

# 高感度・高彩度カラーリバーサルフィルム 「PROVIA 400X」の開発

植田 文教\*, 後藤 正敏\*\*, 桑島 茂\*\*, 原口 暢之\*\*,  
森村 公保\*\*\*, 豊田 雅義\*\*\*\*, 福沢 裕\*\*, 池田 秀夫\*\*\*\*\*

## High Speed Color Reversal Film “Fujichrome PROVIA 400X” with High Color Saturation and Improved Image Structure

Fumitaka UEDA\*, Masatoshi GOTO\*\*, Shigeru KUWASHIMA\*\*,  
Nobuyuki HARAGUCHI\*\*, Kimiyasu MORIMURA\*\*\*, Masayoshi TOYODA\*\*\*\*\*,  
Hiroshi FUKUZAWA\*\*, and Hideo IKEDA\*\*\*\*\*

### Abstract

Fujichrome PROVIA 400X, which was released in last February by FUJIFILM Corporation, is the highest among ISO 400 color reversal films in image-structural qualities and color saturation as well as long-term image stability. These new features have been realized by the following state-of-the-art innovative technologies ; Epitaxial Sigma Crystal technology, Pure, Stable & High-performance dye-forming Coupler technology, and Multi-Color-Correction Layers technology.

### 1. はじめに

ネイチャー用途の高彩度のリバーサルフィルムは、風景や花の写真を撮る写真愛好家に支えられて、デジタルカメラが普及し始めた2000年以降でも根強い人気がある。一方、ISO400以上の高感度域のフィルムは手ぶれなどの失敗が少なく、比較的暗い雰囲気の中でも撮影できるため、アマチュアでも扱い易い利点があるが、これまで高彩度なフィルムはISO100以下の感度のものしかなく、感度と画質・彩度の両立が望まれていた。

これらの声に応えるため、富士フィルムは新高感度カラーリバーサルフィルム フジクローム PROVIA 400X



Photo 1 Fujichrome PROVIA 400X.

を発表した。本稿では、PROVIA 400Xの特長と新フィルムの開発を可能にした技術内容について報告する。

本誌投稿論文 (受理2007年1月11日)

\*富士フィルム(株) R&D統括本部 ライフサイエンス研究所  
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-11-46

\*\*Life Science Research Laboratories, Research & Development  
Management Headquarters, FUJIFILM Corporation  
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

\*\*富士フィルム(株) R&D統括本部 イメージング材料研究所  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\*Imaging Materials Research Laboratories, Research &  
Development Management Headquarters, FUJIFILM Corporation  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\*\*富士フィルム(株) R&D統括本部 先端コア技術研究所  
〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

\*\*\*Frontier Core-Technology Laboratories, Research &  
Development Management Headquarters, FUJIFILM Corporation  
Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun Kanagawa

258-8577, Japan

\*\*\*\*富士フィルム(株) R&D統括本部  
フラットパネルディスプレイ材料研究所  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\*\*\*Flat Panel Display Materials Research Laboratories  
Research & Development Management Headquarters  
FUJIFILM Corporation

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\*\*\*\*富士フィルム(株) R&D統括本部  
エレクトロニクス材料研究部  
〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000

\*\*\*\*\*Electronic Materials Research Laboratories  
Research & Development Management Headquarters  
FUJIFILM Corporation  
Kawashiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan

## 2. 高感度リバーサルフィルム開発の意義

ネイチャー用途の高彩度のリバーサルフィルムは、風景や花の写真を撮る写真愛好家に支えられて、デジタルカメラが普及し始めた2000年以降でも根強い人気がある。これは、カラーリバーサルフィルムの持つハイライトからシャドウ域まで精密に制御された階調から得られる、広いダイナミックレンジの調子再現性、インターレイヤー効果による彩度強調と、ピュアな色材発色による鮮やかな色再現性、高い像構造画質に支えられる高品位な画像がユーザーに受け入れられていることを示している。

また、写真を作品として残すことを考えているユーザーにとって、カラーリバーサルフィルムは、デジタルカメラのデータがバーチャルな数値データであるのに対して、実体としてのオリジナル画像が存在すること、画像がすぐ見ることのできる状態のまま長期保存できること（デジタルデータは保存するメディアが急速に陳腐化して使えなくなる可能性がある）から、より安心して使えるシステムとして信頼が高い。

一方、ISO400以上の高感度域のフィルムは、Fig. 1に示すように感度が高い方が手ぶれや被写体ぶれによる失敗が少なく、また、比較的暗い雰囲気の中でも撮影できるため、撮影領域が広がるメリットがある。

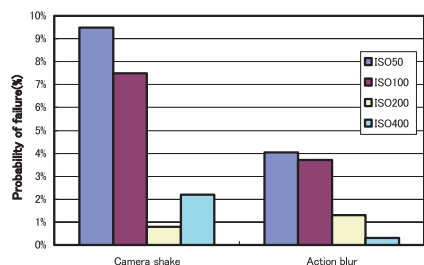


Fig. 1 Failure probabilities due to camera shake and action blur.

