

研究

メチレンブルー増感重クロム酸ゼラチンの透過率向上

黒川 和雅*・難波 晋治**・藤田 達也**・水野 透*・久保田敏弘***

* 日本電装(株)システム開発1部, ** システム開発2部 〒448 刈谷市昭和町 1-1

*** 京都工芸繊維大学工学部電子情報工学科 〒606 京都市左京区松ヶ崎御所街道町

(1993年7月22日受付, 1993年9月16日受理)

Increasing of the Transmittance of Methylene Blue Sensitized Dichromated Gelatin

Kazumasa KUROKAWA,* Shinji NAMBA,** Tatuya FUJITA,**
Toru MIZUNO* and Toshihiro KUBOTA**** System Development Engineering Department 1, ** System Development Engineering
Department 2, Nippondenso Co., Ltd., 1-1, Showa-cho, Kariya 448*** Department of Electronics and Information Science, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606

(Received July 22, 1993; Accepted September 16, 1993)

The methylene blue (MB) has two states in methylene blue sensitized dichromated gelatin (MBDCG), one is the monomer state and the other is dimer state. It is shown that the monomer state mainly contributes to the sensitivity and the factors for improving the transmittance of the MBDCG without sacrificing the sensitivity are discussed. By reducing the concentration of the MB and optimizing the moisture of the MBDCG with monomer state, the transmittance of 80%, 90% and 65% is obtained for the light of 647 nm, 515 nm and 477 nm, respectively. The recording of high efficient full color holograms with the improved MBDCG using one beam Lippmann method (Denisyuk configuration) is presented.

1. はじめに

リップマンホログラムの作製光学系には、Fig. 1 に示すように2光束露光光学系と1光束露光光学系がある。2光束露光光学系は、レーザー光を二つに分け一方を参照光としてホログラム感光材料へ、もう一方で被写体を照明する。1光束露光光学系は、感光材料の直後に被写体を置き、対物レンズで広げたレーザー光を参照光として感光材料へ入射する。さらに、感光材料を透過した光を被写体の照明光として利用する¹⁾。この1光束露光法は、リップマンホログラム独特のもので、原理的には使用する光学部品が少なくレーザー光を有効に利用できる²⁾ので、露光中の振動の影響が少なくすむ。さらに被写体を感光材料に密着させて置くことができるのでボケの少ない鮮明な再生像を得られるという特徴を持つ³⁾。しかし、この方法では被写体の照明光に感光材料を透過

した光を使うために、参照光と物体光の強度比 (R/O) が感光材料の透過率に依存しており、 R/O を自由に選ぶことができない。

ホログラム感光材料としては、銀塩、フォトポリマー、重クロム酸ゼラチン等がある。しかし、現在のところ可視光全域に感度を持つものは市販されていない。そのため、リップマンカラーホログラムは、2種類の感光材料、すなわち2枚の銀塩乳剤³⁾あるいは、銀塩乳剤に重クロム酸ゼラチンを組み合わせる方法⁴⁾によって作製されている。この方法では、各々の感光材料によって現像処理による厚み変化が異なるため、色ズレが生じやすいという問題がある。この問題を解決するためには、1枚の感光材料に各々の成分のホログラムを記録することが望ましい。これを実現するために、感度を可視光全域に拡げる試みがなされている。そのホログラム感光材料には、フォトポリマーとメチレンブルー (MB) で増感された重

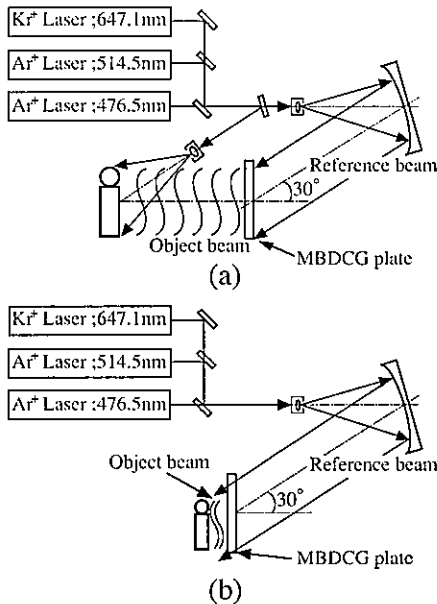


Fig. 1 Geometry for recording a Lippmann color hologram grating. (a) Two beam Lippmann method, (b) One beam Lippmann method.

