

最近の感光材料

Recent Progress of Photo-Sensitive Materials

本 多 健 一*

Kenichi HONDA

写真感光材料は近年銀塩写真以外にも各種の感光材料いわゆる非銀塩感光材料が目覚ましい進歩をとげた。そこでこれら各種の材料の体系化と分類を試みその各について近年のトピックを紹介した。

1. 感光材料の定義と種類

感光材料 (light-sensitive material, photo-sensitive material) を字義通り解釈すれば、“光を吸収してなんらかの変化を生ずる物質”ということになる。しかし、一般に感光材料といえはいうまでもなく、いわゆる写真のように画像を再現することのできる材料を示す。もう少し厳密にいうために、画像再現 (image reproduction) のプロセスを図 1 により説明しよう。図 1 の上側に見る

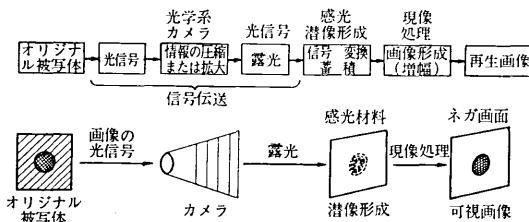


図 1 感光材料の画像再現のプロセス

ように、オリジナル被写体の画像情報は光信号の形で伝送され、その過程でたとえば光学カメラなどにより、情報の圧縮または拡大などが行なわれて、次の媒体すなわち感光材料に入る。ここで画像光信号は変換されて、直ちに画像を再現する場合もあり、あるいはマクロ的にはなんらの変化を示さずそのまま蓄積され、次の画像形成の過程を経て始めて画像が再生される。この過程が一般に現像とよばれる操作である。図 1¹⁾ の下側はこのことを一般の写真の場合についてわかりやすく対応させたもので被写体をカメラを用いて撮影すればフィルム上に光信号が入る。これが露光である。露光しても写真フィルムではマクロ的变化を生ぜず、図に見えない形に変換され、保存される。すなわち、いわゆる潜像 (latent image) である。露光したフィルムを現像すれば可視像が再現される。

以上のプロセスで光信号の形で入ってくる画像情報の信号変換ならびに蓄積を行なう材料として用いられるものが感光材料である。しかし、このような意味ではテレビの撮像管、蓄積管、磁気録画テープなども含まれる。これらはそのまま画像を再現することはできず、変換した信号を再び他の形のもの、たとえば電気信号などに交換してから画像を再生する。本稿でいう感光材料とは画像信号を変換し、次に現像処理を受けて、あるいは受けることなくそのまま画像再現できるような材料と定義し

よう。

以上に概略を記した感光材料の種類は、いろいろな見地から分類することができる。

a) 実用上の分類

実際に製品として市場に出ているものの実用的な分類

銀塩写真 (conventional photography)

非銀塩感光材料 (non-silver photography, unconventional photography)

ジアゾ写真 (diazotype-process, vesicular photography)

電子写真 (xerography, electrofax)

感光性樹脂 (photoresist, Dycril その他商品名多数)

感熱写真 (thermography) およびドライコピー

重クロム酸感光材料

青写真

b) 材料物質の化学的分類

無機感光材料

銀塩写真……ハロゲン銀 (AgBr, AgI, AgCl)

電子写真……セレン, 酸化亜鉛

青写真…… Fe^{3+} 塩, たとえば $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ など

有機感光材料

ジアゾ写真……芳香族ジアゾ化合物

感光性樹脂……例, PVA ケイ皮酸エステル

光導電性樹脂……例, ポリビニルカルバゾール (電子写真)

フォトクロミック写真……例, マラカイトグリーン系

無機-有機混合系感光材料

重クロム酸感光材料…… $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ゼラチン, 卵白, PVA など

感熱写真……無機物, 有機物単独, あるいは混合したものなど

c) 画像の光信号の変換機構による分類 (感光機構による分類)

画像情報は光の強度、波長などの関数として感光材料に入り信号変換されるが、これが感光材料中の実際のことのような変化に対応しているかによって、すなわち感光機構によって分類しようとするものである。

光物性的変化

結晶中の核生成 (イオン結晶内の微視的变化) ……

銀塩写真 (初期過程は固有吸収光による光電子の生成)

光導電現象……電子写真, 光導電性樹脂

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

- 光帯電……photocharge process
- 熱的变化 (融解, 蒸発, 軟化, 変形など) ……感熱写真, thermoplastic recording
- 光可溶化…光溶解写真 (photosolubilization process)
- 光接着
- 光化学的变化
- 光分解反応……ジアゾ写真
- 光重合架橋反応……感光性樹脂
- 光還元反応……重クロム酸感光材料, 青写真
- フォトクロミック反応 (光異性化反応, 光解離反応など) ……光可逆写真
- フリーラジカル生成
- 両者の複合した変化

光電解重合系… photo-electrolytic imaging system

なお, 以上の分類の感光材料では, 光といっても可視光のみならず, X線, 放射線, また逆に感熱写真のように赤外線 (熱線) などに感光するものも含まれている。

上記のようにいろいろな見方からの分類が可能であるが, ここでは最後の c) の分類に従って以下にその概要を記すとともに, いくつかの最近の興味ある進歩を紹介したい。なお c) に挙げた以外にも感光材料として用いられる可能性のある多くの変換方式が考えられるがこれ

については Robillard の論文²¹⁾を参照されたい。なお, 参考のため日本における代表的感光材料である銀塩写真とジアゾ写真の過去数年間の工業生産の伸長を図 2, 3 に示し, またアメリカの各種感光材料生産の成長率を表 1 に示す。

