

フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER」の開発

山下 清司* , 大谷 薫明* , 副島 晋* , 大島 直人*

Development of FUJICOLOR “EVER-BEAUTY PAPER”

Seiji YAMASHITA*, Shigeaki OHTANI*, Shin SOEJIMA*, and Naoto OHSHIMA*

Abstract

FUJICOLOR “EVER-BEAUTY PAPER” can produce prints with a brilliant white background and an excellent image stability, exhibits consistent process performance and an enhanced adaptability to high-energy-density laser exposure. These features have been achieved by the following technologies.

① HDS (Hybrid Dye-image Stability) Technology

This technology enhances the stability of the anti-fading agent to produce an unparalleled image permanence.

② WE (Whiteness Enhancing) and RR (Resistance to Radiation) Technologies

WE technology effectively eliminates colored additives such as spectral sensitizers and anti-halation dyes to secure an enhanced white background. RR technology suppresses fog increase due to ambient radiation mainly by the reduction of silver halide grain size, thus also contributing to brilliant whites.

③ PS (Process Stabilizing) Technology

A newly developed silver halide sensitizing technology is incorporated in the new PS technology to provide the required level of sensitivity even with smaller grains. This enables the silver halide crystals to be developed at a faster rate and with more consistent results, even with use of exhausted processing solutions.

④ APC (Advanced Photoelectron Controlling) Technology

Owing to this technology, photoelectrons can efficiently concentrate to sensitivity specks even with high-energy-density laser exposure, and digital prints of high image quality result.

1. はじめに

従来からのカラーネガフィルム, レンズ付フィルムに加え, デジタルカメラの普及により, 写真撮影の総ショット数は増加し, カラープリント出力の総需要は増加している。アナログ・デジタルを問わず, 銀塩カラーペーパーは高画質で長期保存性に優れた特長を有しており, 生産性やコストから見てもカラープリント方式として最も優位であると考えられる。

フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER」シリーズは, 銀塩カラーペーパーの特長を以下の点でさらに飛躍的に進化させることに成功した。

- (1) カラーペーパーの特長である長期画像保存性をさらに向上させる。
- (2) プリントの白色度を向上させ, さらに抜けの良いハイライトを実現する。

(3) 処理安定性, 潜像安定性を向上させ, 常に安定したプリントが得られるようにする。

(4) レーザー露光でも最適な階調設計を行い, ハイライトからシャドーまで豊かな階調を実現する。

フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER」シリーズは, ミニラボ「ROCKY」などのアナログ面露光方式の機器に最適なフジカラー「EVER-BEAUTY PAPER」と, デジタルミニラボ「FRONTIER」シリーズのレーザー露光方式にベストマッチするフジカラー「EVER-BEAUTY PAPER FOR LASER」から成り, 露光方式によって異なる最適な条件をそれぞれ追求し, 高品質と世界最高水準の画像保存性を実現している。

本報告では, フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER」シリーズの上記の高品質を実現するために開発した技術について解説する。

2. 画像安定化技術

最高レベルの画像安定性を実現した「EVER-BEAUTY PAPER」シリーズ技術内容

プリント材料にとって, 高画質画像をさまざまな条件

本誌投稿論文 (受理 2001 年 10 月 4 日)

* 富士写真フィルム(株)足柄研究所

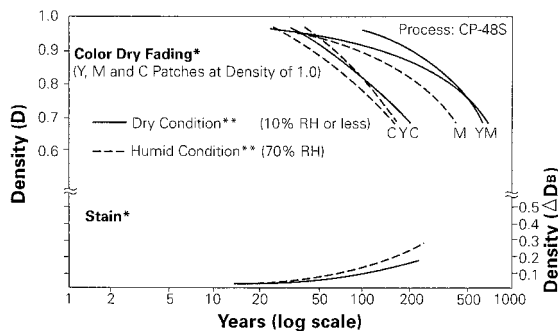
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

* Ashigara Research Laboratories, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