クロム酸ゼラチン (MBDCG) がある。フォトポリマーは、透過率が約 50% であり 1 光束露光法が可能であると考えられるが、2 光束露光法を用いたときの赤、緑、青の 3 色のホログラムの平均回折効率が約 40% と低い⁶⁾。このため、1 光束露光法でも高回折効率は望めない。一方、MBDCG は低ノイズで高回折効率のホログラムが得られる感光材料として注目されているが^{4,6,7)}、赤色光に対する透過率が悪いために 1 光束露光法で高回折効率の赤色感光ホログラムが作製できない。

我々は、MBDCG 内水分量と MB 濃度に最適な関係があることを見出し、それによって 647 nm の赤色光に対する透過率を約 80% にまで向上することができたので報告する。この MBDCG を用いて 1 光束露光法で、赤、緑、青ともに 80% 以上の高回折効率を持つリップマンカラーホログラムの作製が可能となった。

2. 1 光束露光法と感光材料の透過率

2.1 1 光束露光法

リップマンホログラムを作製するときには R/O が重要である。 R/O を大きくすると光の干渉性が悪くなり、小さくするとノイズになる。1 光束露光法の場合、透過光を被写体の照明光とするために R/O は、感光材料の透過率と被写体の反射率に依存しており、 R/O と感光材料の透過率 T (%) には、次のような関係がある。

$$R/O = 10^4 / (TX) \quad (1)$$

ここで、 X は被写体の反射率 (%) である。

Kr イオンレーザーの 647.1 nm の光に対する MBDCG の透過率が約 7% であるので、 X が 50% の時に R/O が 29 となりホログラムが記録されなかった。そこで、 R/O を調整することができる 2 光束露光法を利用して、 R/O と回折効率の関係を調べた。

回折効率は、ホログラム再生像の明るさを示すもので、再生照明光強度に対する再生光強度の比で定義される。

2.2 感光材料の透過率と回折効率

2.2.1 ホログラム格子の作製

Table 1 A に MBDCG の作製方法を示す。まず、4 wt.% のゼラチン (新田ゼラチン (株) 製の石灰処理牛骨ゼラチン P 2406) 水溶液を恒温水槽内で十分に攪拌し溶解させた後に、不溶解分をろ過により取り除く。これをガラス基板に乾燥後の膜厚が 30 μm になるように塗

Table 1 Procedure for making the MBDCG hologram.

A. Preparation of the MBDCG plate

- (1) Coat the 4 weight % aqueous solution of gelatin on the glass plate
- (2) Dry at 20°C
- (3) Soak the dried plate in Kodak Rapid Fixer with hardener for 10 min
- (4) Dry at 20°C
- (5) Soak the dried plate in the sensitized solution $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7: 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}, \text{MB}: 5.1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}]$ in the alkaline state for 10 min
- (6) Dry in ammonia gas

B. Exposure

- (1) Store the plate in a thermohygrostat for 120 min for controlling the moisture of the layer
- (2) Contact the MBDCG layer with a clean glass plate
- (3) Expose the plate

C. Development

- (1) Wash in water until the plates become clear
- (2) Soak in Kodak Rapid Fixer with hardener for 5 min
- (3) Soak in warm water for 2 min
- (4) Dehydrate in 70% isopropyl alcohol for 2 min
- (5) Dehydrate in 90% isopropyl alcohol for 1 min
- (6) Dehydrate in 100% isopropyl alcohol for 3 min
- (7) Dry at 120°C