2. 感光材料の特性

感光材料としての性能を表示するにはいろいろな特性が必要であり, またそれも材料の種類や使用目的により異なってくるので, 異なる種類の感光材料相互にわたってその特性を比較するのはきわめて困難である。

表 1 各種感光材料の米国成長率 (1963~8)

electrostatic	730%
xerox	220
microfilm	150
銀塩写真	100
diazo	20
thermography	10
dye transfer	-30
diffusion transfer	-50
blue print	-60

一般に感度, 分光感度, 解像力, 階調, 画像の安定性, 保存性などの諸特性が重要であり, 同一種類の感光材料についてはこれらの定量的表示, 比較が可能であるが, 他種類のものについては大体定性的比較にとどまっている。

感度は感光材料の最も重要な特性の一つである。入射光の光量と再現された画像の物理的性質, たとえば銀塩写真では, 光学濃度との関係から感度の表示法を定めている。しかし, 画像の光学濃度ではやはり異なる感光材料間で統一性がないので比較に適當でない。いま感度表示の一つとして量子効率 (ϕ) を考えてみる。感光材料の量子効率を次のように定義する:

$$\phi = \frac{\text{画像形成にあずかった材料物質の分子の数}}{\text{吸収した光量子の数}}$$

各種の感光材料の量子効率を比較すると表 2 のようになる。

表 2 感光材料の量子効率 (ϕ)

感光材料	ϕ
銀塩写真	10 ⁶ 以上
感光性樹脂	10 ³ ~10 ⁶ ぐらいまで ²⁾
ジアゾ写真	1 以下, 0.5~0.7 など

表で銀塩写真の量子効率が桁違いに大きいのは図 1 に示す画像形成過程, すなわち現象操作により一種の信号の増幅を行なうからであり, したがって感光材料中銀塩写真が最高の感度を有することとなる。しかし, 増幅に伴い, S/N 比の増大, 増幅度の直線性からの歪などの欠点も生ずることとなる。たとえば解像力 (普通 1mm 中に最高何本の識別可能な線を画像として再現できるかにより表示する) は銀塩写真より感光性樹脂の方がより優秀なもの, 1000 本/mm ぐらいのものまで得られる状態である。

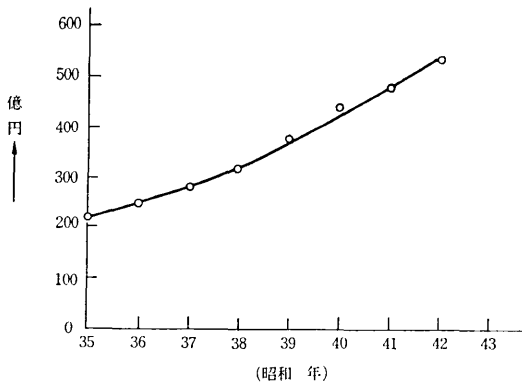


図 2 銀塩写真生産高

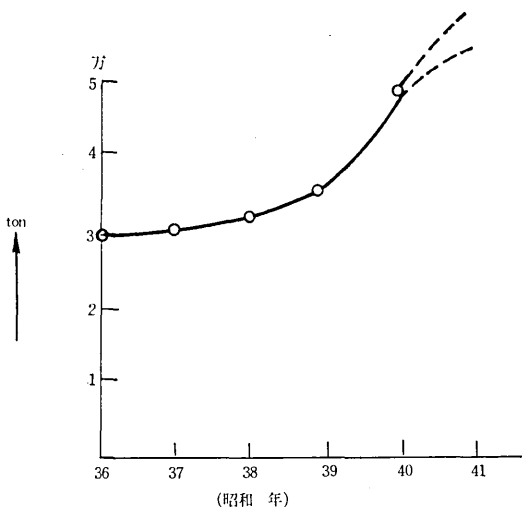


図 3 ジアゾ写真生産高

3. 光物性的変化

a) 銀塩写真

ここで写真感光機構を論ずるつもりはない。感光機構は古くから、また現今においても活発な研究と論議の中心となっているものであり、到底限られた紙数に尽せるものではない。ただ専門外の読者のために簡単に記すこととする。多くの感光理論が提出されているのにかかわらず、現在確実にいえることは、まずハロゲン化銀の結晶が固有吸収域の光を吸収すれば励起光電子と正孔を生ずるといふごく当然のことである。図4は臭化銀結晶のエネルギー準位を示す。

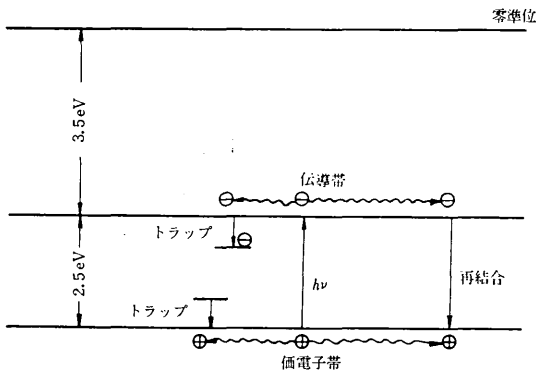


図4 AgBr 結晶のバンド構造

光電子と正孔が再結合して元の状態に戻れば感光しなかったことになる。ところが、感光した結晶(ある特定数以上の光量子を吸収した結晶)では結晶粒子中の特定箇所に数コ(最低3~4コ)の銀原子の集合が生ずるのである。これがいわゆる潜像核であり潜像核を有する結晶は現像処理により還元され銀画像を形成するが、有しないものはまったく還元されない。第1節の分類に記したイオン結晶内の微視的な変化とは、以上のような変化をいうのである。

