



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

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海道町

(1992年12月2日受付, 1993年4月19日受理)

The Single Layer Full Color Holograms Recorded in Methylene Blue Sensitized Dichromated Gelatin

Kazumasa KUROKAWA,* Shinji NAMBA,* Tatyua FUJITA,*

Toru MIZUNO* and Toshihiro KUBOTA**

* System Development Engineering Department, 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 December 2, 1992; Accepted April 19, 1993)

The full color Lippmann hologram recorded in a single layer methylene blue sensitized dichromated gelatin (MBDCG) plate is described. The diffraction efficiency greater than 80% has been achieved for each of blue, green, and red components by optimizing the exposure, moisture of the layer, and development procedure. The exposures required to obtain 80% diffraction efficiency are 30, 120, and 600 mJ/cm² for blue (476.5 nm), green (514.5 nm) and red (647.1 nm) lights, respectively.

1. はじめに

自然の色を再現するリップマンカラーホログラムとしては、3原色のレーザー光を使って各々のホログラムを記録する方法と、1色のレーザー光のみを使って記録材料の厚み変化を利用する方法がある。後者の場合は3成分の再生像を一致させるために、ホログラフィック・ステレオグラムを介して記録することが必要である¹⁾。これに対して前者では、実際の物体を直接記録することができ、その再生像は臨場感に富んでいる。また自動車用ヘッドアップディスプレイなどのホログラム光学素子として利用する場合にも収差のない結像を実現できる。したがって、3原色のレーザー光を使ってリップマンカラーホログラムを記録する方法は重要であるが、そのためには可視光全域に感度を持ち、かつ高解像力の記録材料

が必要である。

しかし、現在のところ可視光全域に感度を持つホログラフィ用記録材料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、すなわち青から緑と赤に感度をもつ2枚の銀塩乳剤²⁾、あるいは銀塩乳剤と重クロム酸ゼラチン(DCG)を組み合わせる方法³⁾によって作製されている。この方法では、1枚のカラーホログラムを得るために2枚の記録材料が必要であり、また各々の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。これらの問題を解決するためには、1枚のホログラフィ記録材料に3原色のレーザー光を使い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の記録材料の一つにフォトポリマーがある。これにリップマンカラーホログラム格子を記

録した報告があるが、3色の平均回折効率は、約40%と低い⁴⁾。一方、メチレンブルー (MB) で増感された重クロム酸ゼラチン (MBDCG) も可視光全域に感度をもつ記録材料として注目されており、露光後に加熱工程を設けるか数日間放置しておくことにより赤の感度を向上させている⁵⁾。さらにゼラチン内の水分量を増加させることにより赤と緑の2色に対して80%以上の回折効率が得られている⁶⁾。

本研究は、フルカラーホログラムの作製に関するものであり、3色同時に高い回折効率を持つリップマンカラーホログラムを作製することを目的とした。2色の場合と異なり、3色同時に高い回折効率を得るためには、MBDCGのダイナミックレンジの向上および現像処理条件の最適化が必要である。ここでは、赤感度と関係のある水分量の最適化について検討し、従来必要であった露光後の加熱工程を廃止してダイナミックレンジの向上を行った。また、3色についての回折効率をバランスさせるための露光量を検討すると共に、現像前の硬膜処理を廃止し、さらに現像温度の最適化を行った。その結果3色同時に80%以上の回折効率を持つリップマンカラーホログラムを作製することができた。

2. 水分量の最適化によるダイナミックレンジの向上

2.1 MBDCGの赤感度

1枚のMBDCGでリップマンカラーホログラムを作製する場合は、ゼラチン層に3種類の異なる干渉縞を形成しなければならない。このように干渉縞が3重記録された場合、得られた最大の屈折率差をそれぞれのホログラムで分け合うことになる。したがって、それぞれが高い回折効率を示すためには、単色記録の場合の3倍の屈折率差が必要である。このことは露光量に対する屈折率変化が、高露光域においても飽和しない広いダイナミックレンジをもっていることが必要であることを意味している。