布する。このゼラチン層を Kodak Rapid Fixer 水溶液で硬膜し、乾燥後、感光液に 10 分間浸す。感光液をアルカリ性域にするのは、重クロム酸アンモニウムと MB の溶解度積が酸性域に比べて非常に大きいからである。MBDCG の乾燥は、乾燥終了までゼラチン内水分をアルカリ性に保つためにアンモニア雰囲気中で行う。この MBDCG を恒温恒湿槽に放置して水分量⁹⁾を 35 wt.% に調節する。水分量の測定は、チノン製近赤外吸収方式デジタル水分計 IR-AM 100 によって行った。MBDCG 内水分量を一定にするためにカバーガラスで密封した。その時に、MBDCG 層とカバーガラスの間にはインデックスマッチング液としてシリコンオイルを入れた。

回折効率を測定するためのリップマンホログラム格子は、Fig. 1 (a) に示す光学系によって記録した。ただし、被写体の代わりに凹面鏡を置き、参照光、物体光とともに平行光とした。その入射角度は、ホログラムの垂直方向に対してそれぞれ 30°、0° である。レーザー光には、Kr イオンレーザーの 647.1 nm を用い、その強度は 2.0 W である。また露光量は、600 mJ/cm² の一定値とした。

現像処理は、Table 1 C に示す工程で行った。まず、MBDCG 層に付着しているシリコンオイルをエタノールで洗い落としした後に水洗する。次に Kodak Rapid Fixer 水溶液中に浸し硬膜を行う。この後、イソプロピルアルコールで脱水する。乾燥は、120°C の恒温槽で行い、時間を調節することによって再生波長を記録のそれに一致させた⁹⁾。MBDCG は、化学的な脱水によってゼラチンに屈折率の差をつけるため、現像後のゼラチンが少しでも水分を吸うと回折効率が低下してしまう。そのため、ホログラムにカバーガラスを接着して耐湿処理をした。この接着剤には、紫外線硬化型 (ノーランド社製 NOA-61) を利用した、この接着剤の硬化は、400W の高圧水銀ランプ下に 5 分間放置して行った。

回折効率の測定装置を Fig. 2 に示す。構成は、光源部、サンプルボックス、分光器、受光部および制御部からなる。光源部の 150 W のハロゲンランプ光を光ファイバーでサンプルボックスに導き、この光を光ファイバー射出口のレンズにより平行光として再生照明光とする。ホログラムから再生された光は、光ファイバーによって分光器に導かれ、その強度が測定される。分光器は、大塚電子製スペクトロマルチチャンネルホトディテクター MCPD-1000 を使用した。再生照明光の角度はホログラム作製時の参照光と同じとなるように、また物

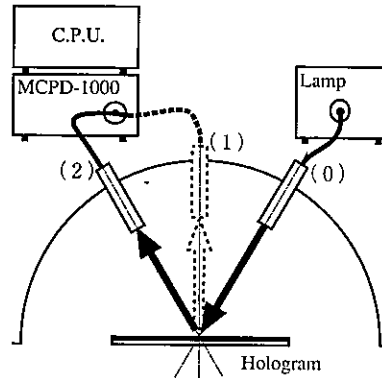


Fig. 2 Apparatus used for measuring the diffraction efficiency of the hologram grating.

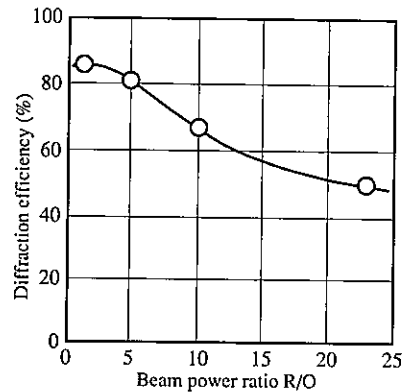


Fig. 3 Dependence of diffraction efficiency on the beam ratio.