光吸収の一次過程として生じた自由電子と正孔から銀原子集合体の生成までの機構が多くの議論の対象となっているもので、光電子と正孔が再結合する前に、とも角感光の履歴を残すためには、なんらかの捕獲単位に電子が正孔のいずれかがトラップされる必要があろう。このようなトラップにより引き起こされる静電場の歪により銀原子の集合が起ると考えられるが、集合体を構成する銀原子の供給源は、始めから存在する格子間銀イオンなのか、あるいは格子点を構成する銀イオンがはじき出されてやってきたものなのか、などが問題となる。前者が Gurney-Mott の理論、後者が Mitchell の理論とよばれる代表的な機構である³⁾。この機構を突き詰めるため、物理・化学の両分野にわたり数多くの研究が行なわれている。1967年9月には日本において国際科学写真学会が開催され、この問題に関しても活発な討議が行なわれたのである。些細なことに論議が集中しているようであるが、考えて見れば、以上のような現象がなぜ原料として高価なハロゲン化銀イオン結晶のみにしか見出されないのか不思議なことである。また、たんなるハロゲ

ン化銀結晶をもってきても、現在市場の写真フィルムに見られるような高い特性は得られるものではない。写真乳剤製造過程の微妙な条件、各種の添加剤の複雑な影響など、学問的に興味ある事実はまだまだ限りなくあるように思われる。

b) 光導電現象

誘電体表面に入力信号の関数として静電気による帯電を与えることにより、静電潜像を形成する記録方式を静電記録という。光導電現象は光信号を直接静電潜像に変換するのに利用され、静電記録の代表的方式となっている。

ゼログラフィー(xerography)やエレクトロファックス(electrofax)の名でよく知られている電子写真がそれであり、事務複写などの用途に急速に普及してきた。その原理は図5に示すように、適当なベース上に光導電性物質層を置き、あらかじめ数kVの直流電圧を印加してコロナ放電を起こさせ、静電帯電を生じさせる(図5.a)。その上に画像を光で焼き付ければ、露光部では導電性となるので帯電は消失し画像の濃淡に対応する静電荷の分布が形成される(図5.b)。これが静電潜像である。

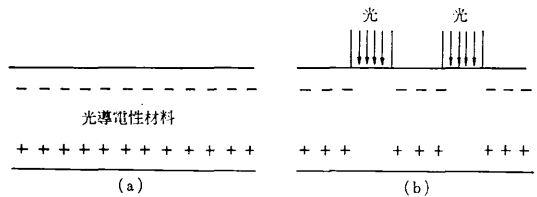


図5 電子写真の原理

光導電材料として ZnO 粉体を用いるものがエレクトロファックスであり、Se 蒸着面を用いるものがゼログラフィーの名で知られている。

静電潜像より可視像をうる現像法にはサーモプラスチックレコーディング、フロストイメージ法などもあるが、一般には静電引力により着色粒子を付着させる方法が用いられている。この粒子をトナーとよぶ。トナーにより再現された画像はベースが紙の場合はそのまま加熱定着され(エレクトロファックス)あるいは別な紙面に転写される(ゼログラフィー)。

さて、光導電性の物質には有機、無機のいずれもが知られ、静電記録方式の感光材料として用いられる可能性はあるが、現在まで実用化されたものは上記、Se と ZnO である。これらの基礎的特性および応用については、過去数多の研究がなされているので⁴⁾ それ以外の材料について触れてみる。

野崎、飯田⁵⁾は酸化チタン(TiO₂)の光導電性に注目し電子写真材料としての基礎、ならびに開発研究をおこなった。その結果、酸化亜鉛とくらべた場合、誘電率が大きいために安定で高い帯電電荷密度が得られるので画像の黒化度がすぐれ、解像力の差はとくになく、電子写真感光材料として十分使えることが明らかになった。さらに酸化チタンの化学的安定性や光のしゃへい力の大きいことから、造船をはじめとする車両工業などに盛んに採用されるようになった電子写真による自動罫書きの感光材料として使用した場合に、防錆作用が酸化亜鉛を使

う場合に比べて著しく向上することが示された。IBM では ZnCdS を光導電物質として用いるバインダー型の電子写真を報告した⁶⁾。この方式では ZnCdS 上の静電荷すなわち静電潜像は、誘電体物質を塗布した別の紙の上に転写され、それからトナー現像される。したがって、ゼログラフィーのように何回でも繰返し使用が可能であり、しかも Se より安価である。また、感光特性が温度や湿度の影響をあまり受けないと称している。図 6 は Se および ZnO と比較した ZnCdS の分光感度特性を示すもので、かなり長波長域まで感度がある。

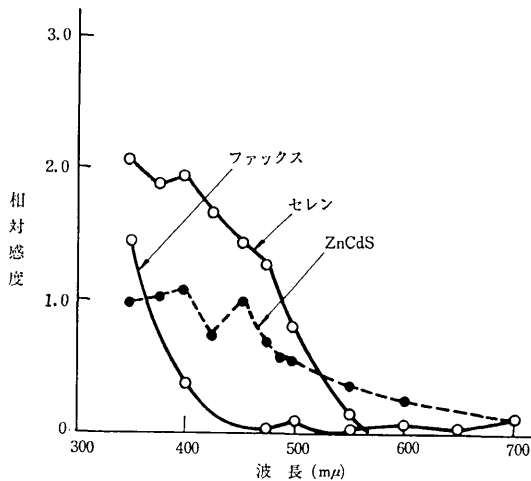


図 6 ZnCdS 電子写真の分光感度

有機光導電性物質の電子写真への応用も次第に試みられてきている。ポリ N-ビニルカルバゾール、ポリアセナフチレンなどは光導電性を有するが、その光感度は低く、また分光感度も紫外域に偏っている。そこでこれらの電子写真材料への応用を目的として、その分光増感ならびに化学増感の研究がおこなわれた⁷⁾。ポリ N-ビニルカルバゾールについてキサンテン系、シアニン系など多くの色素による分光増感が試みられ、色素の固有吸収域への増感が確かめられたが、最も有効なものは n 型半導体であるカチオン性色素であった。一方、化学増感はルイス酸添加により電荷移動錯体が生成される場合、顕著に見られた。ポリアセナフチレンについても同様な傾向があり、アントラキノン、ナフトキノン誘導体、クロラニルなどが著しい化学増感を示した。

