

# 高速度写真撮影におけるフィルムの感光度と増感処理

笹井 明・菊池 真一

## 序 論

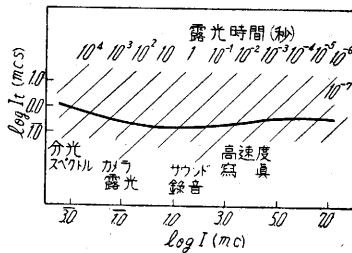
普通の写真撮影の場合は 1/25~1/100 秒程度の露光を行うことが多いが、高速度写真では  $10^{-3}$ ~ $10^{-6}$  秒であつて露光時間が著しく短い。露光時間が短いと光が強くなければ感光しないから、露光時間が短いことはフィルムに作用する光の強さが極めて強いことを意味している。光の強さが強ければ乳剤粒子につきつきと光子が作用し、光子の作用する時間間隔が短くなり、間隔の長い場合とは潜像の生成状態が相違し、現像にも種々の相違を生じる。

簡単のためにフィルムの現像後の濃度  $D$  は露光量と現像によつて定まるように考える場合もあるが、正確には露光量が等しく現像が一定であつても、露光時間が短く光の強い場合と、露光時間が長く光の弱い場合とでは画像の濃度が相違しているし、現像の進行状態も違つていて、同一フィルムを同一に現像しても感光度や調子が相違する。

このため高速度写真のように極短時間の露光を行う場合には現像の際に特別な注意が必要である。また高速度写真では露光時間が短いために露出不足になり易いから、高感度フィルムと感度を増加する現像処理が望ましい。次にこれらの点について簡単に述べる。

### 相反則不軌 (Reciprocity Law Failure)

露光によつてフィルムに生じる潜像は乳剤粒子に吸収された光のエネルギーによつて生成されるものであるから、もし光のエネルギーの総量のみが潜像の生成に関係するならば、潜像の量は光の強さ  $I$  と露光時間  $t$  の積 (光量) のみに依存する筈である。換言すれば潜像形成の能率が露光の光の強さ (照度  $I$ ) に無関係な筈である。ところが実際にはある画像濃度  $D$  を生ずるような潜像を生成するのに必要な光の量 ( $I \cdot t$ ) の対数  $\log I \cdot t$

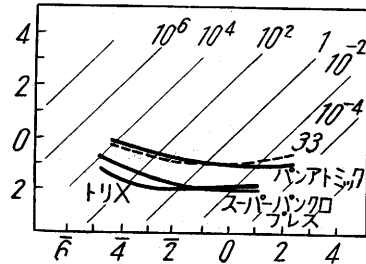


第 1 図 相反則不軌曲線

を縦軸にとり、光の強さ (フィルム面の照度  $I$ ) の対数  $\log I$  を横軸にとつて図を描くと水平な直線にはならないで、第 1 図の如き曲線になる。

この事実は潜像形成の能率が光の吸収の速度、すなわち吸収する光子の時間間隔によつて相違して、露光の  $I$  と  $t$  の間に逆比例の法則 (相反則) が成立しないことを示している。この現象を相反則の不成立 (相反則からの偏倚, 相反則不軌) と呼び、第 1 図の曲線を相反則不軌曲線と呼んでいる。

相反則不軌曲線はフィルムの種類によつてその形、位置等が違つているが、或る照度の光に対して最も潜像生成の能率が高く、それより弱い光でも強い光でも同一画像濃度を生ずるのに多くの光量を必要とし、高速度写真の場合のように短時間露光の場合には露光時間の短い程同一画像濃度  $D$  を得るのに多くの光量を要し、いわゆる高照度不軌を呈して感度が低下する。この高照度不軌による感度の低下はフィルムによつて違つているから高速度写真では普通撮影の場合に高感度なものが必ずしも高感度であるとはいえないのであつて、高感度不軌の少ない、短時間露光の場合に高感度なフィルムが高速度写真に適している。第 2 図に 2, 3 の乳剤の相反則不軌曲線を示して参考とする。<sup>1)</sup>



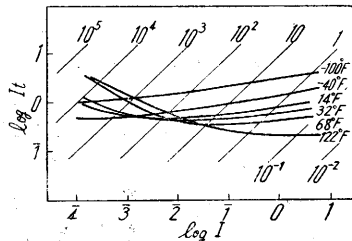
第 2 図 コダック・トリ X, スーパー・パンクロ・プレス, パンアトミック, 33 の相反則不軌曲線  
コダック 33 及びトリ X は高照度不軌が大きい

