

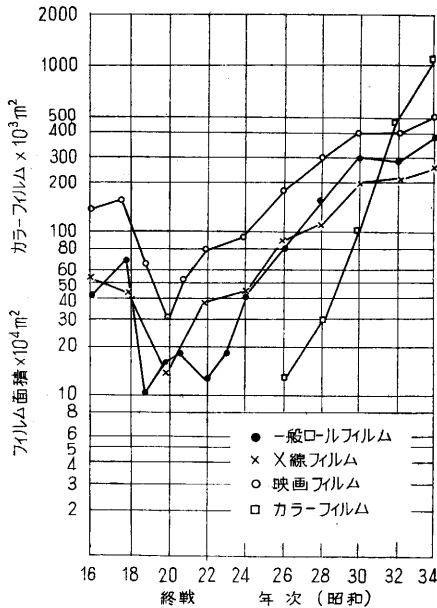
非銀塩写真材料と写真処理の最近の傾向

菊池真一

ハロゲン銀を感光主体とする写真材料は長く使用されたが、最近迅速処理、テレビジョン用写真などの要求に刺激されて電子写真、感光性樹脂、光熱写真などが開発された。ここにはこういう材料についてのべる。

はしがき

1839年ダゲールにより写真の発明以来銀塩ことにハロゲン銀は写真材料の主流をなしていた。1871年マドックスのゼラチン・ハロゲン銀の発明以来この系は常に高感度写真材料の首位を占めてきた。しかし5、6年前から銀塩以外の材料の写真があらわれて、迅速処理、処理簡単、暗室不要、価格低廉などの理由で複写用、製版用、テレビジョン用などに次第に用いられるようになってきた。まだ当分の間高感度写真には銀塩の地位は動かないと思われるが、しかし、その生産量が昭和30年頃から横ばいを始めていることは、わが国感光材料の統計を示す第1図より明らかである。すなわちカラーフィルムの



第1図

みはなお大幅に増加しているが、映画フィルム、一般フィルム、乾板、印画紙ともあまり増加していない。映画フィルムはテレビジョンの攻勢によるものか、印画紙は銀塩以外の複写紙の発達による攻勢のためであろう。

いま新しい写真方式を分類すると、

A. 物理的方法を主とするもの

電子写真 Electrophotography

光分極写真 Photoelectret or Permanent Internal Polarization (PIP)

光熱写真 Photothermography

磁気記録 Magnetic Recording

B. 化学的方法を介入せしめるもの

青写真 Cyanophotography or Blue Print

ジアゾ写真 Diazotype

感光性樹脂 Photosensitive Resine

C. 銀塩を使用するも従来のもとのちじるしく異なるもの

拡散転写方式 Diffusion Transfer Process

Al板を媒体とする転写方式

D. 迅速写真処理

迅速現象

一浴現象定着

電子写真と光分極写真

電子写真はいわゆる光電導性 Photoconductive な物質を用いて金属板または紙の上に薄膜をつくり、これに5000~8000V位の電圧でコロナ放電を加え、光電導性の膜上に正または負の帯電を与える。これ以後は通常の写真感光材料のように取り扱い、写真機または複写機内に装填して一般被写体または複写すべき被写体の像をレンズ系を通し、またはネガと密着して結ばせる。露光した部分は電荷が逃れ、未露光部には残っているから、この潜像を樹脂と顔料より成る粉末状現像剤(トナーと呼ぶ)により現像する。トナーはガラス玉または鉄粉と摩擦することにより正または負に帯電させこれが感光板上に残った負または正の電荷の部分に静電的に付着することにもとづいている。トナーの電荷を正にするか負にするかによってポジ像とネガ像を生じることができる。現像した樹脂顔料像は加熱により樹脂を固着して、もはや手でこすっても剥がれぬようにすると写真は完成する。電子写真の原理については本誌¹⁾に野崎、坂田らによって報告されているからこれ以上ここには記さない。電子写真の用途としては複写用、それも線図複写用がもっとも有利であるが電気計算機記録用、製版用、その他迅速な写真用に次第に用いられるようになった。現在なお銀塩写真に比して感度低く、豊富な中間調が得にくいから中