c) 光帯電

前項の光導電現象を利用する静電記録写真では、誘電体の感光に先立ってあらかじめ外部から電場を加えて静電帯電させて置き、露光により、感光部では帯電が消失する。

その方法と反対に光照射により露光部に帯電を生じさせる方法が光帯電法 (photocharge process) である⁸⁾。このような帯電を誘起する感光物質としては、ヨードホルム、四臭化炭素、よう化メチレン、四よう化エチレンなどの多ハロゲン化炭化水素が用いられる。これをポリスチレンなどの熱可塑性のポリマーに加えて分散させ適当なベース上に塗布する。それを露光して生じた静電潜像の現像には前項に名前だけ掲げた、いわゆるサーモプ

ラスチック記録法 (thermoplastic recording) が用いられる。これは露光後、感光材をその軟化点付近まで加熱すると、静電潜像の電荷のためこれに応じた表面の変形、凹凸を生じる。このままではまだ可視像ではないが、シュリーレン法に基づき、投影により可視画像が再生される。さてこのような光帯電の機構はまだ十分に説明されていないが、帯電は感光面の表面にまったく現われず、バルク中に生ずると考えられる。本法の発明者らは前記有機化合物の光酸化還元を想定し、その結果カチオンと電子、あるいはアニオンと正孔が生成し、移動度の大きい方のキャリアーにより帯電するとしている。すなわち結局は光化学反応に帰している。しかし、本法における分光感度の極大は 400~460 mμ ぐらいにあり、このような波長で前記のようなイオン化が単独の有機分子に起こるかどうかはなほ疑問である。

d) 熱的变化

熱を入力として、熱による物理的变化、すなわち溶融、軟化、変形など。あるいは化学反応の進行を利用する画像記録方式は正確には感光材料とはいえないかも知れない。しかし赤外線領域もここでいう光に含めて考え、項目としてあげることに簡単に記す。この機構による複写方式はサーモグラフィーとよばれ、日本よりも欧米において広く普及されつつある機運にあり、多くの製品が市場に現われてきている。その方式も多種多様であり、始めに記したように、融解、蒸発、軟化、変形などの熱による物理的变化または化学反応を利用するものがあり、また熱的潜像がそのまま可視像となるもの、あるいは現像を要するものがある。一例として、磁気ブラシトナー現像による感熱写真法を述べる。

感熱紙にオリジナル画像を重ねた画像の反対側より赤外線照射をおこなう。オリジナルの濃淡に応じ熱線の吸収が異なるので、感光紙上に熱的図形すなわち熱的潜像が生ずる。感熱材料が加熱により溶融し付着力を増すならば、電子写真の現像と同様に着色微粒子のトナーで処理すれば、加熱部にトナーが付着し、現像される。この方法が応用できるような有機感熱材料の一例を表 3⁹⁾ に示す。これらは微粒子の状態では容易に準安定な過冷状態を示すものである。

表 3 過冷状態をとりうる感熱写真用有機化合物

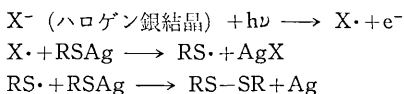
化 合 物	m. p. (°C)
トリフェニルりん酸	49
p-トリクレジルりん酸	78
N-ニトロソジフェニルアミン	66.5
p-アミノジフェニルアミン	75
m-フェニレンジアミン	63.5
p-フェニレンジアミン	147
ジフェニルアミン	53

このような化合物を細かい粒子の状態に適当なベースに塗布して置く、加熱によりこれらは溶解し、細かい微滴となる。それを放置冷却したときある程度の時間、その融点より数°C低い温度まで固化しないで過冷状態を示す。その間を利用してトナー現像をおこなうのである。感光性物質と熱発色性の感熱方式を組み合わせた方法に

3M により開発された Dry Copy がある。感光性物質としては未露光で熱発色反応を示すが露光すると発色性を失うような有機化合物を用いている。

e) 光可溶化

露光により特定の溶剤に溶解しやすくなる現象を利用して、感光材料としようとするものである。字義通り解釈すれば光物性的な現象に見えるから本項に含めたが、実際の機構はむしろ次項の光化学変化に入れてもよいと思う。この方式は通常の銀塩写真材料について応用され、光溶解プロセス (photosolubilization process) と称して発表された¹⁰⁾。すなわち露光により露光部のハロゲン化銀が未露光部のそれよりチオ硫酸ナトリウム (ハイポ) 溶液に溶けやすくなるので、露光後まずハイポで処理し、ついで通常現像処理をおこなえば未露光部のみが黒化し、つまり直接ポジ画像がえられることとなる。このプロセスでは銀塩乳剤をあらかじめメルカプタン類、チオ尿素類などの不溶化剤とよばれる物質で処理して、ハイポに溶け難くしておく。したがってその機構は次のように考えられる。不溶化剤はハロゲン化銀粒子表面に不溶性の単分子層をつくり、ハイポへの溶解を非常に遅くする。たとえばメルカプタン処理の場合 RSAg が生成する。一方、露光したハロゲン化銀では光分解により、生成したハロゲン原子がこの単分子層に作用してこれを取り除き、粒子をふたたび可溶化させる。そのスキームを次に示す。



f) 光接着 (photoadhesion)