コダックの高感度乳剤については更に最近 (1) BH-6 型高圧水銀アークによる 2 マイクロ秒の露光の場合、(2) クセノン放電ランプによる 20 マイクロ秒の露光、電灯光による 1/64 秒の露光のおのおのについて強度目盛における特性曲線を求めて相反則不軌特性が調べられている。<sup>2)</sup>

高照度不軌は露光時間が  $10^{-5}$  秒程度以上になると一定になる。相反則不軌に対する露光波長の影響は  $\log I \cdot t - \log t$  の曲線を求めると平行となり、同一画像濃

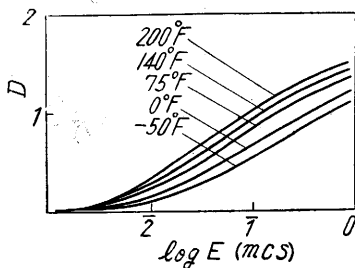
度を生ずるに要する各波長の感度比が露光時間によつて変化しないことを示す。<sup>4)</sup>しかし露光時間が  $10^{-7}$  秒になると色増感による感度波長では更に第二次の高照度不軌が起り更に潜像生成の能率が下る。<sup>5)</sup>

高照度不軌は露光の際の乳剤温度によつて影響を受けて、乳剤温度が高くなると高照度不軌が減少し短時間露光における感度が上昇する。<sup>2)</sup> つ従て高速度写真撮影の場合に乳剤温度を高めれば有利である。第3図は相反則不軌曲線の温度による変化の一例を示すものである。<sup>2)</sup> 高照度における感度低下が低温においては強められ、高温においては弱められて逆に感度が増加するのが認められる。



第3図 相反則不軌曲線の露光時における乳剤温度による変化

露光の際の温度によつて感度だけでなくフィルムの調子も変化する。第4図は種々の温度のコダック・プラス X・ネガチブ安全フィルム(映画用)に1/100秒の露光を与えたときの特性曲線である。<sup>2)</sup> 温度が低下すると感度が低下すると共に、ガンマも低下するのが認められる。高速度写真撮影の場合には露光時間が更に短くなるから温度が低い程感度が低下するという高照度不軌の影響は更に強められる。



第4図 コダック・プラス X・フィルムの露光時の温度による特性曲線の相違 1/100 秒露光

高照度露光における潜像の分散度と分布

高照度の場合に潜像生成の能率が低下する機構に就ては写真感光の理論<sup>7)</sup>と共に多くの研究があるが<sup>7) 8)</sup>、高照度の場合には(1)一粒子中に生成する潜像が小さく分散して生成され現像可能性の少いわゆる副像或は副潜像 (Sub-developable latent image ; Sub-image ; Latent sub-image ; W. F. Berg によれば Sub-latent image ではない) を多く生成する。(2)粒子の内部へ多くの潜像

銀が生成して現像可能性の少いものとなる。(3)乳剤粒子の光吸収により生成された光電子が陽孔 (Positive holes ; 臭素原子) と再結合する確率が増加する。と考えられている、潜像が分散し副潜像の生成が増加することは、副露光等の潜像補力の効果によつて正しいと考えられ、内部潜像が増加することは表面潜像を酸化し、ハロゲン銀溶剤を含む現像液で内部潜像を現像する実験によつて支持されている。<sup>9)</sup>

高照度露光と潜像補力による増感

撮影後、現像前にフィルムを処理して感度を増加させる方法を潜像補力と呼んでいる。この方法は高感度フィルムを更に増感するのに有効であり、露光後に処理するからフィルムのヘレージョン防止層が脱色したりしても実用上差支えがないので、露光前に行う超増感法よりも有利である。その上この方法は高照度露光の場合に特に効果が大きいから高速度写真撮影には特に適当した増感法といふことができる。

潜像補力は副潜像を潜像に変えて現像の際に有効に利用しようとする方法であるから副潜像ができ易い高照度露光の場合に効果が大きいのである。後に述べるように現像時間を長くすると次第に副潜像が現像される(長い現像時間に対しては潜像になる)ので潜像補力の効果は現像時間を長くすると減少する<sup>10)</sup>しかし現像時間を長くすると感度が上昇すると共にガンマが大となり、撮影の目的によつては不適当な場合もあるが、潜像補力ではガンマを上げずに増感することができる。