体光と同じ角度で再生光を受光できるように、光ファイバーの出入射口の向きが可変できるようになっている。例えば、Fig. 1 (a) の光学系を用いて作製したホログラムの再生光は、ホログラムの垂直方向に対して 0° になる。このため、回折効率の測定は Fig. 2 の (0) と (1) の配置で行った。発光部レンズと受光部レンズを正対させ、発光部から出た光を直接受光部に入射させたときの強度を 100、また受光部側のシャッターを閉じ光を遮断したときの強度をゼロと規格化して回折効率の値を校正した。

2.2.2 参照光と物体光の強度比と回折効率

2 光束露光法で R/O を 1~25 まで変化させ、その時の回折効率を測定した結果を Fig. 3 に示す。これから、80% 以上の高回折効率を得るためには、 R/O を 5 以下にしなければならないことがわかった。

すなわち、被写体の反射率 X が 50% の場合、式 (1) から MBDCG の透過率が 40% 以上必要となることがわかる。

3. MBDCG の高透過率化

3.1 MBDCG 内水分量と MB 濃度

ここで、MBDCG の 647 nm の透過率を 40% に向上させるためには、MBDCG の膜厚を薄くするか、MB 濃度を低減する必要がある。MBDCG の透過率と MB 濃度、膜厚には、Lambert-Beer の法則⁹⁾

$$\log(I_0/I) = \varepsilon cl \quad (2)$$

ここで、 I_0 : 入射光の強度

I : 膜厚 l を通過した後の光の強度

ε : モル吸光係数

c : MB 濃度

l : 膜厚

が成り立つ。今、膜厚が 30 μm の時に 647 nm の透過率が 7% である MBDCG の透過率を 40% まで向上させるためには、膜厚を約 10 μm にする必要がある。しかし、これだけ膜厚を薄くすると高回折効率のフルカラーホログラムを作製することができなかった。そこで、MB 濃度を低減することを考える。この場合、(2) 式から MB 濃度を 1/3 倍にする必要があるが、単に濃度を低くするだけでは赤色光に対して十分な感度を得られない。しかし、水溶液中での MB による重クロム酸塩の増感は、MB 濃度に依存しないことが知られている¹⁰⁻¹²⁾。このことから MBDCG 内 MB 濃度を低くしても十分な感度を得られる可能性がある。

水溶液中の MB は、モノマーとダイマー状態が共存することが知られている¹³⁾。モノマー状態とは、MB 分子が一つで存在している状態であり、ダイマー状態とは、二つの分子が会合している状態である。MBDCG 内の重クロム酸塩および MB は、ゼラチン内に溶解し

ているので、水溶液中の状態と類似すると考えられる。MBDCG の吸収スペクトルを Fig. 4 に示す。(a)は、Table 1 A で作製されたものである。612 nm のピークがダイマー状態、668 nm のピークがモノマー状態を示している^{12,13)}。

MBDCG の赤感度は、MBDCG 内水分量を増加することにより向上できることがわかっている^{6,7)}。したがって、水分量を増加すれば MB 濃度を減らしても感度が低下しないことが期待できる。しかし、この場合 MBDCG が青色から紫色に変色した。この MBDCG の吸収スペクトルが同図(b)で、吸収ピークが二つから一つになっていることが明らかになった。これは、水分量の増加により MBDCG のゼラチンによる束縛が弱くなるにともない重クロム酸塩および MB が高濃度状態で存在するようになり、その結果 MB が全てダイマー状態に変化するためであると考えられる^{12,13)}。このダイマー状態のみの場合は、感度がなく赤色光によるホログラムの作製ができない。それは、MB のモノマー状態に比べダイマー状態の方が安定しているために、重クロム酸塩を還元する能力が弱いためである。このことから、MB の増感作用がモノマー状態にあり、ダイマー状態にないと考えられることができる。

MBDCG 内水分量とモノマー状態の MB 濃度について検討したところ、モノマー状態の MB 濃度は水分量の増加にともない減少し、ある一定以上になると全てダイマー状態に変化してしまうことがわかった^{12,13)}。このことは、モノマー状態の MB 濃度と水分量に最適な条件があることを意味している。そこで、赤色光によりリップマンホログラム格子を作製して 80% 以上の回折効率を得られる MB 濃度と水分量の関係について調べた。

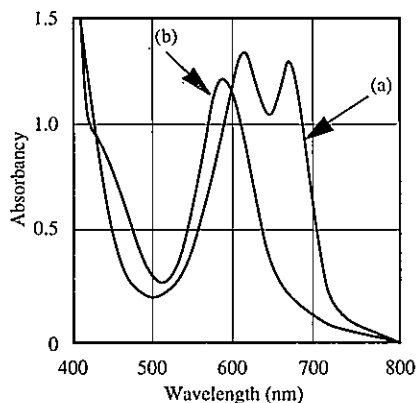


Fig. 4 Spectral absorbancy of the MBDCG. (a) Before controlling moisture, (b) Over-controlled moisture.