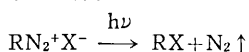
光重合性の物質の接着力が重合度の進むにしたがいで、すなわち露光量とともに増大する性質を利用して感光層を露光部と未露光部の二つに切り離し同時にネガとポジ画像がえられる方法で du Pont 社により発表された¹¹⁾。この方法はアクリレートモノマーとキノン系開始剤よりなる光重合性物質をポリエチレンテレフタレート (PET) の2枚のフィルム間にサンドイッチし、露光後図7に示すように両側のフィルムを引きはがすと露光部は上側のカバーフィルムに付着しネガ像となり、未露光部は下側のベースフィルムに伴われてポジ像をあてる。

4. 光化学的变化

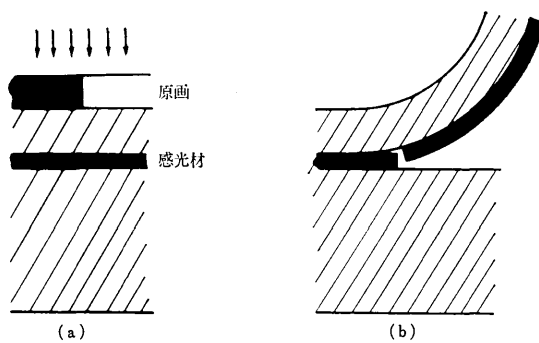
a) 光分解反応

光分解反応を利用する感光材料の代表的なものは、いわゆるジアゾ写真 (diazotype process) である。この方法の発見はすでに一世紀以上も前にさかのぼり、以来、無数の研究と製品開発の特許が現われ、ほぼ完成した領域のように思われる。実際の用途も、その取扱いの容易な点、安価なことなどから事務複写に広く普及している。

ジアゾ化合物を RN₂X で示せば、その光分解は次式のように進行する。

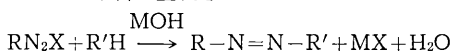


ここに R は通常芳香族環、X はハロゲン、SO₄²⁻ な



(a) 露光 (b) 引き剥し
図7 光接着法の原理

どのアニオンである。このような光分解潜像の現象は次のように行なわれる。すなわち、露光後にジアゾ化合物とカップリング反応を起こすような適当な発色剤と反応させてジアゾ染料を生成させる。



ここに R'H は発色剤、MOH はカップリング反応を生起させるのに適当なアルカリである。感光部ではジアゾ化合物は分解して消失し、未露光部のみカップリングを起こして発色するから、直接ポジ画像が得られる。実に無数のジアゾ化合物がジアゾ写真への応用を目的として報告されているが¹²⁾ここでは例としていくつかの代表的なジアゾ化合物と発色剤を表に示して置く。

表4 ジアゾ写真用ジアゾ化合物と発色剤の例

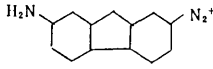
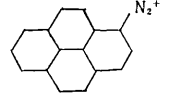
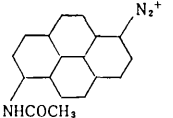
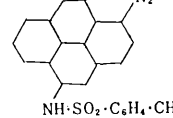
ジアゾ化合物 (ジアゾ化する前のアミンで示す)	発色剤
N-フェニル-p-フェニレンジアミン	モノオキシナフタレン
N-アシル-p-フェニレンジアミン	レゾルシン
N-ベンジル-p-フェニレンジアミン	ピラゾロン
4-アミノジフェニル	ジオキシナフタレン
4-アミノジフェニルチオエーテル	アセトアセタニド...
N-アルキル-p-フェニレンジアミン系の化合物
N,N-ジアルキル-p-フェニレンジアミン	
4-モルホリノアニリン	
アミノヒドロキシナフタレンスルホン酸	

以上の例に見るような化合物を用いるジアゾ写真の分光感度は大体 300~450 mμ の波長域にある。これに対し角田、山岡は可視部に感度を有するジアゾ塩の合成を試みた¹³⁾すなわち表5のように 600 mμ ぐらいまで光分解感度を有する多環化合物のジアゾ塩を新たに合成し、その吸収波長域、量子収率を求めた。

またさらに各種のモノ置換ベンゼンジアゾニウムカチオンの電子状態を分子軌道法により計算し、光分解すなわち C-N 結合の開裂は環からジアゾ基への電荷移動遷移に基づくものとし、励起状態におけるジアゾ基のπ電子密度の大きいほど、図8のように光分解量子収率が高くなることを報告した。

また鋤柄、菊池はジアゾ化合物の電子状態の理論的考察より光分解機構の解明を試みた¹⁴⁾。これによると芳香族ジアゾニウム塩の光学的遷移の過程は図9によって説

表 5 多環化合物ジアゾニウム塩の特性

ジアゾ化合物	E_{max} ($m\mu$)	吸収域	光分解 量子収率
	470	400~600	0.34
	460	375~510	0.32
	460	390~560	0.32
	470	390~560	0.35

