特集

カラー写真フィルムが多層膜コーティング技術

三位 信夫

1. ま え が き

写真のカラーフィルムは、プラスチックフィルム上に多層膜構造の感光層を設けたものであるが、このような構造のカラーフィルムが考案されたのは今世紀初めの1912年で、製品として初めて世に出されたのは1935年である。最近のカラーフィルムの感光層は、乾燥状態で厚みが合計で20~25 μ m前後しかないが11~18層もの機能の異なる多層膜からなり、その素材や製造方法に、1世紀半以上にもなる長い写真の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によって築かれた、高度な精密化学技術が駆使されている^{1,2)}。高い感度で優れた画質、鮮やかな色再現のカラー写真が得られる今日のカラーフィルムは、まさにファインケミカルズの代表選手と云えよう。

2. カラーフィルムの原理と構造

人間の視覚には赤、緑、青に感じる3種類の神経があり、それぞれの刺激によって種々な色を認識していると云われる。実際に、赤、緑、青の3種の色光を適当に混合するとあらゆる色を作り出すことができ、赤、緑、青は加色法の3原色と呼ばれる。また、赤、緑、青の補色であるシアン、マゼンタ、イエローは、減色法の3原色と呼ばれ、白色光の中からそれぞれ赤、緑、青の成分を取り除く働きがある。したがって、シアン、マゼンタ、イエローの色材を適当に混合しても、あらゆる色を作り出すことができる。

カラーフィルムは、ハロゲン化銀の感光性を利用し、3種の写真乳剤層で人間の視覚と同様に赤、緑、青の色光に分けて感じとり、現像処理によってシアン、マゼンタ、イエローの色素画像に仕上げ、その重ね合わせでカラー写真画像を形成している。したがって、プラスチック

フィルムを支持体(写真の分野ではフィルムベースと呼ぶ)として、その上に赤色光に感光して現像処理するとシアン色素画像を形成する赤感性シアン発色層、緑色光に感光してマゼンタ色素画像を形成する緑感性マゼンタ発色層、青色光に感光してイエロー色素画像を形成する青感性イエロー発色層の3種の写真乳剤層が、保護層、黄色フィルター層、中間層、ハレーション防止層といった補助層と共に重層塗布されている。また、支持体に使われるプラスチックフィルムも、そのままではフィルムベースとしての機能に欠けることから、下引き層、バックニング層といった補助層が設けられている。最近のカラーフィルムの代表的な構造例を図1に示し、3種の写真乳剤層の分光感度分布を図2に示す。

3. カラーフィルムの支持体とその補助層

3.1 支持体としてのプラスチックフィルム

支持体としてのプラスチックフィルムすなわちフィルムベースには、写真フィルムの品質面、製造面、使用面、コスト面などからの厳しい制約がある。これらの主なものをまとめると、つぎのようになる。

- 1) 無色透明で光学的欠陥が無いこと。
- 2) 化学的に安定で、感光層(とくに写真乳剤層)や現像処理液に対して不活性なこと。
- 3) 引張り、引裂き、ねじれに対して強く粘りがあり、硬質でしかもしなやかであること。
- 4) 温度や湿度の変化や現像処理、長期保存に対して寸法の変化ができるだけないこと。
- 5) 融点が高く、少なくとも120℃の耐熱性を有し、燃えにくいこと。
- 6) 静電気が起こりにくいこと。
- 7) 安価なこと(したがって需要の多い繊維や成型品に使われる素材を利用する必要がある)。

現在、フィルムベースの素材には三酢酸セルロースあるいはポリエチレンテレフタレートが用いられているが、三酢酸セルロースは酸化度2.8~2.9のものが用いられ、5~25%の可塑剤と共に溶剤に溶かして流延製膜法(乾式溶液法)によって製膜される(図3)³⁾。ポリエチレンテ

The Technology of Multiple Coating for Color Photographic Films

NOBUO MII

Faculty of Engineering, Chiba University

千葉大学工学部画像工学科 教授(工博)

図1 カラーフィルムの代表的な層構成(サクラカラーSR100
サクラクローム100)