MBDCGによるホログラムは、干渉縞の強度分布に従って6価クロムが3価クロムに還元される部分とされない部分ができ、屈折率の差が生じることによって形成される。屈折率の差は、イソプロピルアルコールによる脱水とその後の乾燥によって増大され、高い回折効率が得られる。その機構についてはひび割れ説⁷⁾、ボイド説⁸⁾などで説明されている。

MBDCGによる赤色ホログラムは、MBを介する複雑な増感反応プロセスを経る⁹⁻¹¹⁾。このため、赤に対す

る感度は緑、青のそれに比べて低い。この感度を向上させるために、従来の方法では露光前にMBDCG内水分量を増加すると共に、露光後に加熱工程を設けている⁶⁾。これは、MBDCG内水分量が増えることにより、ゼラチン中のMBが拡散しやすくなり、6価クロムとの反応が促進されるからである。また、加熱工程によっても同様のことが起きる。しかし、加熱工程を設けることによりMBDCGの赤感度は向上するが、同時に6価クロムの暗反応が促進して、MBDCGのダイナミックレンジが低下していると考えられる。

このことから、加熱工程を不必要にすることにより、MBDCGに高露光域においても飽和しない広いダイナミックレンジを持たせることが期待できる。そこで、MBを十分に拡散させて、MBと6価クロムとの反応を効率よくさせるために、MBDCG内水分量の最適化を行った。さらに、これにより加熱工程の廃止を試みた。まず、従来から行っていた加熱工程を省いた場合のMBDCG内水分量と回折効率の関係を測定し、水分量を最適にするための検討を行った。

2.2 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)水溶液を恒温水槽内で十分に攪拌し溶解させた後に、不溶解分を濾過により取り除く。これをガラス基板に1 cm²あたり0.08 cc塗布して乾燥させる。このゼラチン層をKodak Rapid Fixer水溶液で硬膜した後、感光液に10分間浸す。感光液をアルカリ性にするのは、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。乾燥後の膜厚は、約30 μmである。このときのMBDCGの分光透過率分布をFig. 1に示す。647.1 nmに対する透過率は、7.1%である。

このMBDCGを恒温恒湿槽に放置して水分量の調節を行う。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層は、カバーガラスで密閉し水分量を一定に保った。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。

ホログラムは、Fig. 2に示す光学系によって記録した。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、参照光、物体光とともに平行光とし、その入射角度はホログラムの垂直方向に対しそれぞれ30°、0°であ

Table 1 Procedure for making the MBDCG hologram.

A. Preparation of the MBDCG plate

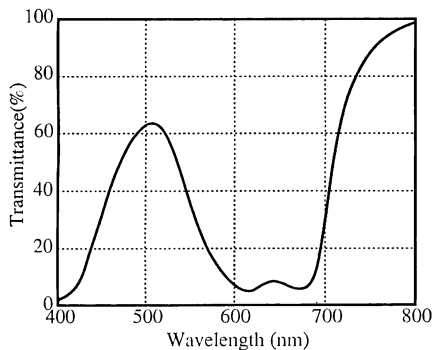
- (1) Coat the 4 weight % aqueous solution of gelatin on the glass plate
- (2) Dry at 20°C
- (3) Soak the dried plate in Kodak Rapid Fixer with hardener for 10 min
- (4) Dry at 20°C
- (5) Soak the dried plate in the sensitized solution in the alkaline state for 10 min
- (6) Dry in ammonia gas

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

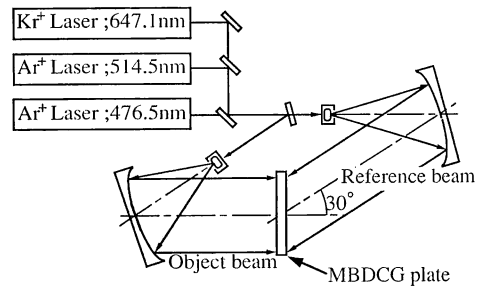
- (1) Wash in water until the plates become clear
- (2) Soak in Kodak Rapid Fixer with hardener for 5 min
- (3) Soak in warm water for 2 min
- (4) Dehydrate in 70% isopropyl alcohol for 2 min
- (5) Dehydrate in 90% isopropyl alcohol for 1 min
- (6) Dehydrate in 100% isopropyl alcohol for 3 min
- (7)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