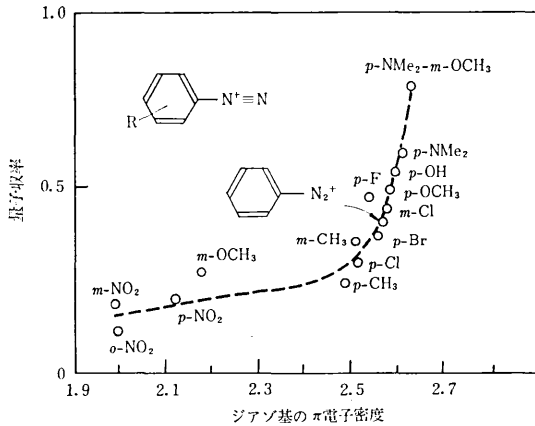


図 8 ジアゾ基の π 電子密度と光分解量子収率との関係

明することができる。図 9 は対称性の良いジアゾニウム塩 (たとえばパラ置換ベンゼンジアゾニウム塩) のポテンシャル曲線であるが、 ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ 遷移によってはこれは光分解せず、常温ではけい光を放出して基底状態に戻る。

光分解で重要な電子状態は励起 1A_1 状態であり、この状態は C-N 距離の小さいところで基底電子状態と強く相互作用をしているものと考えられる。したがって ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_1$ 遷移によって励起 1A_1 状態の高い振動準位に上げられた分子はいったんこの電子状態の最低振動準位まで落ちたのち、基底電子状態の振動の連続準位に移り C-N 結合の切断へと進んでゆく。メタの位置などに置換基が入り対称性がくずれた場合には、各電子状態の間に相当強い相互作用が働き、すべての励起によって光分解の起こることが ESR、螢光の測定から確かめられた。

さきに記したように、ジアゾ写真材料については尨大な研究があるにもかかわらず、その基礎的過程についての知見は意外に乏しかった。しかし、上記のような研究から、光分解の機構も次第に明らかになりつつある¹⁵⁾。ジアゾ潜像の現像はこのように、未分解ジアゾ塩と発色

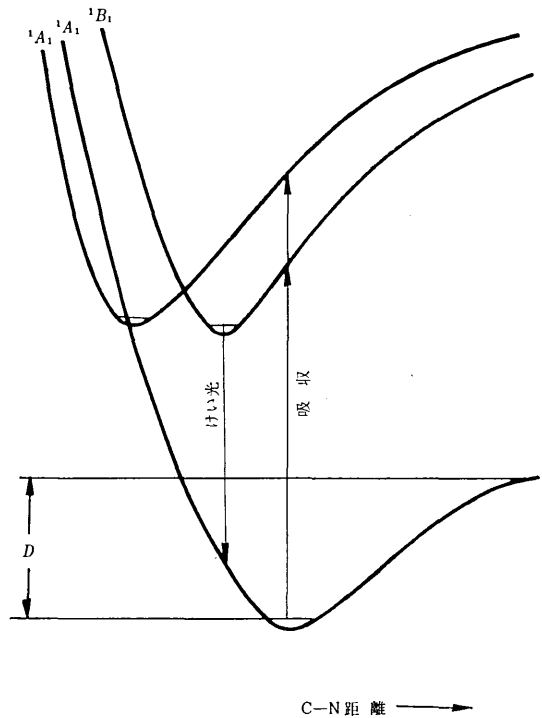


図 9 ベンゼンジアゾニウムカチオンの電子状態とポテンシャル曲線

剤とのカップリング反応、あるいは自己カップリングによる発色を原理とするものが普通であるが、このほかに光分解生成物である窒素を感光面中に微少な気泡 (vesicule) 状に固定し、その結果、光の分散を生じて白黒の画像を得る現象法もある。微小気泡を利用するので vesicular 写真という。本法ではジアゾ塩をビニル系、スチレン系ポリマー、ゼラチンなどの適当なバインダーと混じて透明ベースに塗布する。露光後加熱処理すると生成した窒素は膨張、凝集し 0.5~2 μ ぐらいの径の無数の気泡となる。本法は Kalvar 社により開発され製品化されたので Kalvar 法の名でも知られている。

この vesicular 法の画像は透過光で見ると、窒素気泡の生じた部分は光の分散により黒くなる。すなわち、ネガ画像が得られ、500 本/mm に達する優秀な解像力を示すことができる。最近 vesicular 法において 2 回露光をおこないその 2 回目に強いフラッシュ光を照射し、その時発生する熱を同時に定着に利用し直接ポジ像を得る方法が報告されている¹⁶⁾。

その原理は図 10 に示すように、(a) まず通常露光を行ない、ジアゾ潜像 (図には点で示す、○印は未分解ジアゾ塩) であると窒素気泡を生じさせ、次に (b) きわめて緩い加熱などの方法で生成した窒素を拡散させて除去してから、(c) ふたたび均一な第二露光を感光面全部に与える。そして (d) 通常の加熱現象をおこなえば、結局 (a) の時の非照射部が黒化し (図の斜線)、反転ポジ画像がえられる。実際には第二露光として 10^{-3} sec 以下の強いフラッシュ光照射をおこなう。第一露光において未分解のジアゾ塩がこのとき光分解するが、その分解熱と

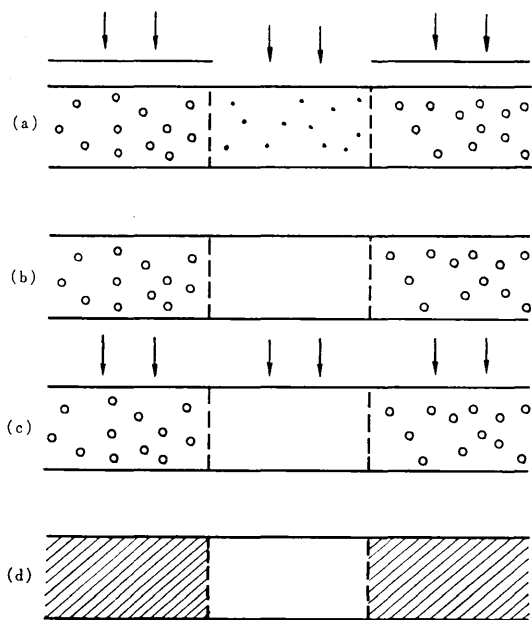
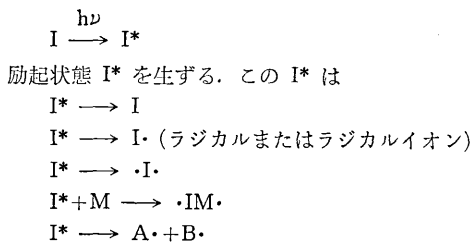