図3 三酢酸セルロースフィルムベースの流延製膜工程
とそれに続く下引きの塗布工程

図4 ポリエチレンテレフタレートフィルムベースの
溶融製膜工程とそれに続く下引きの塗布工程

図5 ライトパイピング現象

レフタレートは、溶融製膜法によって製膜され、逐次2軸延伸とこれに続く熱固定処理によって強度、寸法安定性の向上がはかれる(図4)⁴⁾。ポリエチレンテレフタレートフィルムベースは、三酢酸セルロースフィルムベースに比べて寸法安定性、化学的安定性(長期保存性)、引裂き強度などに優れているが、屈折率が高いので(屈折率1.64。三酢酸セルロースは1.48)、写真フィルムの縁の部分から光が入り込むライトパイピング現象(図5)を起こしやすく、撮影用のパトローネ入り35ミリ写真フィルムのフィルムベースには不適である。また、適当な有機溶媒が無いので、映画フィルムに使用すると編集のための接合が容易でないなどの欠点もある。

フィルムベースは、写真フィルムの種類や用途などによってその素材と厚みが異なる。一般に三酢酸セルロースフィルムベースの場合、ロール状の写真フィルム用には強度と柔軟性を考慮して分子量の高い素材で厚みの薄いもの(90~140 μm)が用いられ、シート状の写真フィルム用にはカールを生じないように高酢化度の素材で厚みの厚いもの(210~240 μm)が用いられる。ポリエチレンテレフタレートフィルムベースは、強度的に有利なために三酢酸セルロースフィルムベースに比べて薄層化の傾向にある(たとえばシート状の写真フィルム用の厚みは175 μm)。いずれにしても光学的欠陥の無いことが重要で、厚みの精度はそれほど厳密さが要求されない。

3.2 下引き層とバックング層

下引き層は、疎水性のプラスチックフィルム上に、ゼラチンが大部分を占める親水性の感光層を強固に接着させるためのものである。三酢酸セルロースフィルムベースの場合には、ゼラチンとセルロース誘導体を水/有機溶媒の混合系に分散させた分散液を塗布する^{6~7)}。ポリエチレンテレフタレートフィルムベースの場合には、適当な有機溶媒が無いので、1つの分子中に疎水基と親水基を有する共重合体(たとえば塩化ビニリデン共重合体など)の分散液に製膜後浸漬させてから^{4,8,9)}、2軸延伸、熱固定処理を行って下引き層を形成させるが、より強固な接着力を得るために、さらに下引き層を塗布して2層以上の多層膜構造にすることももある(図4参照)。また、単に接着性物質のみの助けによらず、化学薬品や熱線、紫外線、放射線、電氣的放電などによる化学的、物理的な処理を行って、表面を改質する方法を併用することも考えられている^{10~12)}。

いずれにしてもこの接着現象は、単にぬれや表面エネルギー、凝集密度などのみでなく、カラーフィルムに仕上げたときの力学的性質のバランスをも加味した複合現象としてとらえなければならない。

バックング層は、帯電やすり傷の防止(帯電防止剤やマット剤を含むゼラチンあるいは合成高分子層)、カールの防止(ゼラチン層)など種々の目的のために設けられ、硬膜剤、界面活性剤なども含有する。

以上の補助層の厚みは、乾燥状態でいずれも1~2 μm 前後で、塗布精度はそれほど厳密さが要求されない。

4. カラーフィルムの多層膜構造の感光層

4.1 3種の写真乳剤層

カラーフィルムの3種の写真乳剤層は、いずれもゼラ

チン溶液中に微細なハロゲン化銀結晶粒子が分散した写真乳剤に、感光色素(青感性イエロー発色層には加えない)、カプラー(発色剤)、その他の添加剤(安定剤やカブリ防止剤、現像促進剤、硬膜剤、界面活性剤など)を加えたものの塗布層である。写真乳剤は、ゼラチン溶液中で硝酸銀溶液とハロゲン塩溶液を混合してハロゲン化銀粒子を析出させて結晶成長させ、不要な塩類を除去したのち化学増感して感度やコントラストを高めて調製する。写真乳剤中のハロゲン化銀粒子(図6)は、大きいものでも直径2~3 μm 程度で、化学増感によってその一部に銀や硫化銀、硫化金の小さな核が作られる。この核は、光の効果を集めてハロゲン化銀粒子の感光効率を高める働きがある。このようなハロゲン化銀粒子は青色光にしか感光しないので、赤感性シアン発色層と緑感性マゼンタ発色層には、それぞれの色光に感ずるように感光色素が加えられる。感光色素は、赤色光や緑色光を吸収して光の効果を隣接するハロゲン化銀粒子に伝える働きがある。