しかし、カラーリバーサルフィルムでは低感度のフィルムが主流となっている。これは、高感度リバーサルフィルムは相対的に彩度が低いものしか存在しないこと、感度が高くなると粒状性が悪化し画質が下がることが原因であり、感度と画質・彩度の両立が望まれていた。

以上のニーズに応えるべく、富士フィルムはISO 400の感度で、ISO100並みの彩度と粒状度を併せ持つカラーリバーサルフィルム Fujichrome PROVIA 400Xを開発した。

## 3. PROVIA 400Xの特長

PROVIA 400X (RXP) は、前タイプのRHPⅢより乳剤の感度/粒状比を改良し、さらに、Velvia100などの高彩度技術を取り入れることにより高感度と高彩度を両立させた。

### 3.1 感度・像構造画質

新規開発のエピタキシャルシグマクリスタル技術により、乳剤粒子を極限まで微粒子化して感材の像構造

画質が大きく進歩した。Fig. 2に示すように、PROVIA 400XのRMS粒状度はISO400カラーリバーサルで最高の11を達成した。これは、ISO100のフィルムの画質に迫るレベルである。

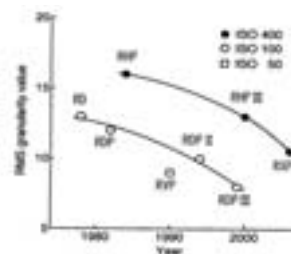


Fig. 2 Improvement in RMS granularity value of Fujichrome films.

### 3.2 色再現性

Velvia100, 100F, ASTIA100Fで導入した、新カプラーへの置き換えと多重色補正層技術によって高彩度を実現し、ISO 200以上の高感度感材の中で最も鮮やかなフィルムとなった。

PROVIA 400Xと現行感材の色度図の比較をFig. 3に示す。

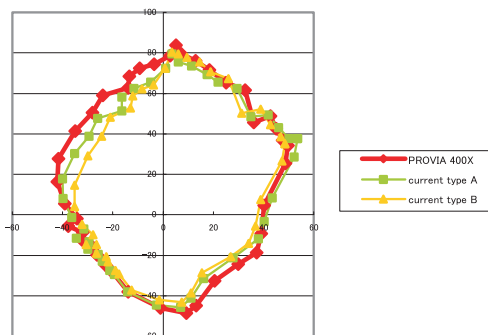


Fig. 3 Comparison of the color reproduction performances between PROVIA 400X and some currently used color reversal films.

また、当社独自の多重色補正層技術により、インターレイヤー効果をハイライト領域に重点的にかけることによって肌色のマゼンタおよびイエロー濃度を増加させ、シアン濃度を低減させて滑らかで美しい肌色再現を実現した。PROVIA 400Xは、風景撮影に適した高彩度を実現すると同時に、ポートレートにも適した肌色再現性も併せ持つユニークな特性を有している。

### 3.3 画像堅牢性

新カプラーの導入によって、暗保存性が大幅に改良された。日本の平均的な気候である25℃70%RH保存で、約100年間は十分鑑賞可能な状態を保つと予想され（高温強制テストからのアレニウス予測 Fig. 4）、低湿（40%）保存ではさらに長期保存が可能である。

また、光堅牢性も、相対的に劣っていたマゼンタ色素の堅牢性が新マゼンタカプラーの採用によって約2倍に改良され、これまで以上の耐光性を実現した。

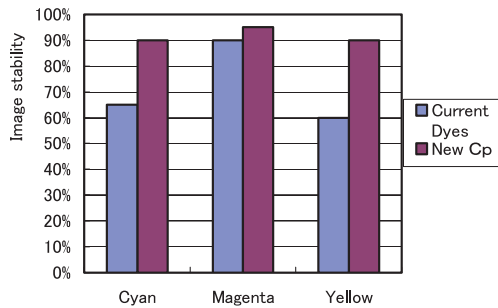


Fig. 4 Dye image stability achieved with use of new couplers.