図 10 ベジキュラー写真反転法の原理

光源からのエネルギーから照射面は同時に加熱され、約 210°C ぐらいまで達することが可能となる。したがって加熱現象過程も同時に行なわれることとなり、また第一露光感光部では未分解ジアゾ塩がないので、ゆるい加熱が生じ、ちょうど窒素ガス潜像の逸散に適当となる。すなわち図 10 の (b), (c), (d) の過程がフラッシュ照射で一度にすむこととなる。

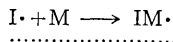
b) 光重合架橋反応

光重合あるいは光架橋反応を感光の原理とする感光材料は、一般に感光性樹脂とよばれる。水または溶剤に可溶性の低分子物質および適当な重合開始剤からなる感光面に光照射をすれば、露光部で光重合反応が進んで硬化し、不溶性の高分子となる。あるいは線状分子の感光体では光架橋反応が生じ、面状、あるいは3次元巨大分子を形成する。このような硬化した高分子潜像の現象は適当な溶剤によって未露光部の低分子物質を溶解除去すれば、レリーフ画像が再生される。感光の機構は、重合、架橋反応の初期過程が光化学過程により生起するということであって、その後の連鎖反応および重合停止反応は通常のコ重合反応と異なる。重合開始剤を I、低分子体を M で示せば、まず I の光吸収により



のように、基底状態への失活、ラジカルまたはラジカライオンの生成、ビラジカルの生成、解離して2コのコラジカルの生成などの種々の場合がある。ラジカル生成の場

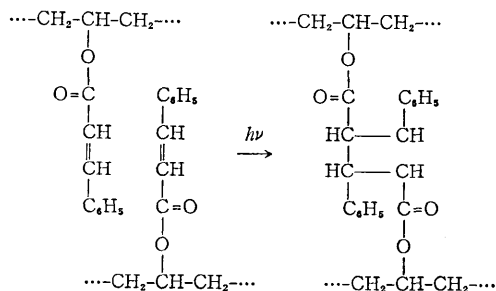
合は



のように通常のコラジカル重合を起こす。

光重合の研究は感光材料への応用を目的としたものだけでも多くの報告があるので、成書を参照願うこととし¹⁷⁾、代表的な例を次に記せば、モノマーとしてビニル系、アクリル系、メタクリル系、スチレン系など、重合開始剤としてはカルボニル化合物、有機臭素化合物、有機過酸化物、レドックス系、アゾおよびジアゾ化合物、有機ハロゲン化合物などが用いられる。

さて、現在まで感光性樹脂として実用化されているものには光架橋反応型の樹脂があり、その代表的なものは、周知の通り、PVA ケイ皮酸エステルである。これは次に示すようにケイ皮酸の二重結合の一つが開裂して隣接分子に架橋し、二量化反応を起こすものである。



感光性樹脂の最も重要な用途は、フォトエッチングを利用する製版への応用であった。従来、感光材として広く使われてきた重クロム酸塩は、おもに製版用として発展してきたが、その低廉さの反面、安定性、保存性の悪さや低感度などの欠点のために、その応用が限定されていた。最近発展してきた感光性樹脂は、安定性—保存性が良好で感度も高く、また現在合成化学の進歩によって、任意の性質を持った樹脂が比較的容易に作れることなどから、最近製版以外の分野での価値も高まりつつある。野書きなどの線・点画作業、プリント配線、ICの製造、精密機器の製作などで、すでにかなり使用されている。感光性樹脂の特長として上記のような性質のほか、その解像力が非常に高いということがあげられる。最近集積回路技術などにおいて、0.1 μm オーダーの解像力が要求されているが、感光性樹脂はこの期待に十分こたえている。光によって樹脂を照射した場合、光の波長から推して、このオーダーの解像力を得ることは無理で、1 μm のオーダーまでしか得ることはできない。ところが感光性樹脂は電子線によっても硬化を起こし、電子線のビーム幅程度の像を作ることができる。代表的なポリケイ皮酸ビニルの重合度と解像力の関係は図 11 のごとくで、普通使用される重合度 1000 ぐらいの樹脂では、樹脂自体としての解像力が、0.05 μm ぐらいで非常に高いことがわかる。

以上は光重合、架橋反応を直接感光に利用する場合であるが逆に光化学的に重合を抑制する方法もあることを付記しておく。

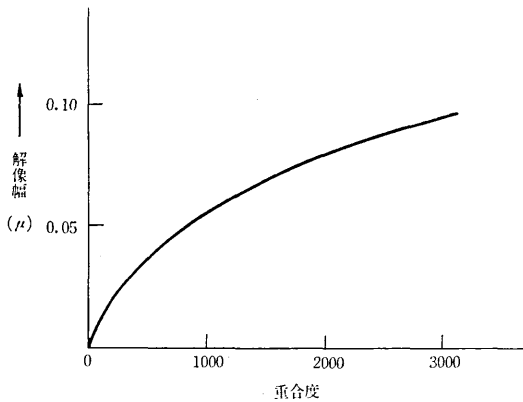
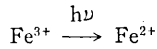