図6 カラーフィルムの乳剤粒子の電子顕微鏡写真

露光したカラーフィルムを現像すると、つぎのような反応でカラー現像剤(パラフェニレンジアミン誘導体)が感光したハロゲン化銀粒子を還元して銀粒子に変え、その際に生じるカラー現像剤酸化物(キノンジイミン)と写真乳剤層中のカプラーとがカップリングして色素を作り、写真乳剤層中にカラー写真画像を形成する。

形成される色素の色は、カプラー分子の化学構造によって変えられる。また、不要な銀粒子(銀画像)は、現像に続く処理(漂白、定着、水洗)で酸化され、溶解除去される。

最近のカラーフィルムは、3種の写真乳剤層のそれぞれをさらに感度の異なる2層構造や3層構造にして高感度層をできるだけ前面にもってきたり(図1, 7~10参照)、写真乳剤層中のハロゲン化銀粒子やカプラー分子に種々な細工を施すなどして、高感度化や画質、色再現の向上など高品質化をはかっている^{1,2)}。

今日のカラーフィルムの各写真乳剤層の厚みは乾燥状態で5~10 μm 前後(各写真乳剤層がさらに2層や3層に分けられている場合も合計で5~10 μm 前後)で、塗布精度にはある程度の厳密さが要求される。

4.2 補助層

感光色素で分光増感した写真乳剤層には、青色光に感ずるもとの性質が残っている。黄色フィルター層は、赤感性シアン発色層と緑感性マゼンタ発色層の前に設けて青色光があたらないようにカットする層(図2参照)で、黄色コロイド銀を含むゼラチンからなる。

保護層は、すり傷や帯電を防止するのが主目的の層でマット剤や帯電防止剤などを含むゼラチンからなる。最近のカラーフィルムには紫外線吸収剤も加えられ、なかには有害ガス(ホルマリンガスなど)吸収剤などを加えたものもある。

中間層は、異なる写真乳剤層の間での成分混合や、現像の際に生成するカラー現像剤酸化物(キノンジイミン)が他の写真乳剤層に拡散するのを防止するためのもので、ゼラチンの塗布層である。最近のカラーフィルムでは、無発色カプラー(カラー現像剤酸化物とカップリングして無色の物質を形成するカプラー)などを加えて他の写真乳剤層へのカラー現像剤酸化物の拡散を積極的に抑え、色再現の向上をはかっているものが多い。

ハレーション防止層は、ハレーション(フィルムに入射した光が裏面で反射して再び感光層に当り、その結果画像がぼける現象)を防ぐための光吸収層で、褐色コロイド銀を含むゼラチンからなる。この褐色コロイド銀と黄色フィルター層中の黄色コロイド銀は、現像に続く処理で画像銀と共に除去される。

いずれの補助層も、前述の成分以外に硬膜剤、界面活性剤を含み、さらに合成高分子を含むこともある。各補助層の乾燥状態の厚みは1 μm 前後で、塗布精度はそれほど厳密さを要しない。

最近のカラーフィルムの断面の電子顕微鏡写真の一例を図7に示し、高機能化した多層膜構造の例を図8~10に示す。

図7 カラーフィルムの断面の電子顕微鏡写真
(フジカラー HR ディスク)

図8 サクラカラー SR400 の層構成

5. カラーフィルムの感光層の塗布と乾燥

カラーフィルムの感光層は、写真乳剤や中間層などの塗布剤(いずれもゼラチン溶液)を加温溶解してフィルムベース上に均一でしかも一定の厚みに塗布し乾燥したものである。カラーフィルムの製造では、時には18層にも及ぶ多層膜を塗布する関係とその生産性の上から、塗布・乾燥速度はできるだけ速いことが要求される。

5.1 感光層の塗布

カラーフィルムが初めて世に出た当時(1935年)は、図11のように、ローラーに沿ってフィルムベースを移動させて塗布液に浸漬させてから引き上げ、冷風を吹き付けて塗布液を冷却ゲル化させて塗布するディップ方式(浸漬方式)で、1回に1層ずつの塗布が行われた。塗布量(塗布厚)は、フィルムベースに付着して持ち上げられる量、すなわち塗布液の粘度(η)と塗布速度(v)の積の平方根($\sqrt{\eta \times v}$)にほぼ比例するため、塗布速度を上げると塗布量が多くなりすぎることから、12m/min位が