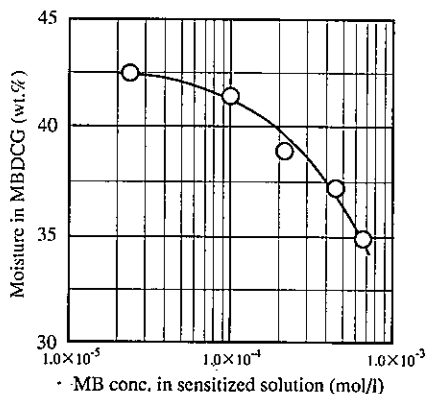


Fig. 5 Relation of MB conc. in sensitized solution and moisture in MBDCG for obtaining the diffraction efficiency over 80%.

横軸に MBDCG 内 MB 濃度を決定する感光液中の MB 濃度を、そして縦軸に MBDCG 内水分量をプロットした結果を Fig. 5 に示す。MB 濃度を 2.5×10^{-5} mol/l にまで減少させ、水分量を 42.5 wt. % に調整することにより高回折効率の赤色感光ホログラムが得られることがわかる。この MBDCG の吸収スペクトルを Fig. 6 に示す。赤色光 (647 nm) に対する透過率が 80% に、そして、緑、青色光に対する透過率も 90% (515 nm), 65% (477 nm) に向上していることが認められる。なお、これ以下の MB 濃度では高回折効率のホログラムを作製することができなかった。

3.2 リップマンカラーホログラムの作製

以上の結果を考慮して、この高透過率 MBDCG を用いて Fig. 1 (b) の 1 光束露光光学系で被写体の代わりに平面ミラーを置いてリップマンカラーホログラム格子の作製を行った。回折効率の測定は、ホログラムの再生光

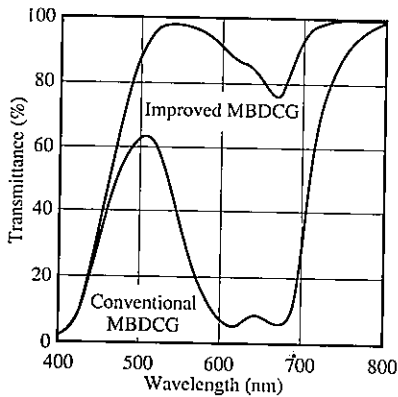


Fig. 6 Spectral transmittance of the improved MBDCG.

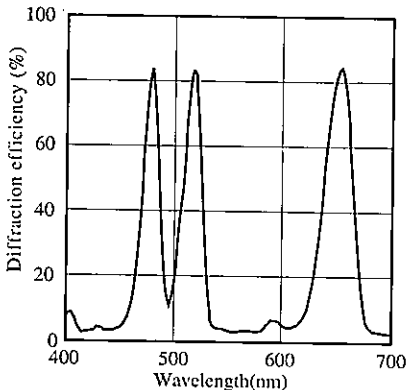


Fig. 7 Typical example of the wavelength selectivity of the Lippmann color hologram grating produced in this experiment.

がホログラムの垂直方向に対して 30° となるので、Fig. 2 の (0) と (2) の配置で行った。この格子の波長選択性を Fig. 7 に示す。カラーホログラムの場合、赤単色のホログラムに比べて青および緑露光を追加するのでその分だけ露光による MBDCG の硬膜が過度に行われる。そのため現像前の硬膜を行わなかった。さらに現像温度は、赤、緑、青ともに 80% 以上の回折効率を得るために 30°C とした。これ以下の温度では同じ露光量でも十分な回折効率を得られなかった。また、これ以上の温度ではホログラムが白濁しやすくなった。なお、露光量は赤の 647.1 nm で 300 mJ/cm^2 、緑の 514.5 nm で 75 mJ/cm^2 、青の 476.5 nm で 20 mJ/cm^2 であった。

