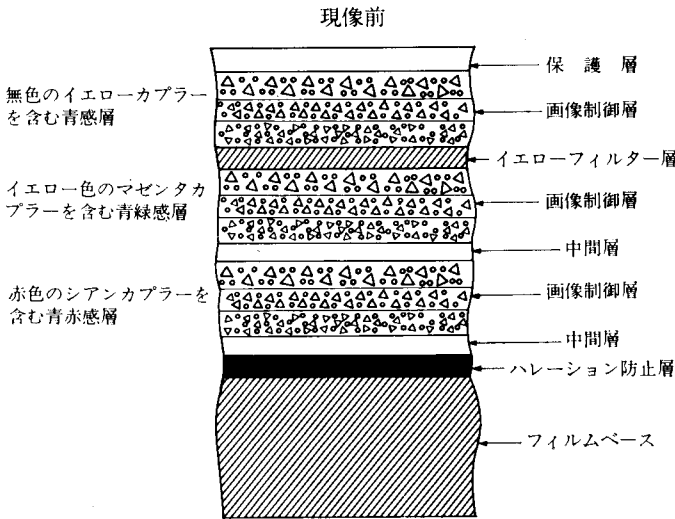


図 11 フジカラー F-II 400 フィルムの層構成

図 11 に例示するように、13~15 層もの機能の異なる層を合計でたったの 13 μm 前後という薄さに塗布してあり、インスタント写真のポラロイド SX-70 や新型の 600 (日本では 1982 年以後に発売予定)¹²⁾、コダック PR 10 は、さらに複層からなる受像層が加えられ、感光特性、現像処理特性の多様性、複雑性をたくみに応用しているなど、まさにファイン・ケミカルズの結晶と云えよう。図 12 は、新型のポラロイド 600 フィルムの層構成と露出 (撮影) による変化である。

6. 問題点とその改善

以上のような万能選手的な銀塩写真にも、湿式で工程

数が多いという現像処理の繁雑さ、現像処理に伴う公害問題 (水質汚濁問題)、銀資源の枯渇といった問題点がある。しかしこれらについても、近年、多方面からの改善が加えられつつある。

6-1. 現像処理の繁雑さとその改善

銀塩感光材料は、湿式処理に高感度の秘密があるといっても過言がないが、同時にこれが繁雑さという点で欠点となっている。しかしクイック方式 (現像主薬が乳剤層中に入れてあってアルカリ浴で現像し、安定化法によって仕上げる迅速簡易処理方式) やポラロイド写真 (黑白写真やポラカラー) のような半乾式処理、熱現像方式の 3M ドライシルバー (乳剤層中に現像主薬と画像形成

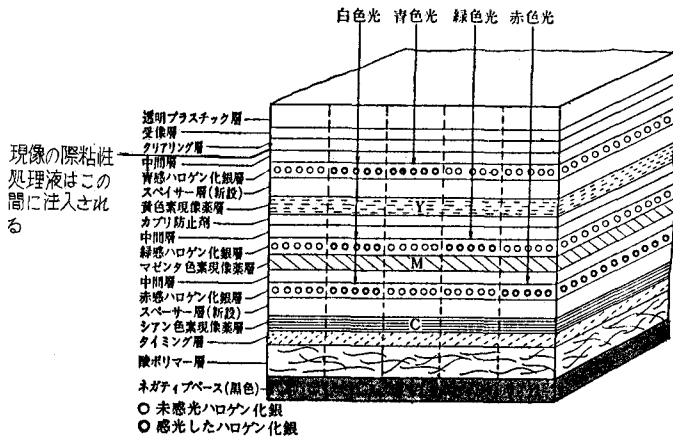


図 12 ポラロイド 600 フィルムの層構成と露光(撮影)による変化

物質のペヘン酸銀を含み、露光後 100°C 位で数秒加熱すると物理現象の原理で銀画像が形成される)¹³⁾のような乾式処理も工夫されている。

自動現像機処理はもっとも基本的な繁雑さの解消法であるが、これをさらに一步進めた複写から現像処理までの完全自動システムに、チパクローム・カラーコピーシステムなどがある。このようなシステムにまとめると、ユーザー側では湿式処理は繁雑さに無関係となり、電子写真コピーシステムと全く同じボタン1つの操作となる。

ポラロイド SX-70 と 600, コダック PR 10 のようなインスタント写真は、色素拡散転写法を応用した半乾式処理であるが、外見的には乾式処理で、繁雑さの解消という点では決定的と云えよう。

6-2. 水質汚濁問題とその改善

感光材料や現像処理液から公害物質をできるだけ除去したり、現像処理廃液の無害化処理法が確立され、さらに現像処理液の循環再生再使用による自動現像機処理のクローズド化がかなりのところまで達成されつつある。

6-3. 銀資源の枯渇とその対策

定着液、漂白定着液、水洗水、廃棄する感光材料からの銀回収が一般化している。黑白感光材料では塗布銀量を減らして十分な黒化濃度を得る技術、カラー感光材料では色素画像形成効率の向上などが押し進められ、銀の節減に力が入れている。保管されてしまう黑白写真の画像を、銀でなく黒色あるいは褐色の色素に代替させたカラー現像方式の省銀型黑白ネガフィルム、‘イルフォード XP1・400’ と ‘アグファパパン・パリオ XL プロフェッショナル’ も発売された。これらのネガフィルムは、単に省銀の目的だけでなく、高感度、高画質で、しかもラチチュードが広いという特長をもっている¹⁴⁾。

7. 銀塩感光材料の将来

感光特性、現像処理特性の多様性、複雑性をかなり自由にコントロールできる今日の感光材料設計技術や製造技術、現像処理技術、利用技術などからすると、銀塩感光材料は、今後も多様化したニーズに応じてその特長が活用され、欠点が改善される方向に向かうものと思われる。現在でも採算面さえ考えなければ、技術的にはいかなるニーズに対してもかなり満足させる性能、特性をもった感光材料の製造が可能と思われる。

これからのイメージサイエンスの分野は、種々な非銀塩写真システムの進歩や写真システムのエレクトロニクス化に伴うますますの多様化が予想される。銀塩写真は、限りある銀資源と長い歴史を通して蓄積された技術的財産の有効利用という観点から考えると、今後はイメージサイエンスの全分野を担うのではなく、その高感度性、高画質性などといった特長を十分に活用できる分野に限って利用していくことが望ましいと考える。

参考文献

- 1) 笹井 明: 映画TV技術, 1980年7月号, 39p
- 2) 月刊ラボ: 1979年4月号, 92p
- 3) O. Stasiw and J. Teltow: *Z. Wiss. Phot.*, **40**, 157 (1941)
- 4) E. W. H. Selwyn: *J. Phot. Sci.*, **9**, 257 (1961)
- 5) 三位信夫: 写真工学の基礎(銀塩写真編), 335 (1979, コロナ社)
- 6) 笹井 明: フィルムの性能と処理技術, 154 (1976, 写真工業社)
- 7) 笹井 明: カメラ毎日, 1971年6月号, 156p, 9月号, 153p
- 8) 笹井 明: 写真工業, 1965年10月号, 58p
- 9) 笹井 明: 写真工業, 1972年8月号, 56p, 9月号, 46p
- 10) 三位信夫: 写真工業, 1974年3月号, 90p
- 11) 三位信夫: 写真工業, 1970年12月号, 102p
- 12) 笹井 明: 写真工業, 1981年8月号, 80p
- 13) 石田卓三: 映像情報, 1978年4月号, 40p
- 14) 久保走一: 写真工業, 1980年11月号, 48p