#### 4. 高感度・高彩度を実現した技術

PROVIA 400X に搭載した技術は以下の通りである。

- (1) エピタキシャルシグマクリスタル (ESC) 技術
- (2) 残色低減化技術
- (3) 高彩度・高堅牢カプラー (PSHC 技術)
- (4) 多重色補正層技術 (MCCL 技術)

##### 4.1 エピタキシャルシグマクリスタル技術

PROVIA 400X では、以下の技術で乳剤粒子を極限まで微粒子化することにより、ISO400 にして ISO100 のリバーサルフィルムに迫る粒状性を実現した。

###### 4.1.1 粒子の構造

高い像構造画質を実現するためには、粒子の大サイズ化を伴わない高感度化技術が必要であり、そのためには粒子一個一個の光吸収効率を上げることが有効である。ハロゲン化銀粒子の光吸収効率向上には、粒子の高アスペクト比化による粒子表面積の増加とそれに伴う増感色素吸着量の増大が有効であることが知られている。

従来の乳剤はアスペクト比4程度の粒子であったが、新開発の粒子はアスペクト比を約18程度まで増大させた基盤を使用し、そのコーナー部分にエピタキシャル接合粒子を成長させた (Photo 2)。

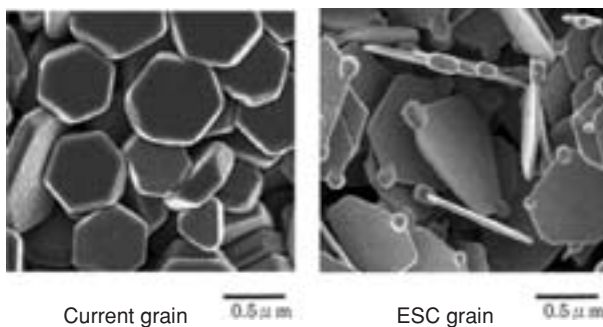


Photo 2 Comparison of grain structure between the current grain and Epitaxial Sigma Crystal (ESC) grain.

粒子基盤のアスペクト比の増大は、粒子成長中の厚み方向への成長因子 (ヨード局在相) を取り除くことにより実現した。

従来知られているエピタキシャル接合粒子は、AgCl を多く含有するものであったが、粒子の安定性 (製造

過程での変動、感材保存中の変質、処理液組成依存性など) の問題を克服するために AgCl を含まない組成とした。これは、基盤とエピタキシャル接合粒子の Cl 含有率が大きく異なると、熱力学的に不安定となることを考慮したためである。

ただし、AgCl を使用しない場合、エピタキシャルの粒子コーナーへの生成は非常に困難になる。われわれは、サイトダイレクター (増感色素) の被覆率と吸着性を高い精度で制御し、エピタキシャル接合粒子を安定に生成させることに成功した。

###### 4.1.2 高感化のメカニズム

高感化は、高アスペクト比化による光吸収効率アップにより実現している。ただし、高アスペクト比化を達成するためにヨード局在相を取り除いているため、粒子に転位がなくなり潜像形成効率が損なわれる。これは、転位が一時電子トラップとして働いて光電子と色素正孔の再結合を防止していたためである。また、転位が粒子表面につき当たった部分に好ましい感光核形成サイトを提供する作用もある。新規開発の粒子は、この転位の機能をエピタキシャル粒子を導入することによって転位の機能を代替することに成功した。

エピタキシャル粒子を基盤に導入することにより、感光核が増感色素の存在しないサイトに形成され、効率的に光電子を取り込むと共に、色素正孔による再結合を防止して潜像形成効率を上げる働きをしていると考えている (Fig. 5)。

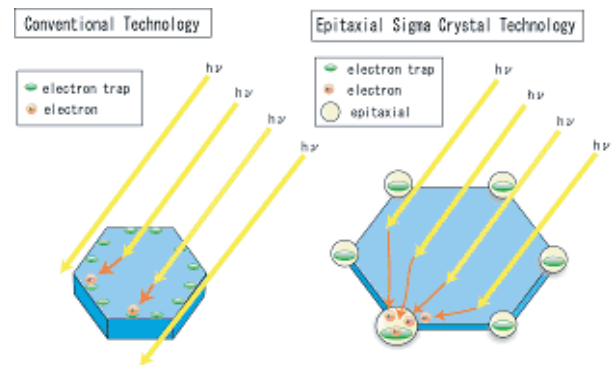


Fig. 5 Model for the improvement in latent image formation efficiency.