間調をもつ写真は網点によることが多い。最近電子写真の一変形としてオーストラリアの特許になる液体现像法というのがある。これは絶縁油のような高抵抗の液体中にトナー粒子を懸濁したものにより現像する方法であって感光膜は通常の電子写真と同じでよいが帯電露光後この液に浸漬する。トナー粒子と液の摩擦帯電によりトナーが荷電を帯びて帯電の残った感光膜上に付着現象が行なわれるものであって、本法の特徴とするところは電子写真に特有の縁辺効果があらわれないこと、適当な添加剤を加えることによってトナーの荷電を自由に制御でききわめて大なる濃度を出しうることである。電子写真はさらにカラー写真にまで拡大されてきたことも付記したい。

光分極写真は電子写真の一変形ともいべきものであって今後の発達を期すべきものである。誘電体は電場を加えることにより永久的分極を得る可能性があるが、ある種の結晶にては光電導によつて類似的分極ができる。Nadjakov は 1941 年多結晶硫黄内に永久の光分極を発見し、この新しい分極を Photoelectret と命名した。かれは硫黄の円板を暗所にて 470 V/cm の電場下におき、ついで 6000 lux の光で 12 min 照射する。光源を切った後電場をとり除く。こうして生じたエレクトレットは暗所において 15 hrs 荷電を保つ。A. Robillard²⁾はアルミニウム板の上に硫黄の薄膜をおき、その上半透明の金また銀でおおわれた水晶板をおく。アルミニウム板とこの金または銀の薄膜を極として電圧を加える。一定の電場と連続照射の併用によつて分極を形成すると光源と電場をのぞき透明陽面を重ねて第二の露光を与える。エレクトレットは露光部分では減極される。画像の現像は摩擦帯電によるトナーを用いること電子写真と同様である。A.N. Gubkin³⁾らはガラス、硫黄、ナフタリン、亜硫酸カルシウムなどを用いて Photoelectrets を研究している。多くのエレクトレットは極性群を含む誘電体によつてつくられその異極は双極的分極によりつくられるという。電子写真学会昭和 35 年秋季講演会で、木下等⁴⁾は ZnS を用いる PIP につき報告し、一応の結果を与えている。

光熱写真・感光性ガラス

P.A. van der Meulen⁵⁾らによるものは感光性物質として蔘酸第一水銀、蔘酸銀、蔘酸第二水銀などを感光物質とし水銀灯をもって露光し、潜像は 120°C に加熱すると露光部分の濃度は大となる。この写真に影響を与える因子としては Hg⁺⁺ の濃度小なること、亜硝酸および亜硝酸塩、蔘酸第一水銀に蔘酸カリウムを加えるなどがある。また増感色素は Acridine orange, 3, 3'-Diethylthiacarbocyanine, 3, 3'-Diethylselenacarbocyanine などが有効である。後二者は銀塩写真に対する増感色素であ

る。

光熱写真の一種に数えられるかどうか判らないが、赤外線照射によって、蒸発する物質（臘のようなもの）を塗布した Photoevaporography という方法もある。本法は普通の赤外線写真よりも長波長の 1μ 以上の光に感じうる。これらの写真はまだ実用の域に達していない。

一種の光熱写真に W.E. Glenn⁶⁾の方法がある。比較的低融点の樹脂に電子ビームにて光を電気信号に変えて印荷する。樹脂と下のベース間に分極が生じ、その分極の度合は電子ビームの多寡により異なる。ついで樹脂の融点近くに加熱すると荷電が引き合つて図のような凸凹を生じ、温度を低下するとそのまま固まってリリーフ像をつくる。

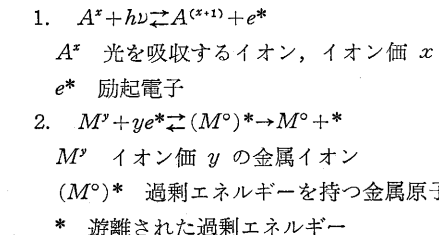
感光性ガラスは Stooky⁷⁾ の報告があるが、主として Corning 会社の製品がある。これを二つに大別できる