下で長期間安定に保存されていることが重要なタスクの一つである。フジカラーペーパー開発の歴史は、画像の色再現性向上(「より美しく」と画像安定性向上(「いつまでも美しく」)が主軸となって展開されており、「EVER-BEAUTY PAPER」はその集大成である。

フジカラーペーパーは、各種色像安定化技術を用いることで、世界最高水準の画像保存性能を有していた。「EVER-BEAUTY PAPER」シリーズでは、新技術HDSを導入することによりさらなる改良がなされ、さまざまな条件下、特に、長期展示においても画像濃度低下ならびにカラーバランス変化が少なく、また、白地の変化の少ない鮮やかな画質を保ち続けることができる(Fig. 1)。

• Estimated Dark Storage Stability at 25°C (77°F)



• Estimated Light Storage Stability under 500 Lux Intermittent Illumination Conditions***

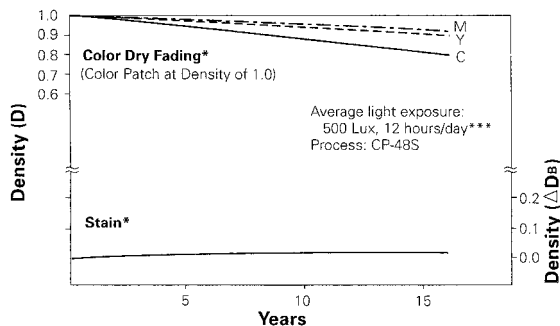


Fig. 1 Image storage characteristics.

以下に、当社カラーペーパーに導入されている画像安定化技術について解説する。「EVER-BEAUTY PAPER」で新たに導入したHDS技術を主に、従来のSuper FA-9シリーズに搭載され、本感材にも踏襲された各種画像安定化技術についても解説する。

2.1 画像保存性評価技術

画像保存性を改良するために、下記2点に留意した。

2.1.1 変退色評価条件

変退色を支配する要因には大きく2つあり、一つはアルバムなど暗所保存性(温度、湿度に依存)であり、もう一つは展示用など光照射耐性(光量などに依存)である。従来、フジカラーペーパーは暗所において数十年から百年程度の保存に耐え得る実力を有していたのに対

し、光照射耐性は未だ改良の余地を有していた。光照射耐性の評価では、加速テストとして行うために光量が高くなり、それに伴ってプリント表面が高温下になることが多かった。カラーペーパーには光退色温度依存性があることがわかり(Fig. 2)、数百ルクス程度の室内長期光照射耐性を重要視し、「EVER-BEAUTY PAPER」の設計指針に取り入れ最適化した。これにより従来にも増し、太陽光など光源直射を想定した中高温域、ならびに室内展示を想定した常温域での長期光画像安定性を飛躍的に向上することができた。

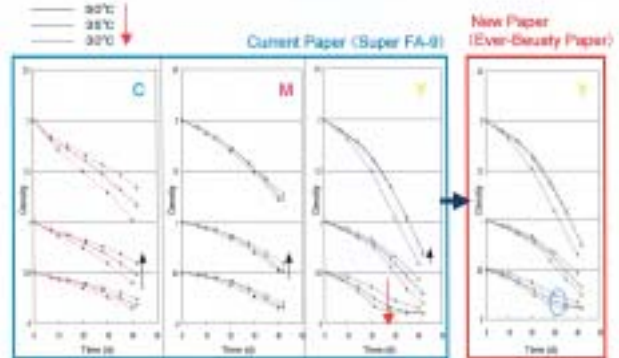


Fig. 2 Comparison of EVER-BEAUTY PAPER with the current paper on light storage stability (effects of temperature).

2.1.2 保存により変化する特性値と改良指針

退色を支配する特性値としては、色素自身の変退色、白地の着色、カラーバランスが挙げられる。色素自身の退色は、特にハイライト(=低濃度部)が重要である。Fig. 3の実技の女性肌部に示されるように、光照射時に置かれる温度条件(感材の表面温度)によって、低濃度における退色バランスが大きく変化し、常温ではイエロー低濃度部が改良のポイントであることがわかった。「EVER-BEAUTY PAPER」では、この条件下での低濃度イエロー色素の安定性を向上することによるカラーバランス改良を目指した。



Fig. 3 Comparison of EVER-BEAUTY PAPER with the current paper on image permanence (effects of storage temperature).