次に種々の潜像補力法の実際について述べる。

均一な後露光による潜像補力

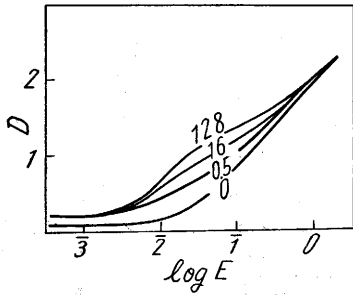
撮影済のフィルムに均一な弱い光を当てると撮影の際に生じた副潜像は潜像に発達するが、未感光の部分では後露光の照度が低いためにいわゆる低照度不軌があつて潜像形成の能率が低いから、カブリをあまり増加せずに露光量の少い部分の画像濃度を増加させることができる<sup>11)12)</sup>。

高感度パンクロフィルムでは濃線色のパンクロ用安全光を後露光に使用するのが便利であつて、大体 10 ワット電球を入れた安全灯から 2~4 m の距離で 15~60 分間後露光する。30 分の露光でカブリが 0.2 位になるように光の強さを加減するとよい。

電灯光を中性灰色のフィルターとオパール硝子につけた絞りによつて調節した場合の後露光の強さによる潜像補力の変化の一例を第7図に示す。<sup>11)</sup>

増感効果はフィルム及び現像液によつて相違し、現像時間を長くすると増感効果は減少する。現像液及び現像時間による相違の一例を第1表に示す。<sup>11)</sup>

第5図、第1表ともに1/30秒の強度目盛の露光に対



第 5 図 後露光の光の強さによる潜像補力の相違、光の強さに応じて後露光時間を0.5分、16分、128分にしてカブリを等しくする。イルフォードHP 2パンクロライカフィルム。

する後露光による潜像補力であるが、高速度写真のように露光時間が短い場合にも一般に有効である。

第 1 表

イルフォードHP 2パンクロ・ライカフィルム HL6751

後露光	現像	カブリ	感度 (カブリ+0.1)	後露光増感率
0分	A 4分	0.04	82	
30分	A 4分	0.16	320	3.9
0分	A 20分	0.28	150	
30分	A 20分	0.36	300	2
0分	B 15分	0.13	210	
30分	B 15分	0.32	360	1.7

	A	B
現像液		
メトール	0.67g	4.4g
ハイドロキノン	2.7	—
パイロ	—	5.3
結晶亜硫酸ソーダ	33	5.3
メタカリ	—	5.3
結晶炭酸ソーダ	33	81
臭化カリ	0.27	2.1
水を加えて	1000	1000

金塩による潜像補力

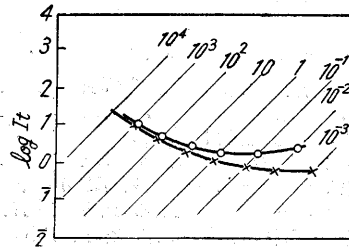
Carroll の特許<sup>13)</sup>によれば可溶性金塩例えば塩化金、金塩化カリの溶液を過剰のチオシアン化アルカリの熱溶液に添加した液にフィルムを浸漬した後現像すると潜像補力が行われて増感される。金塩の濃度は0.0005%~0.001%でチオシアン化アルカリの濃度は0.0025~0.005%であって、0.5~10%チオシアン塩溶液に0.1%の第二金塩溶液を加えて加熱し、稀釈して使用する。その効果の一例を第2表に示す。

James, Vanselow, Quirk<sup>14)</sup>は0.5gのチオシアン化カリを含む液に0.1%の金塩化カリ液40ccを加えて加

第2表 金塩潜像補力の効果

	サウンドフィルム			普通ロールフィルム			X線フィルム		
	10/i感度	γ	カブリ	10/i感度	γ	カブリ	10/i感度	γ	カブリ
無処理	81.3	1.56	0.03	513	0.78	0.08	692	1.16	0.08
0.12% KBr 処理	57.5	1.58	0.03	725	0.98	0.05	1100	0.61	0.04
0.12% KBr+0.0005% AuCl <sub>3</sub> +0.0025% NaSCN	141	1.25	0.03	794	0.92	0.07	1940	0.62	0.04
0.12% KBr+0.001% AuCl <sub>3</sub> +0.005% NaSCN	190	1.42	0.04	1000	0.96	0.07	1730	0.72	0.05

熱した後0.6gの臭化カリを添加して1000ccに稀釈した液にフィルムを5分間浸漬した後、30分水洗して現像し、潜像補力による相反則不軌曲線の変化を調べている。第6図はその結果であつて高照度短時間露光の場合に極めて大きな増感効果のあるのが認められる。