- (1) Photosensitive metal colored glass
- (2) Photosensitive opal glass

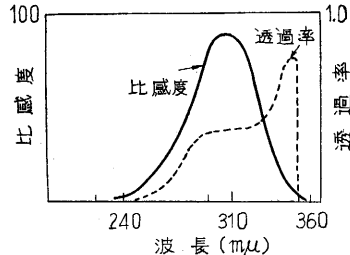
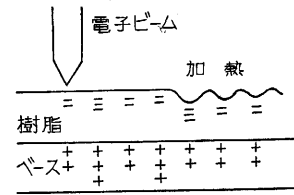
で (1) はガラス中に金属コロイドのあるもの、(2) はガラス中にガラス以外の微結晶を含んでオパールになるものである。後者が進んだものが Pyroceram である。成分はガラスと感光性金属 (Au, Ag, Cu など 0.01% 位) それに光学増感剤として Ce, 熱還元剤として Sn, Sb

などが入っている。感光波長域は第 2 図のように紫外外部に存在するから、アーク灯で原図を焼き付け、ガラスの軟化点よりやや下の温度 580~650°C に 10 min.~1 hr. 加熱すると感光性金属が凝集して現像される。そして温度を下げると定着させる。その過程を分解してみると、

第 2 図



たとえば Ce を増感剤とし、Au を感光性金属とする場合は $Ce^{+++} + Au^+ + h\nu \rightarrow Ce^{++++} + Au^0 + *$ 感光性ガラスは耐久性、無粒子、3次元画像などを特長とし、美術工芸品、商業美術などに使用される。

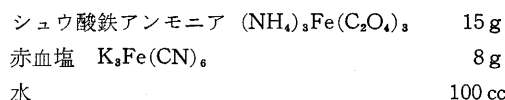


磁気記録または電子記録は写真本来のものではないが写真像の複製、搬送には便利に利用され、その使用はぐんぐん伸びている。たとえば

1. 映画またはテレビジョン画像を光電的に走査して、これを磁気に変え、酸化鉄を塗布したテープに記録し、これをその逆の方向に再現し映画またはテレビジョンに再現する。VTR
2. 写真画像を光電的に走査し、その電流を増幅し金属ドラムへの針の押圧に変え、写真板を彫刻する。Scan-a-Graver, Klischograf など。

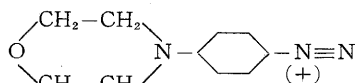
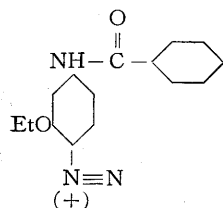
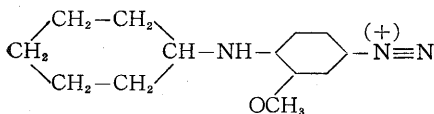
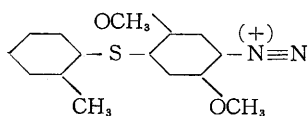
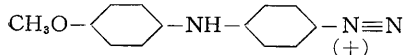
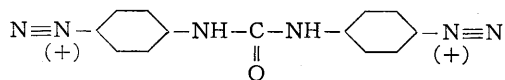
青写真およびジアゾ写真

青写真の感光主体は Fe^{+++} であって $Fe^{+++} + 光 \rightarrow Fe^{++}$ の反応を原理とする。赤血塩と Fe^{++} が反応して青色を呈する。その一例として






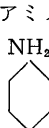
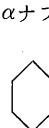

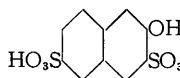
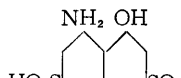
のような溶液を紙に塗布し、乾燥したものである。光子1個の吸収により1個の Fe^{+++} が Fe^{++} に変ずることを原理とするのでその感度は低い。青写真の研究には友田宜忠のものがある⁸⁾。保存性および特性曲線の改良のため $NaNO_2$ 、トリエタノールアミンを少量加えるとコントラストが大となる。