2.2 HDS 技術(Hybrid Dye-image Stabilizing Technology)【新搭載】

Fig. 4に示される化合物Aを新たにイエローカプラー油滴中に導入することにより,常温光照射時において一重項酸素消光剤として作用すると同時に,従来より導入している画像安定剤Bの延命化に成功した(Fig. 5)。これにより,画像形成に影響の大きい中低濃度部での3色バランスも良好化した。

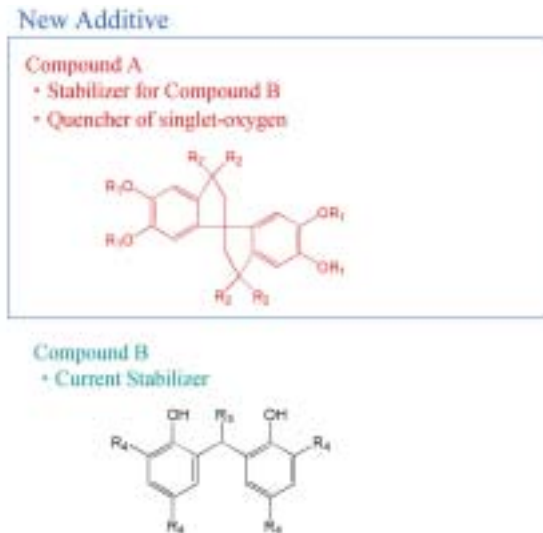


Fig. 4 New light stabilizing technology for EVER-BEAUTY PAPER.

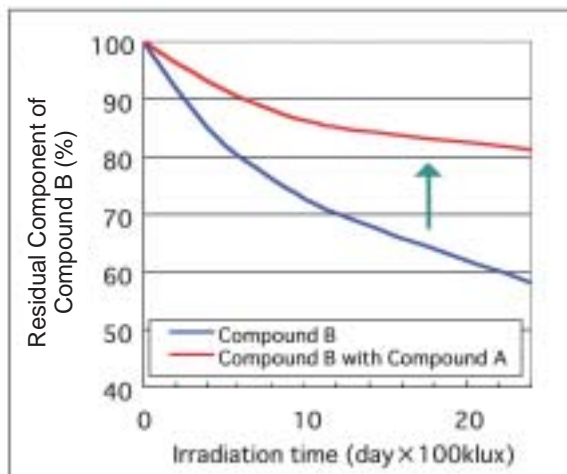


Fig. 5 Effect of Compound A as a stabilizer for Compound B.

2.3 その他画像安定化技術

- (1) AVC 技術(Advanced V-Coupler Technology)
カラーペーパーの色再現性を画期的に向上させたV-カプラー技術。発色性,色相,色素安定性,処理安定性すべてを向上させる。
- (2) YSS 技術(Yellow-coupler Super-Stabilizing Technology)
イエロー色素画像の色素安定性に対し,ポリマープロテクト型カプラー分散技術を搭載。熱,湿度,光に対するすべての堅牢性を向上させている。
- (3) VSS 技術(V-coupler Super-Stabilizing Technology)
マゼンタ色素光安定性に対し,異なる機能を有す

る防止剤を併用する技術。V-カプラーから形成される色素の安定性を全濃度領域にわたり飛躍的に向上させている。

- (4) PPC 技術(Polymer-Protected Cyan-coupler Technology)
色再現,発色性,耐光耐熱性に優れるシアンカプラー搭載。さらに,ポリマープロテクト型カプラー分散技術を組み合わせることにより,色素安定性をさらに向上し,3色での高次元バランスを可能にした¹⁾。