**Fig. 1** Spectral transmittance of the MBDCG.

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 2000 mW である。また露光量は、 600 mJ/cm^2 の一定とした。

現像処理は、Table 1 C に示す工程で行った。まず、乾板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。現像後の乾燥は、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。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。

ホログラムの特徴を表すものとして、再生像の明るさを示す回折効率、回折効率の角度依存性 (角度選択性)、波長依存性 (波長選択性) などがある。回折効率は、再

**Fig. 2** Geometry for recording a Lippmann color hologram grating.

生照明光強度に対する再生光強度の比で定義される。そこで今回ホログラムの評価は、再生像の明るさと関係のある回折効率を測定することによって行った。回折効率の測定装置を **Fig. 3** 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出射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。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

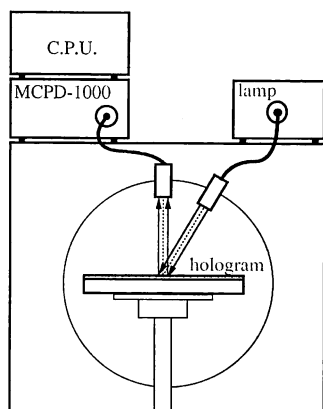


Fig. 3 Apparatus used for measuring the diffraction efficiency of the hologram grating.

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。

2.3 MBDCG 内水分量と回折効率

水分量を 11 から 33 wt.% とした時の回折効率を Fig. 4 に示す。水分量が 27 から 33 wt.% の範囲で 80% 以上の回折効率を得られ、これ以下の水分量では赤の感度の増大が見られず、これ以上では露光後の現像処理においてホログラムが白濁しやすくなった。この白濁は、水分量の増大により MB の析出が起り、十分な MB 量がなくなり感度が低下するためと考えられる。このことから、以後の実験は 30 wt.% の条件で行った。なお緑、青の光に対する感度は水分量には依存しない。

以上より露光前に MBDCG 内水分量の調節を行うだけで 80% 以上の回折効率を得られるようになったので、従来必要としていた露光後の加熱工程を廃止した。

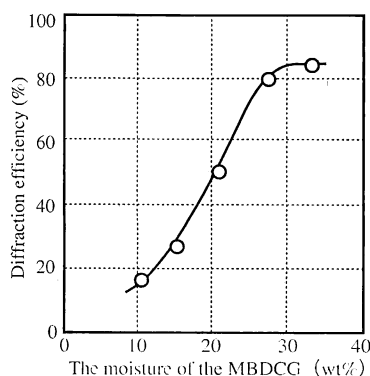


Fig. 4 Dependence of the diffraction efficiency on the moisture of the MBDCG layer for the hologram recorded with 647.1 nm light.

2.4 MBDCG のダイナミックレンジ

加熱工程の廃止により、MBDCG のダイナミックレンジを低下させる暗反応の促進を抑えることができた。この MBDCG が 3 重記録されるだけの広いダイナミックレンジを持っているかについて検討を行った。

DCG 固有の感度域は 560 nm 以下であり、この領域では比較的感度が高い。そこで Ar イオンレーザーの 476.5 nm, 488.0 nm, 514.5 nm の 3 種類の波長の光で MBDCG にリップマンホログラム格子を 3 重記録した。

回折効率を測定した結果、3 色とも 80% 以上の値が得られた。このことから、MBDCG は、ダイナミックレンジが十分に広く、回折効率の高いカラーホログラムが記録できる能力をもっていることが確認された。