3次元物体のリップマンカラーホログラムを同じ条件で作製したところ明るい再生像が得られた。

4. おわりに

MBDCG 内水分量と MB 濃度に着目した結果、水分量の過剰増加により MB がダイマー状態のみで存在するようになった。このダイマー状態の MB は、重クロム酸ゼラチンを増感する作用がないことがわかった。そして、モノマー状態の MB がダイマー状態に変わらないで、赤色光記録で 80% 以上の回折効率を得られるように水分量の最適化を行った結果、MBDCG 内 MB 濃度を大幅に減少させることができた。それにともない MBDCG の赤色光 (647 nm) に対する透過率を約 80% にまで向上させることができた。以上の結果をもとに、1枚の高透過率 MBDCG を用いて 1 光束露光法で、赤、緑、青ともに 80% 以上の高回折効率を持つリップマンカラーホログラムが作製できた。

被写体をホログラム感光材料に密着させて置くことができる 1 光束露光法は、ボケの少ない鮮明な像が得られることからホログラフィック・ディスプレイおよび光学素子の作製において重要である。さらに、被写体の代わりにマスターホログラムを置くことでホログラムの複製も可能となる。これらから、1 光束露光法を用いることができ、高い品質のカラーホログラムが得られる高透過率のメチレンブルーで増感された重クロム酸ゼラチンは、有望な記録材料であるといえる。

最後に、感光材料の特性および評価において有意義なご討論、ご指導をいただいた東海大学の中村賢市郎、佐々木政子両教授に感謝いたします。

文 献

- 1) Y. N. Denisyuk: "Photographic reconstruction of the optical properties of an object in its own scat-

- tered radiation field," *Sov. Phys. Doklady*, 7 (1962) 543-545.
- 2) 久保田敏弘: "リップマンホログラム再生像の鮮明化の試み", *光学*, 16 (1987) 204-209.
 - 3) P. Hariharan: "Improved techniques for multicolour reflection holograms," *J. Opt. (Paris)*, 11 (1980) 53-55.
 - 4) 久保田敏弘: "重クロム酸ゼラチンの色素増感とそのカラーホログラフィーへの応用", *光学*, 8 (1979) 203-210.
 - 5) A. M. Weber, W. K. Smothers, T. J. Trout and D. J. Mickish: "Hologram recording in Du Pont's new photopolymer materials," *Proc. SPIE*, 1212 (1990) 30-39.
 - 6) T. Mizuno, T. Goto, M. Goto, K. Matsui and T. Kubota: "Methylene blue sensitized dichromated gelatin holograms: influence of the moisture on their exposure and diffraction efficiency," *Appl. Opt.*, 29 (1990) 4757-4760.
 - 7) 黒川和雅, 難波晋治, 藤田達也, 水野 透, 久保田敏弘: "メチレンブルー増感重クロム酸ゼラチンを用いたフルカラーホログラムの作製", *光学*, 22 (1993) 428-433.
 - 8) D. Meyerhofer: "Phase holograms in dichromated gelatin," *RCA Rev.*, 33 (1972) 110-130.
 - 9) たとえば, 日本化学会編: 新実験化学講座 基礎技術3 光 (II) (丸善, 1976) pp. 342-345.
 - 10) 佐々木政子, 菊池真一, 本多健一: "ニクロム酸アンモニウム水溶液の分光増感還元反応機構", *日本化学会誌*, No. 6 (1976) 886-894.
 - 11) 佐々木政子, 酒井二郎, 菊池真一, 本多健一: "ニクロム酸アンモニウム水溶液の分光増感還元反応の pH 依存性と量子収率", *日本化学会誌*, No. 6 (1976) 895-900.
 - 12) M. Sasaki, K. Honda and S. Kikuchi: "Studies on photosensitive dichromated materials," *Rep. Ind. Sci. Univ. Tokyo*, 27 (1978) 1-58.
 - 13) E. Rabinowitch and L. F. Epstein: "Polymerization of dyestuffs in solution. Thionine and methylene blue," *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 69-78.