図9 サクラカラーSR1600の層構成

*現像処理後、無色透明となる

図10 フジカラーHR1600の層構成

図11 ディップ方式の塗布装置

図12 ディップ方式の2重塗布装置

限度であった。この塗布方式では1回に1層しか塗布できないが、図12に示すように塗布器を2台配置する2重塗布方法によって、冷却ゲル化した塗布層の上にもう1層重ねて塗布することができる。このようなディップ方式の2重塗布装置は、1950年代まで広く実用された。1950年ごろから、ディップ方式で塗布速度を上げたときにフィルムベースに付着して持ち上げられる過剰の塗布液をかき落とすエアナイフが導入(エアナイフ方式)(図13)され、30m/minの塗布速度が可能となったが、1回に1層の塗布しかできないことには変りはなかった。もちろん、図12のような2重塗布方式により2層塗布することは可能である。

その後図14のように、複数のスリットから塗布液を押し出してフィルムベースに重ねて同時に塗布するイクストルーション方式(押し出し方式)が開発され、さらに複数のスリットから押し出した塗布液を斜面を流下させながら重ね合わせて層流を保ってフィルムベースに塗布

図13 エアナイフ方式の塗布装置

図14 イクストルージョン方式の塗布装置

図15 マルチスライド方式の塗布装置

図16 イクストルージョン・スライド方式の塗布装置

する、図15のようなマルチスライド方式が開発された¹³⁾。両者の混合方式もある(図16)。これらによって多層同時塗布が可能となったが、高速塗布を行おうとすると、空気の巻き込みなどによって塗布器とフィルムベースの間の液だまりが不安定になる。これは、図17のように減圧室を設けて差圧による安定化で解決された¹⁴⁾。押し出し速度(あるいは流下速度)よりもフィルムベースの移動速度が速いため、液だまりからフィルムベースに移る時に塗布液層は5~10倍に引き伸ばされ、塗布層の厚みはそれだけ薄くなる。このような塗布方式によって、数10~100m/minの塗布速度が可能となった。押し出す速度とフィルムベースの移動速度の調節で塗布量(塗布厚)が正確に変えられ、一度に6層ぐらいまでの多層同時塗布が可能である。現在このような塗布方式が広く使われており、今日のカラーフィルムの感光層は、厚みで2%以下の塗布精度が保たれているといわれる。

最も新しい塗布方式は、図18のように、複数のスリットから押し出した塗布液をフィルム状にフィルムベース上に流下させて塗布するカーテン塗布方式である¹⁵⁾。カーテン状に流下する塗布液の両端にはガイド棒があり、フィルムベース上までカーテン状塗布液の幅が収縮しないように工夫している。この塗布方式によると、45~600m/minという高速塗布が可能で、安定性も非常に良いと云われる。

図17 減圧室を設けたイクストルージョン方式の塗布装置

図18 カーテン塗布方式の塗布装置

これらの多層高速塗布を可能とした背景には、塗布装置の進歩だけでなく、界面活性剤などの塗布助剤の研究や、送液装置と管理技術の開発、乾燥装置の進歩などがあることは言うまでもない。

5.2 塗布した感光層の乾燥

塗布の終わったフィルムベースは、直ちに塗布面に除じんした冷風を吹きつけて冷却ゲル化して乾燥装置に送り込み、塗布層の表面温度をゼラチンゲルの融点(28~30℃)以下に保ちながら、除じんして適当に加温した乾燥空気を吹き付けて乾燥する。塗布層の表面温度は水の蒸発潜熱によって低下するので、乾燥空気の温度は、乾燥の進行状態に応じて30~45℃に上げることが可能である。

図19 フェスツーン方式の乾燥装置

図20 直線乾燥方式の乾燥装置(a)と乾燥空気の吹き付け方法(b)

カラーフィルムが世に出た当初は、図19に示すように、塗布、冷却ゲル化の終わったフィルムを乾燥棒にかけてループ状に吊り下げて乾燥室へ送り込んで乾燥するフェスツーン方式が用いられた。乾燥室は、乾燥棒の伝導装置と返し装置、乾燥空気の送風装置と循環装置などを含めて、2~3階建てで数10mの長さの巨大な設備となり、乾燥棒の部分に乾燥むらができる欠点があった。

その後、図20に示すように、間隔をおいて配置したローラー上に塗布、冷却ゲル化の終わったフィルムを直線的に走らせ、ノズルから塗布面に乾燥空気を吹きつけて乾燥する直線乾燥方式が一部で使用された。この方式は、乾燥空気を塗布面に衝突させて乾燥するために効率が良く、乾燥後のフィルムの平面性もよいが、塗布速度が上がるにつれて長大な乾燥室が必要となった。このため、図21に示すようなエアーループ方式が開発された¹⁶⁾。この方式は、基本的には直線乾燥方式と同じであるが、乾燥室のスペース効率を改善したものである。現在、このエアーループ方式あるいはこれと直線乾燥方式とを組み合わせた乾燥装置が、もっとも広く実用されている。これらの方式は、支持ローラーの数が非常に多いので、静電気やすり傷などが発生しないように十分に管理する必要がある。

