

医療イメージャーシステム用熱現像銀塩フィルムの機能性素材開発

The Development of New Materials for Silver Salts Photothermographic Films for Medical Imager Systems

三浦紀生*
Miura, Norio

香川宣明*
Kagawa, Nobuaki

三觜剛**
Mitsuhashi, Tsuyoshi

西脇州**
Nishiwaki, Shu

In the past few years, we have developed several kinds of new materials which have contributed greatly to the improved performance of silver salts photothermographic films for medical imager system.

In this paper, we discuss the process and the results of the development of four such new materials: hindered phenol developers, print out inhibitors, infra-red spectral sensitizers, and infra-red antihalation dyes.

1 はじめに

1996年のロンドン条約締結後、写真用現像廃液の海洋投棄が禁止となり、医療分野に於いてもウェット処理からドライ処理への転換が強く要望されるようになってきている。これに応えるため、様々な方式（ダイレクトサーマルヘッド記録方式、ヒートモードレーザーアブレーション記録方式など）のドライ処理システムが市場投入されてきた。しかし、それらは画質の点で十分満足できるものではなく、さらに処理速度が遅い、廃材が出る等、利便性においても課題の残るものであった。当社ではこうした市場ニーズや課題に対応し、1999年に銀塩熱現像方式を採用したドライイメージャー DRYPRO722 とその専用フィルムを開発した。¹⁾ 筆者らは、現在に至るまで熱現像銀塩フィルムの性能向上を意図した機能性素材の開発に取り組んでおり、そのいくつかを実用化してきた。本報告の中では4つの重要な機能性素材を取り上げて開発プロセス及び技術的成果について概説する。

2 熱現像銀塩感光材料の画像形成プロセス

筆者らが開発したフィルムは熱現像タイプの銀塩感光材料（以下熱現感材と省略する）である。²⁾ Fig. 1 に熱現感材の画像形成プロセスを示す。

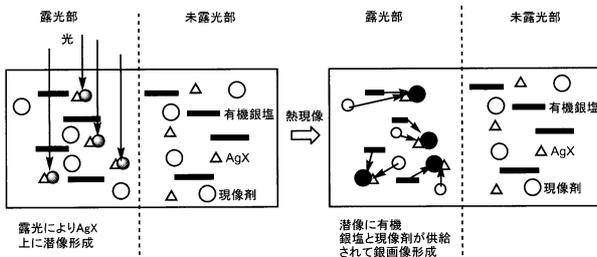


Fig.1 熱現感材の画像形成プロセス

熱現感材では画像を形成するために必要なハロゲン化銀、有機銀塩、及び現像剤等はすべて感光材料中に内蔵されている。露光されたハロゲン化銀粒子に潜像が形成され、続く熱現像過程（130℃前後の加熱を数十秒）で潜像を触媒として有機銀塩が現像剤により還元されて銀画像が形成される。現像反応は室温に冷却されることにより停止する。コンベンショナル感材と異なり、残存する有機銀塩やハロゲン化銀を系外に除去する定着工程を必要としないため、廃液のない完全ドライプロセスが実現されている。

3 現像剤

熱現感材中には現像後もハロゲン化銀、有機銀塩、及び現像剤等、画像形成に必要な物質が非画像部に残存している。医療診断に使用される時に、フィルムはシャーカステン上に長時間放置されることが想定され、光照射と蓄熱により再び熱現像過程が生じて、かぶりの上昇を引き起こすことがある。従って現像剤は現像時の高温下では速やかに反応し、シャーカステン上の低温下では不活性であることが要求される。

熱現感材にはヒドロキシ基のそばに立体障害性基を有するフェノール誘導体 ("hindered phenol") が主に現像剤として使用されている。

Fig. 2 に各社で用いられている現像剤(1)の構造を示す。

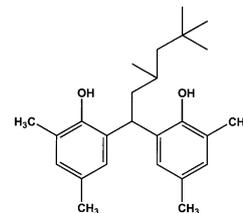


Fig.2 現像剤(1)の構造

次に、有機銀塩から画像銀を生成する反応過程をFig. 3 に示す。

* 技術センター 中央研究所 素材開発グループ
** MGカンパニー MG開発センター MIシステムグループ

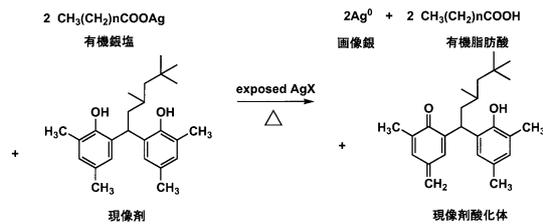


Fig.3 有機銀塩から画像銀を生成する反応過程

現像剤は露光されたハロゲン化銀を触媒として加熱により有機銀塩を還元して画像銀を形成する。この過程で現像剤は2電子酸化を受けるが、そのスキームを Fig. 4 に示す。