これら技術やノウハウを結集することで,他社に追随を許さない画像堅牢性を実現することができた。

3. プリントの白色度向上技術

プリント画質において,未露光部,すなわち白地の部分がいかにも白く見えるかということが,プリントの抜けの良いくっきりとした仕上がりや色再現性に重要であることが知られている。白地を損なう要因としては,感光材料中の物質が現像処理後のプリントに残ってしまう残色,現像処理での乳剤のかぶりなどがある。また,感光材料の長期保存により熱的に,あるいは環境中の放射線の照射によりかぶり(特に,イエローかぶり)が上昇し,白色度が損なわれてしまうことなどが知られている。

フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER」は,以下のWE技術およびRR技術の導入により,優れた白色度を達成した(Fig. 6)。

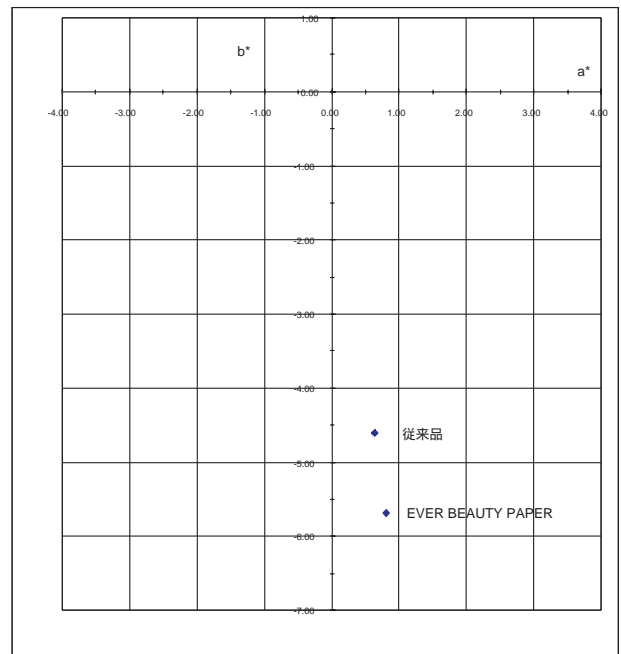


Fig. 6 Improvement of whiteness.

3.1 WE 技術(Whiteness Enhancing Technology)

カラーペーパーでは,鮮鋭度に優れた画像を得るために,露光で照射された光が乳剤層中で散乱し,ぼけてしまうこと(イラジエーション)を防ぐ必要があり,この

ため、乳剤層中に数種の水性染料をいれて散乱された光を吸収させている。

この水性染料は処理工程で処理液中に洗い出され、仕上がったプリント中には残存しないように設計されている。しかしながら、処理変動、特に水洗が不十分であった場合には微量の染料がプリント中に残存し、その着色のために白地が損なわれるということがあった。

そこで、「EVER-BEAUTY PAPER」では従来よりもさらに水溶性に優れた、Fig. 7に示す新規な染料を導入することにより、処理条件によらず優れた白色度が得られるようにした。

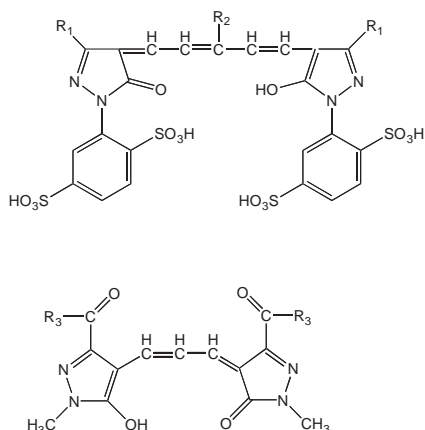


Fig. 7 Structures of irradiation preventive dyes.