ジアゾに関する文献としては P.B. Report⁹⁾, L. Messter の論文がある¹⁰⁾。またわが国では桜井季雄¹¹⁾、友田宜忠¹²⁾の研究がある。ジアゾ化合物、ジフェニル化合物などが光により分解することを原理とし、未感光部においてカップラーとアルカリ性において化合発色する。ジアゾ化合物の例としてはつぎのようなものがある。

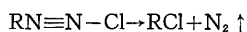
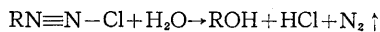


また発色剤と使用せられるものとこれと diphenylamine p, p'-tetrazonium chloride との組合わせによる色はつぎの第1表のとおりである。

第1表 発色剤と色の関係

フェノール	レゾルシン	フロロゲルシン
 赤	 紫	 暗紫
アミノアニリン	αナフトール	βナフトール
 緋	 紫	 青
R酸	H酸	
 紫	 青	

ジアゾ化合物の分解の基本反応はつぎのようなものである。



ジアゾ化合物が使用前に分解しないように安定剤を加えるがその方法としては

1. pH をホウ酸、酒石酸、クエン酸、アリルスルホン酸、トリスルホン酸などで酸性側にする。
2. $ZnCl_2$, $SnCl_2$, Hg , Al などの金属複塩とする。
3. BF_4 との複塩にする。

などの方法がある。

また生地白色化を目的とする添加剤としては

Thiourea, Hydroxylamine, Quinoline, Pyrazolone carbonic acid, シリカ, アルミナ, 界面活性剤, 無機金属塩などがある。

ジアゾ写真は本来の複写において青写真の分野を浸食したがその他マイクロフィルムへの応用¹³⁾、多色ジアゾ¹⁴⁾、Multiple Copy 法¹⁵⁾など新しい用途が開拓され、また製版方面にも使用される機運にある。

電解写真

感光物質としては電子写真と同様に ZnO を用いるがこれと紙の間に薄いアルミニウム箔をはさみ、露光後これ一つの極として銅塩を電気分解する。光の当たった箇所は ZnO の抵抗が減少するので電流がたくさん流れて銅の電着量が多い。この方向は 3M方式または Reader-Printer といひマイクロフィルムを拡大読み取り必要な頁を露光、現像できる。電着後比較的早く乾燥するが、その濃度はあまり高くない(第3図)。

かし水洗を十分に行なわないでフェロタイプにかけると変色する憂いがある。

バナジウム迅速現像 普通の有機現像液はその活性状態で陰イオンをなすことが多く、Br⁻で覆われているハロゲン銀結晶に近付くと静電反撥をうけるので現像開始まで時間がかかる。この欠点は活性状態で陽イオンをなすものを用いれば除かれる。Fe⁺⁺, V⁺⁺などはこれに属し、ことにV⁺⁺は非常に迅速に現像することができる。これについては筆者が本誌にすでに記した²¹⁾のでここには多くのべない。この方法は硫酸酸性で行ないV⁺⁺が現像後V⁺⁺⁺になると電解還元を行なうことにより元に戻すことができる。普通のフィルムで15sec位で現像完了する。

一浴現像定着 同時に現像と定着を行なう一浴現像定着法はすでに1910年頃から行なわれている²²⁾。日本においても1914年大築、鈴木両氏が報告している。それが最近の迅速化の要求により浮かび上がりまたフェニドンという新しい現像薬の出現のために再検討された。この方面にはCrabtree, Keelanの処方があるが筆者等の改訂したものではつぎのようなものがある。

MQ系		PQ系 (Keelan)	
メトール	3g	フェニドン	1.75g
S.S.	50g		30g
ハイドロキノン	13g	ハイドロキノン	10g
ハイポ	55g	ハイポ	100g
		S.C.	25g
NaOH	20g	NaOH	1.5g
水を加えて	1ℓ	水を加えて	1ℓ
	比感度	カブリ	ガンマ
フィルム	F SS SSS F SS SSS F SS SSS		
MQ系	0.6 0.5 0.8 0.20 0.25 0.30 0.67 0.59 0.53		
PQ系	1.0 0.9 1.2 0.30 0.30 0.52 0.70 0.65 0.60		