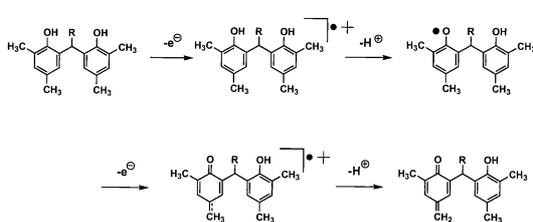


Fig.4 現像剤の2電子酸化反応過程

現像剤の反応は電子移動と水素原子の引き抜きを伴うが、それらの反応速度はブリッジ部置換基 R によって大きな影響を受けることが考えられる。

筆者らは R 基を従来の鎖状アルキル基から環状基に変化させたものを種々合成したところ、特定の5～6員環構造を有する R 基を結合した現像剤が、現像時の反応活性を損なうことなく、画像形成後のかぶり上昇の低減に非常に有効であることを見出した。Fig. 5 に現像済みの試料を蛍光灯照射下 45℃恒温下に保存した時の非画像部の濃度上昇を表すグラフを示す。

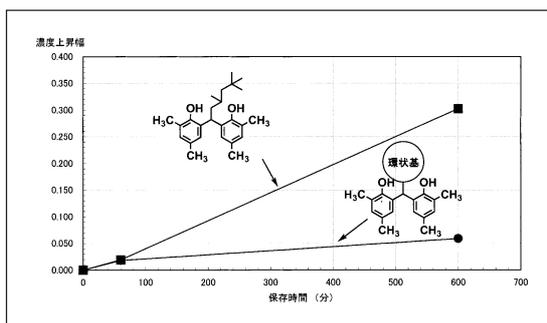


Fig.5 45℃恒温保存時の非画像部濃度上昇

以上の現象は現像剤の活性化エネルギーが環状置換基の立体影響により変化したことによるものと推定している。

筆者らはこの新規現像剤により現像時の活性と診断時の保存性を両立することができた。

4 プリントアウト防止剤

熱現感材は、ハロゲン化銀や有機銀塩が非画像部に残存しているため光によるかぶり、いわゆる「プリントアウト」を生じやすい。古くからカプリ銀核を酸化剤で消去する方法が検討されており、酢酸水銀に代表される水銀化合物が長らく用いられてきた。しかしながら水銀化合物は毒性が強く、環境適性上問題があるため現在は使われていない。近年、光により臭素ラジカルを生成する酸化性化合物が極めて有効であることが見出され、Fig. 6 に示す化合物が各社で用いられている。

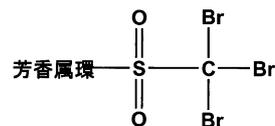


Fig.6 臭素ラジカル発生剤

臭素ラジカル発生剤のかぶり抑制の機構を Fig. 7 に示す。光照射により臭素-炭素結合がホモリティックに開裂して臭素ラジカルを発生する。この臭素ラジカルが、同じく光照射によりハロゲン化銀上に発生した銀核をハロゲン化銀に酸化することにより、かぶりの発生を抑制すると考えられている。³⁾

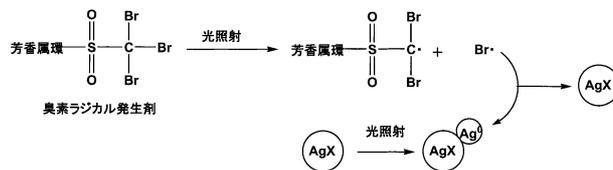


Fig.7 かぶり抑制の機構

臭素ラジカル発生剤はそのメカニズムから容易に推察されるように、カプリ銀核のみならず、潜像核や画像銀を酸化漂白することが可能である。従って、臭素ラジカル発生剤の活性を最適に設計する必要がある。活性の高い素材を多量に用いるとハロゲン化銀の感光過程に作用して低感度化を招いたり、画像保存時の銀画像濃度の低下を引き起こすことになる。我々は臭素ラジカル発生剤の置換基の機能を Fig. 8 に示すように分離して捉え、下記の考え方で性能の向上を図った。