第6図 相反則不軌に対する金塩潜像補力の効果 ○—○ 無処理 —x—x 金塩潜像補力5分

亜硫酸、蟻酸、酢酸等による潜像補力

高感度フィルムを露光後亜硫酸ガスで処理すると潜像補力効果があり、<sup>15)</sup> <sup>16)</sup> 酢酸、蟻酸、プロピオン酸等種

々の酸の蒸気によつても潜像が補力される。<sup>14)</sup>

蒸気に当てる代りに亜硫酸ガス、酢酸、蟻酸等を四塩化炭素、ベンゼン等の非極性有機溶媒に溶解してフィルムを浸漬しても潜像補力が行われる。<sup>16)</sup>

亜硫酸による潜像補力を水溶液として行うには次の如くする。<sup>17)</sup> <sup>18)</sup> (この方法であれば操作も容易である)

0.5%のメタカリと0.85%の無水亜硫酸ソーダを含む液に180°Cで5分浸漬した後、フィルムの両面をよくふいてできるだけ速やかに(20分以内)乾燥する。完全に乾燥してから現像する。10~20分間空気中において乾燥することが必要である。この液はpHが約6であるがカブリが多いときはメタカリの割合を多くして、pHを下げるか、ベンゾトリアゾールを1:30000位の濃度に添加してカブリを防止する。この潜像補力ではコントラスト及び特性曲線の形が殆ど変化しない。この方法によりコダック・トリX・シートフィルムをDK 60<sub>a</sub>で20°Cで13分現像するとき、約2倍の感度増加が得られる。<sup>18)</sup> 酸による潜像補力は高感度フィルムに適している、低感度のものでは増感効果が小さい。<sup>16)</sup> この点古くから知られている超増感法等とは全く違っている。

過硼酸ソーダによる潜像補力

過硼酸ソーダ(或はカリ)の0.2~1%水溶液(pH=10~11とする)に浸漬する方法である。<sup>19)</sup> 必要に応じて6ニトロベンズイミダゾール硝酸塩のようなカブリ防止剤を添加してカブリを抑制する。20°Cで1分間浸漬して速やかに乾燥した後現像する。液を濃くして1%にすると乾燥しなくても潜像補力される。この方法も調子が殆ど変化しない特長がある。

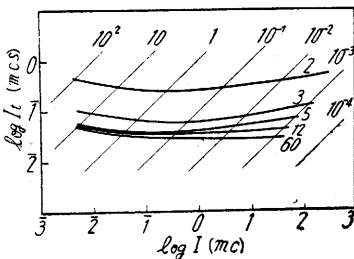
その他の潜像補力

潜像補力には上述のもの他、100万分の1~1.5のオゾンを含む空气中に24時間放置する方法、<sup>20)</sup>水銀を入れた密閉器中にフィルムを入れて水銀蒸気を作用させる方法、<sup>21)</sup>過酸化水素による方法、<sup>22)</sup>過マンガン酸カリ、稀硝酸、アンモニア、アミン、銀塩による処理、或は加熱等種々の方法が研究されているが、特に優れた点もないと思うので省略する。

高照度露光フィルムの現像

高速度写真撮影の場合のように高照度短時間の露光を行ったフィルムは、一般に軟調になり、特性曲線の足の部分が多くなる。これは高照度不軌のためであつて、フィルムの高照度不軌の程度によつて調子の変化の程度も相違するが、一般に1/2000~1/10000秒程度の露光の場合には、現像時間を20~50%延長すると普通の場合と同一の調子の原板が得られる。現像時間を長くすると副潜像が現像されて感度が上昇するから露出不足をさけるためにも極めて有利である。また高照度露光の場合には前に述べたように内部潜像が多くなるから、現像液としては亜硫酸ソーダを比較的多量に含んでいる内部潜像にもよく作用するものを使用するのが有利である。

現像時間を変えて相反則不軌曲線を比較してみると、第7図のように現像時間の長いもの程感度が高く、高照度不軌が減少している。



第7図 相反則不軌曲線の現像時間による変化  
 現像時間2分, 3分, 5分, 12分, 60分。  
 画像濃度 0.2  
 現像時間が長くなると高照度不軌が減少し、  
 高照度側において曲線が水平となつている。

強力な現像液で充分現像を行うと、潜像補力を行つた場合と殆ど同じ感度を呈するようになり潜像補力の効果は認められなくなつてくる。

高感度を与える現像液としては、コダックD-19, DK-76F, デュボンXD-20等が良好である。特に露出が不足で目的とする像が出るか出ないかというような場合にはコダックD-82も有効であり、更に感度を高めるためには、ヒドラジンの増感作用を利用した特殊処方コダックSD-19aが推奨される。<sup>18)</sup>