3. 露光量と現像処理の最適化

3.1 最適露光量

以上の実験により MBDCG に 3 種類の干渉縞を記録できること、また、青、緑、赤成分の各々のホログラムについて高い回折効率を得られることが明らかになった。しかし、カラーホログラムの場合、3 成分のホログラムがゼラチン膜内に均一にできなければ 3 成分とも高い回折効率を得ることが期待できず、再生像が白色を再現できない。3 成分のホログラムをゼラチン膜内に均一に作る要因としては、3 色の露光量の割合が考えられる。

記録は、Fig. 1 の光学系で行い、その時の記録波長には赤成分が Kr イオンレーザーの 647.1 nm, 緑および青成分が、Ar イオンレーザーの 514.5 nm, 476.5 nm を用いた。この三つのレーザー光で記録することにより、広い範囲の色を再現することができる。

まず青と緑を 2 重露光した時、同時に高い回折効率を得られる露光量を求めたところ、青で 30 mJ/cm², 緑で 120 mJ/cm² であった。そこで、この青と緑成分のホログラムに赤成分のホログラムを追加記録することによって、それぞれの成分に適した露光量の割合を決定することを試みた。その結果、Fig. 5 に示すように赤成分の露光量が 400 から 600 mJ/cm² で青、緑、赤がともに 80% 以上の高い回折効率を得る条件があることがわかった。

この際、赤成分の露光量の増加とともに赤の回折効率は増加するが、青および緑の回折効率が低下する現象が認められた。この原因は、赤成分の露光量の増加に伴いこの成分の干渉縞の屈折率が大きくなり、2 重露光だけの時に得られるはずの青、緑成分の屈折率差の一部が赤

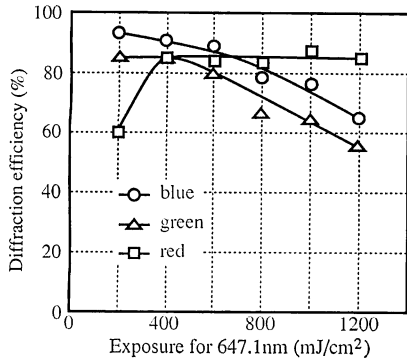


Fig. 5 Dependence of the diffraction efficiency on the exposure for 647.1 nm for three component holograms. The blue and green components are exposed at first with the exposure of 30 and 120 mJ/cm², respectively, and then the red component are exposed.

成分に回ってしまうことによると考えられる。さらに露光が増えることによる硬膜の促進も原因の一つと考えられる。

3.2 硬膜処理の廃止

現像温度を高くすれば同じ回折効率を得るために要する露光量は少なくてすむが、ホログラムが白濁しやすくなる。透明度の良いホログラムを得るためには、現像温度を低くし脱水能力を低下させるか、露光量の増加もしくは露光後に化学硬膜を行いゼラチンを硬膜すれば良い。しかし、干渉縞の屈折率差が小さくなるために高い回折効率のホログラムが得られにくい。すなわち、高い回折効率を持ち、白濁のない透明度の良いホログラムを得るためには、露光量、露光後の化学硬膜、現像温度をそのつど最適なものに調節する必要がある。

青、緑成分の2重露光のときに最適な露光量と現像処理によって得られるホログラムに赤成分の露光が加えられることによって硬膜が過度に行われ、その結果、回折効率が低下することになる。したがって、実験では3重露光の場合に対して最適な硬膜が行われるように、現像過程における Kodak Rapid Fixer 水溶液による硬膜処理は除いた。

3.3 現像温度の最適化

Fig. 5 の赤、緑、青ともに 80% 以上の回折効率を得るためには、現像温度を 23°C 以上にする必要があった。これ以下の温度だと同じ露光量でも十分な回折効率を得られなかった。

しかし現像温度を高くすれば白濁しやすくなる。この白濁と関係のある透過率を測定し現像温度の最適化を試

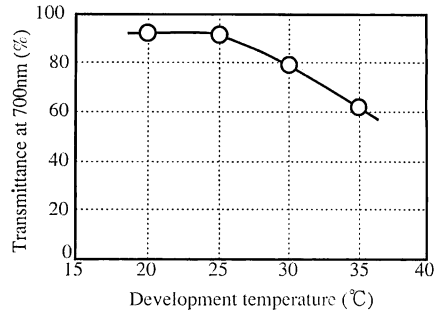


Fig. 6 Dependence of the transmittance at 700 nm of the gelatin on the development temperature.