Fig.8 臭素ラジカル発生剤の置換基

1) 電子吸引性基の電子吸引能を変えることでハロゲンラジカル放出活性を最適レベルに調整する。

2) 置換基の構造及び分子量を変えることで、ハロゲン化銀への親和性や感光材料中での拡散性を最適レベルに調整する。

検討の結果、電子吸引性基としてアミドカルボニル基、置換基として炭素数10~18程度の長鎖アルキル基を有する化合物が有望であることが判った。

しかしながら、長鎖アルキル基の導入は分子量の増大による添加量の増加を招くため好ましくない。筆者らはこのジレンマを解決するためには多量化することが好ましいと考えた。

Fig. 9 に筆者らが開発した4量体臭素ラジカル発生剤の構造を示す。

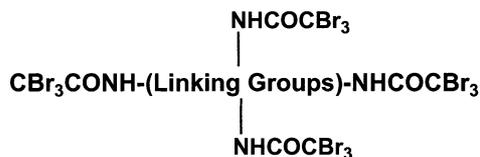


Fig.9 4量体臭素ラジカル発生剤

現像済みの試料に45℃恒温下、8000Luxの蛍光灯を照射したときの非画像部の濃度上昇を表すグラフをFig.10に示す。

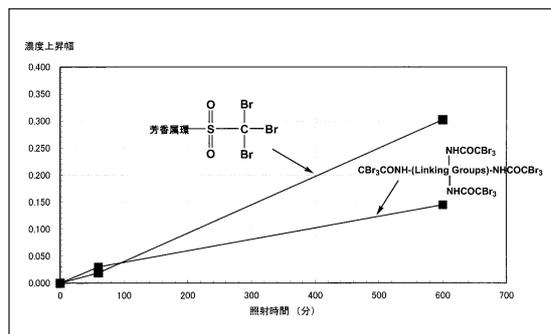


Fig.10 蛍光灯照射時の非画像部濃度上昇

筆者らが開発した4量体臭素ラジカル放出剤は優れた画像保存性を有することが判った。また、感度低下や画像保存時の銀画像濃度低下も問題のないレベルであった。

5 赤外増感色素

筆者らが採用したイメージャーの露光光源は810nmに共振波長を有する。旧来の光源は780nmが主力であり、810nmに適合する赤外増感色素の開発は初めての試みであった。増感色素の色増感レベルの向上に重要な諸物性は以下の3つである。

1) 塗膜状態での最大吸収波長が露光波長(810nm)と重複していること

2) ハロゲン化銀に光電子が注入されるのに十分な励起エネルギー準位(LUMO)を有すること

3) ハロゲン化銀への高い吸着性を有すること

まず、塗膜状態での最大吸収波長が露光波長(810nm)と重複する色素としてベンゾチアゾール母核のヘプタメチンシアニオンを選択した。検討のベースとした基本構造をFig.11に示す。

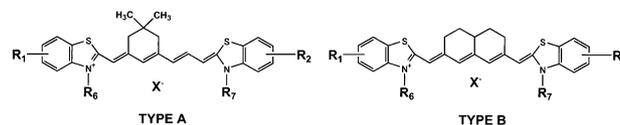


Fig.11 赤外増感色素の構造(1)

筆者らは種々の色素を合成し、感光材料中での感度レベルを測定した。TYPE Aに相当する色素群は色増感水準が著しく低かったが、TYPE Bに相当する色素群は良好な色増感水準を示した。代表的な色素群の還元電位をFig.12に示す。

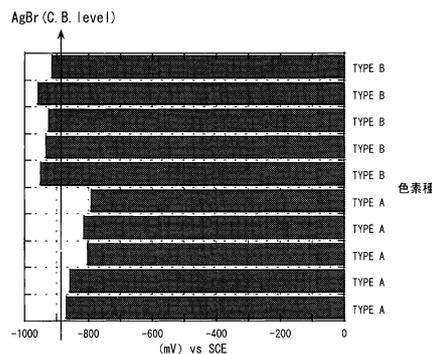


Fig.12 色素種と還元電位の関係

上図よりTYPE Bに相当する色素群はハロゲン化銀の伝導帯エネルギー準位より卑側に還元電位を有することから、ハロゲン化銀に光電子が注入されるに十分な励起エネルギー準位を有することが推察される。我々はTYPE B色素にターゲットを絞り、更なる高感度化を目指して、色素のハロゲン化銀への吸着量を増大させる検討を行なった。

ハロゲン化銀と増感色素を含むフィルム試料を有機溶剤に浸漬してハロゲン化銀に非吸着の余分な色素を溶出した後に、分光光度計を用いて反射スペクトルを測定し色素吸着量を算出した。ベンゾチアゾール環の5又は6位置換基であるR1、及びR2がベンゼン環や硫黄原子含有置換基の場合に色素吸着量が增大することがわかった。また、ベンゾチアゾール環のN位置換基(R6及びR7)はアルキル基の場合に吸着量が大きく、アニオン性置換基では減少することがわかった。筆者らが合成した色素では吸着量の多いものほど色増感水準が高い結果が得られ