また特殊な明暗差の大きい被写体等で、軟調でラチチュードの大きい、シャドウの描出の良い現像を必要とする場合には、コダックSD-4が有効である。<sup>18) 23)</sup>

高照度露光の場合には潜像の大きさが比較的小さくて荷電バリアーの現像抑制作用が大きいため、乳剤粒子表面の荷電バリアーの影響を除く現像促進剤として第4級塩、例えばα-ピコリニウム-β-フェニルエチルブロマイドを1000ccの現像液に0.5g添加すると有効である。

第3表に前記の現像液の処方と大体の現像時間とを示した。(1954.2.10)

第3表 現像液処方

	D-19	DK-76F	D-82	XD-20
メチルアルコール	—	—	48cc	—
メトール	2g	2g	14g	5g
無水亜硫酸ソーダ	90	100	52.5	63

ハイドロキノン	8	5	14	7.5
無水炭酸ソーダ	48	—	—	50
コダック	—	20	—	—
苛性ソーダ	—	—	9	—
臭化カリ	5	—	9	4.5
水を加えて全量	1000cc	1000cc	1000cc	1000cc
現像時間(20°C)	5~15分	8~15分	4~5分	8~20分
SD-19a	0.2%6ニトロベンゾイミダゾール硝酸塩20cc ヒドラジン塩酸塩 1.6g 水を加えて全量 30cc			
D-19	1000ccに上記の液 30cc を使用直前に添加する。 20°C 12~20分			
SD-4 (二浴法)				

1 液		2 液	
メトール	5g	無水亜硫酸ソーダ	100g
無水亜硫酸ソーダ	100g	無水炭酸ソーダ	10g
ハイドロキノン	2g	臭化カリ	0.5g
重亜硫酸ソーダ	5g	10%沃化カリ	10cc
砂糖	100g	水を加えて	1000cc
水を加えて	1000cc	第1液で処理した後	
	20°C	20°C	4~5分
	4~5分		

文献

- 1) Eastman Kodak Co.
- 2) J. L. Tupper, J. S. M. P. T. E., 60 (1953), 20-29
- 3) J. Castle, J. H. Webb, Phot. Eng., 4(1953), 51-59
- 4) J. H. Webb, J. O. S. A., 28 (1933), 317  
J. H. Webb, M. Biltz, J. O. S. A., 38 (1948), 561
- 5) G. G. Milne, J. O. S. A., 40 (1950), 799
- 6) J. H. Webb, J. O. S. A., 25 (1935), 4; 32(1942), 299
- 7) R. W. Gurney, N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., 165 (1938), 151  
W. F. Berg, J. Phot. Sci., 1 (1953), 2-11  
J. W. Mitchell, J. Phot. Sci., 1 (1953), 110-116
- 8) 水木栄一, 山下次郎, 日本物理学会誌, 7 (1952), 196-213, 参照
- 9) W. F. Berg, A. Marriage, G. W. W. Stevens, J. O. S. A., 31 (1941), 385
- 10) T. H. James, W. Vanselow, PSAJ., 1950 annual, 688-693
- 11) G. S. Moore, Phot. J., 31 (1941), 27-32
- 12) Amer. Cinematographer, Dec. 1948; Dec. 1949
- 13) B. H. Carroll, (E. K.), U. S. P. 2575002, (Nov. 13, 1951)
- 14) T. H. James, W. Vanselow, R. F. Quirk, PSAJ., 14 (1948), 349
- 15) N. L. Simmons, (E. K.), U. S. P. 2368267, (1945)
- 16) F. W. H. Mueller, J. E. Bates, PSAJ., 10 (1944), 586-591, 704
- 17) W. J. Weyerts, C. W. Wiederhold, (E. K.), U. S. P. 2437412, (Mar. 9, 1948)
- 18) H. A. Miller, R. W. Henn, J. I. Crabtree, PSAJ., 12 (1946), 586-609, 992  
W. Vanselow, R. F. Quirk, J. A. Leermakers, PSA J., 14 (1948), 675-680
- 20) W. Vanselow, E. K. Colton, E. J. Wiegand, PSA J., 16 B (1950), 97-99
- 21) H. H. Duerr, F. H. Dersch, J. S. M. P. E., 28(1937), 17
- 22) H. Lüppo-Cramer, Phot. Korr., 52 (1915), 339-341  
E. P. Wightman, R. F. Quirk, 7th Int. Cong. Phot. London, (1928), 235-243; J. Frank. Inst., 203 (1927), 261-287
- 23) J. I. Crabtree, (E. K.), U. S. P. 1973466, (1934)