フィルムの乳剤の抜けた時間の倍定着時間にかけて現像定着ともで7分位であった。

迅速写真処理 最近アメリカで行なわれた迅速写真処理会議に Ansco の提出した Hyscan Recording Film を Rapid processingにかけると

a. 現像 Ansco Liquadol X-Ray 現像液を1:1にうすめ、これに1mlのTergitol Penetrant "08" (界面活性剤の一種か、Union Carbide & Chemical Co., 90 State St., Albany, N.Y. で市販) を現像液 1ℓ あて加えた液にて8秒(50°C)で現像できる。

b. 定着 Ansco X-Ray Liquafix 定着液(硬膜剤を除いたもの) 1:3にうすめたものに1ℓの溶液当たり50mlの水酢酸を加えた液で8秒で定着できる。

c. 水洗 3分
このように迅速処理が行ないうるにはフィルムの感光膜もかなり薄くしてあるものと思われる。(1960. 1. 5)

文 献

- 野崎弘 本誌 **10**, 358(1958), 野崎, 坂田, 原, 本誌 **10**, 383 (1958)
- A. Robillard: J. Rech. CNRS no 46 mars p. 35 (1959)
- A.N. Gubkin & G.I. Skanavi: Isv. Ak. Nauk. SS-SR **22**, 330 (1958)
- 木下ほか: 昭和 35 年電子写真学会秋季講演会
- P.A. van der Meulen & R.C. Countryman: Phot. Eng. **4**, 104 (1953)
- W.E. Glenn: J. Appl. Phys. **30**, 1870 (1959)
- S.D. Stooky: Ind. Eng. Chem. **41**, 856 (1949), **45**, 115 (1953), **46**, 174 (1954)
J. Amer. Ceram. Soc., **32**, 246 (1949)
- 友田宜忠 東工試 45回2号, 4号 146, 9号 348 (昭和 25 年)
- FIAT No. 528, 1313 Vol I, II
BIOS 435, 772, 1475
- L. Mester: Sci. Ind. Phot. **26**, 161, 249, 354 (1955)
- 桜井季雄: 理研彙報 **11**, 711 (昭和 7 年)
- 友田宜忠: 写真輪講会 昭和 24 年 1 月
- C.H. Benbrook: Phot. Eng. **7**, 7 (1956)
- R.B. Willcock: Brit. J. Phot. **600** (1956), 257 (1957)
- U.S.P. 2, 747, 999 (1956)
- J.D. Venables & R.M. Broudy: J. Appl. Physics **30**, 1110 (1959)
- L.M. Minsk, J.G. Smith, W.P. van Deusen & J. F. Wright J. Polymer Science **11**, 302, 308(1959)
菊池真一 化学の領域 **14**, 30 (1960)
(これに特許を網羅している.)
- G. Oster: J. Polymer Sci., **22**, 185 (1956)
- A. Rott & L. de Haes: Acta Chim. Hung., **18**, 251 (1959)
- 菊池ほか 日本写真学会誌 **18**, 59 (1955)
- 菊池: 本誌 **6**, 279 (1954)
- H.A. Miller and J.I. Crabtree: Brit. J. Phot., **95**, 339 (1948)
H.S. Keelan: Phot. Eng. **4**, 157 (1953)
J. Phot. Sci., **5** (1957)

正 誤 表 (12月号)

頁	段	行	種別	正	誤
24	左	F5	第1表	(館野)	(尾駈)
26	右		写真3	左 90° 回転	
29	"		写真6(2)	天 地 逆	
44	"	下6	本文	Chaff	Chuff
57	"	23	"	周波数 f_p	周数 f^p
"	"	26	"	バイアス電圧, f_p の	バイアス電圧 f^p の
"	"		脚注	$NF \min = 1 + 2 \frac{f_1}{f_c}$	$NF \min = 1 + \frac{f_1}{f_c}$