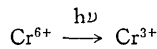
図 11 感光性樹脂 (ポリケイ皮酸ビニル) の重合度と解像力との関係

c) 光還元反応

この型の代表的なものは青写真と重クロム酸感光材料がある。青写真は



の光還元を基礎とするもので、古くより周知の方法なので省略する。後者は重クロム酸塩とゼラチンなどのポリペプチド結合を有する高分子あるいは PVA などを混合したもので、感光性樹脂と同様光硬化し、古くより印刷製版への応用が行なわれている。その機構は重クロム酸イオンを構成する Cr^{6+} が、

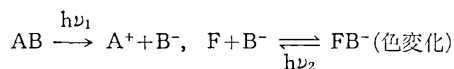


のように光還元され、生成した Cr^{3+} がポリペプチドの $>\text{NH}$ や $>\text{C}=\text{O}$ と配位結合して、架橋が起こり硬化すると考えられている。光還元機構の詳細については佐々木、菊池により次第に明確にされつつある¹⁸⁾。

d) フォトクロミック反応

物質にその吸収光を照射すると色が変わり、照射を止めると可逆的に元の色を回復する。この現象はフォトクロミズムの名でよく知られている。その機構も光異性化、光解離、光酸化還元などいろいろな型が物質の種類により存在する。

このフォトクロミズム現象を感光材料として利用しようとする試みも多く報告されている。例えば、光解離型のフォトクロミズム物質 AB をとり上げ、その光解離種 A^- または B^+ と結合してこれを安定化するような第 2 物質 F を添加することにより色変を固定する。すなわち



ところで FB^- が光解離の光量子 $h\nu_1$ と異なる光 $h\nu_2$ で逆反応を生ずればもとの AB が再生される。このような感光材料を光可逆写真 (photoreversible photography) と名付け、その例としてマラカイトグリーンロイコシアナイド (MGCN) と略す。上式の A が MG^+ 、B が CN^- に相当する) が興味ある特性を示すことが報告された¹⁹⁾。

5. 物的変化と化学的变化の複合した系

最近 Zerner 等により発表された光電解画像材料

(photo-electrolytic imaging system)²⁰⁾ は物理的光導電性と化学的電解重合を組み合わせた系であるのでこの様に別個に分類して見たが厳密に言えば感光主体は光導電性物質のみにあり、その点電子写真と同じ範疇に属するともいえよう。

すなわち電解重合を起して硬化、不溶性となるような有機物の層と光導電性の無機物層とを重ねネサ電極と金属電極との間に挟んでサンドイッチ型にする。ネサ電極側 (光導電性材料の上に重ねる) より露光すれば、感光部は導電性となるので、その下側の有機物層で電解重合が解始する。このようにして感光パターンに応じた重合パターンがえられる。

光導電性物質としては電子写真と同様 ZnO も用いることができるが CdS-CdSe が特によい結果を示した。電解重合物質には N, N'-トリメチレンビスアクリルアミドと ω -アクリルアミドカプロン酸の混合物に過酸化水素、あるいはその他の過酸化物を開始剤として加えたものが用いられた。

本法の特徴は一般の感光性樹脂の欠点である感度の不足を向上させ点にあり、ASA 感度 8 に相当する感光性がえられた。しかし一方解像力の低いという欠点もある。

以上各種の感光材料について光化学および光物性の立場からみて、最近の興味あるいくつかの進歩を略述したが、広大な感光材料の分野における広い視野からみた展望は到底筆者の及ぶところではないことをお詫びしておく。

(1970 年 3 月 25 日受理)

文 献

- 1) 本多 “印写工学” 第 2 巻, p. 7, 共立出版 (1969)
- 2) G. Oster, N. Yang, Chem. Rev., **68**, 125 (1968)
- 3) 参照 → 1) p. 25~30.
- 4) R. M. Schaffert, “Electrophotography”, Focal Press, London (1965)
- 5) T. Iida, H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 243, 929 (1969)
- 6) D. W. Chapman, F. J. Stryker, Phot. Sci. Eng., **11**, 22 (1967)
- 7) Y. Hayashi, M. Kuroda, A. Inami, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1660, 1670 (1966)
- 8) J. Gaynor, G. J. Sewell, Phot. Sci. Eng., **10**, 23 (1966)
- 9) T. Suzuki, A. Yamashita, H. Hagiwara, I. Yamauchi, Phot. Sci. Eng., **10**, 23 (1966)
- 10) R. K. Blake, et al., Phot. Sci. Eng., **9**, 91 (1965)
- 11) R. W. Woodruff, W. Jeffers, R. A. Snedeker, Phot. Sci. Eng., **11**, 93 (1967)
- 12) M. S. Dinaburg, “Photosensitive diazo compounds”, Focal Press, London (1964)
- 13) 角田, 山岡, 日写, **29**, 197 (1966)
- 14) M. Sukigara, S. Kikuchi, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 461, 1077, 1082 (1967)
- 15) 菊池, 本多, 鋤柄, 生産研究, **19**, 151 (1967)
- 16) N. T. Notley, Phot. Sci. Eng., **10**, 3 (1966)
- 17) J. Kosar, “Light-sensitive systems”, John Wiley & Sons (1965)
- 18) 佐々木, 菊池, 工化, **72**, 148 (1969)
- 19) E. Inoue, H. Kokado, I. Shimizu, K. Yoshida, Phot. Sci. Eng., **11**, 181 (1967)
- 20) M. C. Zerner, J. F. Sobieski, H. A. Hodes, Phot. Sci. Eng., **13**, 184 (1969)
- 21) J. J. Robillard, Phot. Sci. Eng., **8**, 18 (1964)