図21 エアーループ方式の乾燥装置

図22 つる巻き方式の乾燥装置

最も新しい乾燥方式に、図22に示すつる巻き方式がある¹⁷⁾。塗布、冷却ゲル化の終わったフィルムは、筒型で全面に空気吹き出し口のついたダクトに塗布面を内側にしてつる巻き状に巻き付け、乾燥空気の風圧で浮上させて無接触で搬送しながら乾燥するものである。

乾燥装置の発達も、低湿度の空気を効率よく大量に供給できる脱湿装置(脱湿剤に塩化リチウムを使用)や、乾燥空気を無じん化するろ過装置、フィルムの搬送や乾燥条件などの自動制御装置などの進歩に支えられていると

ころが多い。

れる。

7. おわりに

写真のカラーフィルムは、高分子フィルムの高次加工品の中でも最も高度な加工技術が駆使され、最も付加価値が高められた製品と云えよう。写真を撮影するとカメラから押し出され、数分すると自動的に美しいカラー写真が仕上がるインスタントカラーフィルムは、カラー写真画像形成の方式が異なり多層膜構造の受像層（最終的にカラー写真画像が形成される層）を持つが、感光層が多層膜構造をしていて3種の写真乳剤層で赤、緑、青に分けて感じとる点では通常のカラーフィルムと同じである。感光層と受像層は機能の異なる10数層もの塗布層からなるが、この中には、それぞれ異なる働きをする約100種類もの素材が組み込まれており、写真撮影後あらかじめ設定された順序にしたがって、これらの素材が相互に連携を保ちながらつぎつぎと作動し、総合された1つの最終結果として、カラー写真をつくり出す仕掛けになっている¹⁸⁾。

インスタントカラーフィルムも含めてカラーフィルムは、今後もその感度、画質、色再現、安定性の向上といった高品質化を旨として限りのない改良が加えられ、その多層膜構造の感光層はより薄層化、高機能化が押し進められ、高度な塗布技術と素材面で巧みな精密化学技術の導入によって、ますますファイン化するものと思わ

文 献

- 1) 三位信夫, 写真工業, 4月号, 23 (1983)
- 2) 三位信夫, 写真工業, 1月号, 39 (1984)
- 3) *Phot. J.*, **98**, 188 (1958)
- 4) F. P. Alles et al., U.S.P. 2,627,088 (1953) (Du Pont)
- 5) A. Charriou et al., *Sci. et Ind. Phot.*, **8**, 99 (1937)
- 6) E. Fuchs, *Phot. Ind.*, **34**, 552, 554 (1937)
- 7) U.S.P. 2,126,305 (Eastman Kodak)
- 8) U.S.P. 2,698,235 (Du Pont)
- 9) U.S.P. 3,143,421 (Eastman Kodak)
- 10) U.S.P. 3,360,448 (Du Pont)
- 11) 特許公告 昭43-2603, 2604
- 12) 特許公告 昭45-5332 (Ferrania)
- 13) T. A. Russell et al., U.S.P. 2,761,417, 2,761,418, 2,761,791 (1956) (Eastman Kodak)
- 14) F. D. Miller et al., U.S.P. 3,206,323 (1965)
- 15) D. J. Hughes, U.S.P. 3,508,947 (1970) (Eastman Kodak)
- 16) 特許公告 昭44-15236 (富士フィルム)
- 17) 黒木基晴ら, 特許公告 昭43-20438
- 18) 笹井 明, 写真の化学, 写真工業社, 1982, p. 297

(昭和60年4月1日受理)

繊維学会 会員募集について

当学会では、正会員、学生会員、また維持、賛助会員に新しく加入される個人、法人の皆様の少しでも多くなることを強く希望致しております。

会員の皆様の近くにおられる方々に、繊維学会に入会するようご勧誘いただければ幸甚です。

入会申込用紙、定款等は、当学会事務局に用意しておりますのでご請求下さい。なお繊維学会が開催する行事の受付で、新入会員の入会受付も致しますのでご利用下さい。入会手続きをしていただきました方々の同参加費は会員料金となります。