みた。透過率は、Fig. 3 の装置を用いて測定した。発光部レンズと受光部レンズを正対させ、その間にホログラムを置き、ホログラムの回折反射がない 700 nm の透過率を測定した。現像温度と透過率の関係を Fig. 6 に示す。25°C 以上の現像温度で、急激に透過率の低下が見られた。

以上から透明度の良い高回折効率ホログラムを得るためには、現像温度を 23 から 25°C にする必要がある。特に、ディスプレイを作製したときに透明度の良いホログラムの方が鮮明に見えるので、以後の実験では、現像温度は 23°C とした。

3.4 リップマンカラーホログラム

これらの結果を考慮して作製されたリップマンカラーホログラム格子の波長選択性を Fig. 7 に示す。散乱の極めて少ない高い回折効率をもったリップマンカラーホログラムが得られることがわかる。Fig. 2 の光学系で凹面鏡に替えて物体を置き、一般の 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。

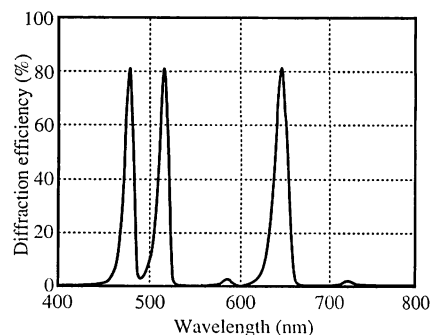


Fig. 7 Typical example of the wavelength selectivity of the Lippmann color hologram grating produced in this experiment.

4. おわりに

MBDCG 内水分量を最適化することにより, 加熱工程を廃止し, MBDCG の暗反応を促進することなく赤色域における感度を増大させることに成功した. また, 青, 緑, 赤の露光量の割合を制御して, ゼラチン膜中に3成分のホログラムを均一に作製した. さらに, 現像処理前の化学硬膜の廃止および現像温度の最適化を行った. 以上の結果をもとに, 1枚のMBDCGに青, 緑, 赤成分ともに80%以上の高い回折効率をもつリップマンカラーホログラムが作製できた. このときの露光量は, 青の476.5 nmで30 mJ/cm², 緑の514.5 nmで120 mJ/cm², 赤の647.1 nmで600 mJ/cm²であった.

3原色のレーザー光を使ってカラーホログラムを記録する方法は, ホログラフィック・ディスプレイおよびホログラム光学素子の作製において重要である. 可視光全域に感度をもつホログラフィ用記録材料が市販されていない現在, 高い品質のカラーホログラムが得られる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.

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) 久保田敏弘: “ホログラフィ (カラー3次元イメージ)”, 日本写真学会誌, **54** (1991) 43-48.
- 2) P. Hariharan: “Improved techniques for multicolour reflection holograms,” *J. Opt. (Paris)*, **11** (1980) 53-55.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) T. Kubota and T. Ose: “Methods of increasing the sensitivity of methylene blue sensitized dichromated gelatin,” *Appl. Opt.*, **18** (1979) 2538-2539.
- 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) R. K. Curran and T. A. Shankoff: “The mechanism of hologram formation in dichromated gelatin,” *Appl. Opt.*, **9** (1970) 1651-1657.
- 8) S. K. Case and R. Alferness: “Index modulation and spatial harmonic generation in dichromated gelatin films,” *Appl. Phys.*, **10** (1976) 41-51.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 佐々木政子: “重クロム酸塩の感光機構”, *日本印刷学会論文集*, **16** (1976) 12-21.