た。最適な色素構造を Fig.13 に示す。

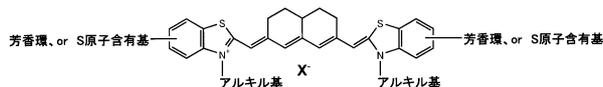


Fig.13 赤外増感色素の構造(2)

この色素により目標とする色増感水準を達成することができた。

6 赤外アンチハレーション染料

アンチハレーション染料(以下AH染料と省略する)は、感光材料において感光層や下引き層に添加され、ベースフィルム界面のハレーション光を効率的に吸収することにより、画像のボケやにじみを防止する素材である。AH染料は感光材料の高画質化にとって必須の技術である。

熱現感材はコンベンショナル感材と比較して多量の添剤が内蔵されているためフィルム膜が厚く、AH染料を多量に必要とする。したがってAH染料には、「露光波長(810nm)付近で高い吸光係数を有する」ことが要求される。また、コンベンショナル感材と異なり、現像時に処理液に流出させる手段が取れないため、「残色が極めて少ない」ことが要求される。さらにフィルム中には現像剤、酸化剤、及び有機銀塩等、色素を分解する可能性の高い添加剤が高濃度で共存するため「高い保存安定性」が要求される。筆者らはこれらの要求を満足する染料としてスクアリリウム骨格及びクロコニウム骨格を有する複核メチン染料に注目した。筆者らの検討のベースとなった染料構造の一般式を Fig.14 に示す。

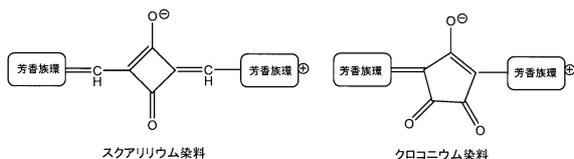


Fig.14 スクアリリウム染料とクロコニウム染料

筆者らは種々の色素を合成して評価した結果、スクアリリウム染料の場合は、芳香族環としてチオピリリウム環、クロコニウム染料の場合はベンゼン環を選択した場合に「810nm 付近に好ましい極大吸収」を有することが明らかとなった。

「モル吸光係数」と「残色」の点でスクアリリウム染料が有利であったため、この骨格に絞りさらに環上の置換基の最適化を進めた。第3級アルキル基(t-Bu基)を置換させることが「保存安定性」に対して非常に効果的であることが判明し、目標を満足するAH染料を開発することができた。色素の構造を Fig.15 に示す。

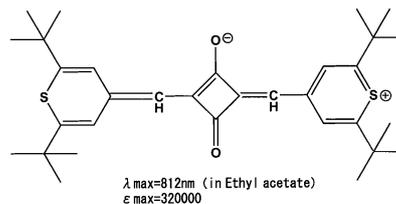


Fig.15 チオピリリウムスクアリリウム染料

Fig.16 に感材中での吸収特性を示す。可視部残色の少ない非常に良好な吸収特性を示す。感材を高温下に保存しても殆ど吸収の低下が見られず、極めて堅牢であることも証明された。

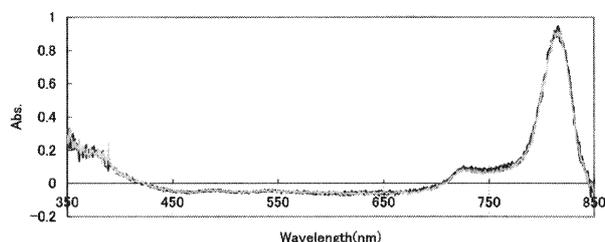


Fig.16 チオピリリウムスクアリリウム染料の吸収特性

7 まとめ

医療イメージャーシステム用熱現像銀塩フィルムに用いられる機能性素材について概説してきた。感光材料開発において最も重要な課題である高感度、高画質、及び高耐久性の実現に寄与する材料の開発に取り組み、そのいくつかを成功させることができた。今後も更なる性能の向上に向けて新規素材の開発に注力していきたい。

●参考文献

- 1) 西脇 州、櫻野 昭雄、三笥 剛、田口 あきら：Konica Tech. Rep., **13**, 23 (2000)
- 2) D. A. Morgan, "Dry Silver Photographic Materials", Handbook of Imaging Materials, Ed. By A. S. Diamond, Marcel Dekker, Inc. NY (1991) p. 43
- 3) R. C. Patel, R. D. Rogers, B. P. Tolochko, J. Imaging Sci. Technol., **40**, 117 (1996)