実際に、エピタキシャル平板の現像途中の粒子写真 (Photo 3) を見ると、現像銀がエピタキシャル接合部分から選択的に出ている様子が観察された。

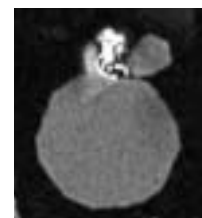


Photo 3

## 4.2 残色低減技術

エピタキシャルシグマ粒子をはじめとする高アスペクト比平板乳剤を導入すると、増感色素量が増加し、残色が悪化する。リバーサルフィルムは、残色がそのままオリジナル画像の色かぶりとなって現れるため、残色を低減させる技術の開発が必須となった。

残色の解析を行なったところ、増感色素がカプラーを溶かして分散した油滴に取り込まれ、現像後も残っていることがわかったため、油相表面を覆って色素が取り込まれにくくなる化合物を新規開発し導入した。

これにより、約25%の残色低減を達成し、残色を問題のないレベルにすることができた。

## 4.3 高彩度・高堅牢カプラーの導入

PROVIA 400Xで搭載したイエロー、マゼンタ、シアンカプラーは、副吸収の少ない吸収スペクトルを有する。これらの新カプラーを用いることにより、色再現域が広がり原色の彩度が向上した (Fig. 6)。

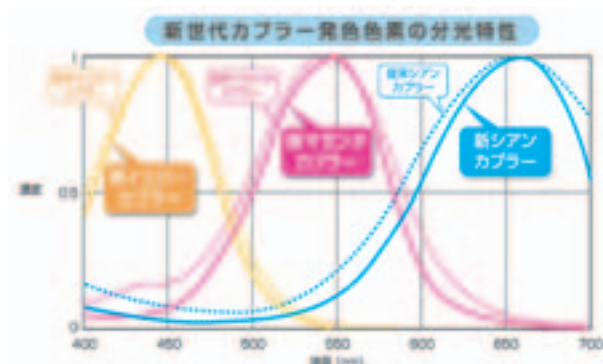


Fig. 6 Spectral Characteristics of the dyes chromogenically derived from the new couplers.

新カプラーの発色色素は構造的に変形を受けづらく、そのために副吸収の少ない色相を呈するものと考えている。

また、新カプラーの発色色素はきわめて暗保存堅牢性に優れている。従来のカラーリバーサル画像は、特にイエローとシアンの暗保存性が劣っていたが、新カプラーの採用で暗保存性が大幅に改良された。

## 4.4 多重色補正層技術

PROVIA 400Xでは、直接、画像形成に寄与せずインターレイヤー効果を強調するための第4 (緑感性)、第5 (青感性)、第6 (赤感性) 感色性層を導入した (Fig. 7)。

各色補正層は、その層自体は発色せず、現像時に他の感色性画像形成ターゲット層に対し現像抑制 (インターレイヤー効果) を与えることによって、濃度増加を引き起こし彩度を高める。これらのインターレイヤー効果強調層が与える抑制 (濃度増加) を、画像形成層のハイライト領域に特化して作用するように設計することで、高彩度と良好な肌色再現性を実現した。

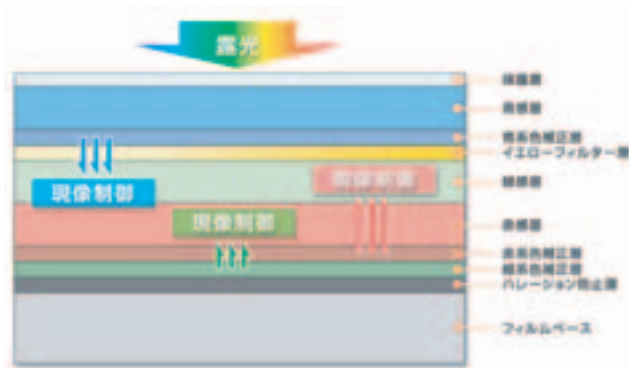


Fig. 7 Multi-Color-Correction Layers technology.

## 5. おわりに

本報告のPROVIA 400Xは、画期的な新規技術を搭載し、富士フィルムの写真技術の粋を結集した究極の撮影感材である。高感度ながら高彩度・高画質を実現するPROVIA 400Xは、手持ちでの撮影シーンを飛躍的に増やし、写真表現の幅も広げ、今まで以上に撮影の楽しさを体感できる。デジタルカメラ全盛の昨今ではあるが、リバーサルフィルムの持つ立体感や画質など優れた特長と、それを支持するユーザーの方々に喜んでもらい永く使っていただけるに足る性能が実現できたと自負している。新しいリバーサルフィルムの開発を通し、人間の喜びも悲しみも愛も感動もすべてを表現する写真文化の発展に少しでも貢献できれば幸いである。

最後に、本研究を進める上でご指導いただいた方々、ご協力いただいたすべての方々に感謝致します。

## 参考文献

- 1) Y. Miyamoto et al. U. S. Patent 6, 720, 134.
- 2) N. Matsuda; M. Kuramitsu; S. Kuwashima; S. Bando. IS&T's 13th International Symposium on Photofinishing Technologies, Final Program and Proceedings. 5 (2004).
- 3) 倉光ほか. 富士フィルム研究報告. No.49 (2004).

(本報告中にある“PROVIA”, “Fujichrome”, “ASTIA”, “FUJIFILM”は富士フィルム(株)の商標です。)