3.2 RR 技術(Resistance to Radiation Technology)

われわれは常に自然放射線という微量の放射線を浴びて生活している。この放射線は包材を通過し、ハロゲン化銀乳剤を感光させる。そのため、特に高感度のネガフィルムなどでは長期経時によりかぶりの上昇や粒状性の悪化が起こることが知られており、カラーペーパーにおいてもこの放射線の照射により、長期保存でかぶりの上昇が起き白地を損なう²⁾。

放射線に対する感度はハロゲン化銀乳剤の粒子サイズが大きいほど高く、そのため、カラーペーパーでは粒子サイズの大きい青感光性乳剤がかぶり、イエローのステインが上昇してしまう。フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER」では化学増感を制御することにより、感度を低下することなく粒子サイズを小さくすることを行った。これにより、放射線照射によるかぶりの程度は顕著に低減された(Fig. 8)。

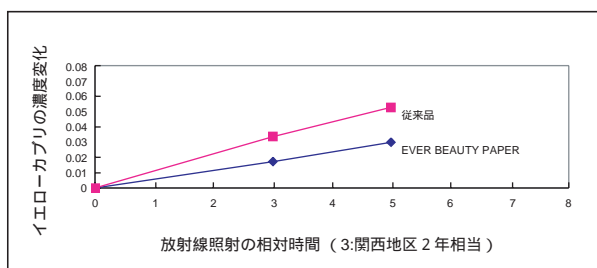


Fig. 8 Increase of fog density of the blue-sensitive layer as a function of the relative amount of radiation.

3.3 その他白色度改良技術

「EVER-BEAUTY PAPER」では、FA-9で使用されていた下記技術を踏襲した。

- (1) AHPB 技術(Advanced High Performance Base)
紫外線を吸収し、青白色光を発光するオプティカルブライトナーをペーパー表面に組み込むことにより、イエロー味が抜け、理想的な白地を実現した。
- (2) LSS 技術(Low Stain Spectral Sensitizer)
ハロゲン化銀乳剤中に用いられている増感色素として、現像処理時に確実に除去されプリント中に残存しないものを使用し、白色度を向上させた。

4. 安定性向上技術

4.1 処理安定性向上技術(Process Stabilizing Technology)

近年、ラボシステムの多様化に伴い、連続処理から閑散処理までのさまざまな条件下で安定な写真性能を実現することが、良い写真を提供する上で重要な課題となってきた。

処理液の疲労および処理液組成の変動に対してきわめて安定な写真性能を示す乳剤技術を開発した。処理安定性の高いハロゲン化銀乳剤の設計上のポイントは、迅速現像が可能なることに通ずる。すなわち、

- ・ 潜像の現像活性が高く、現像開始までの誘導期が均一で短いこと
- ・ 現像開始から終了まで短時間に終了すること

である。

誘導期を短くするには、内部潜像形成と呼ばれる粒子内部の潜像形成を極力抑えること、粒子表面に集中的な潜像形成を行うことが、重要である。今回の乳剤開発では、乳剤調製時に内部潜像形成を促進する内部欠陥の生じにくい粒子形成法を新たに開発した。Fig. 9には、欠陥の減少により起こるマイクロ波光電子吸収法での光電子の信号強度の増大を示す。

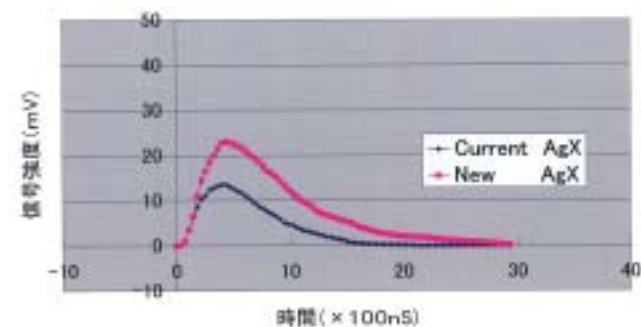


Fig. 9 Photoelectron signals detected by microwave absorption.

また、現像が速やかに終了するためには、粒子の現像時間が短くて済むように、粒子サイズが小さいことが重要であるが、微粒子化すると通常は低感化してしまうため、同時に高感化する必要があった。この高感化のために、新規の化学増感技術を開発した。これにより、化

学増感核を集中的に形成し、潜像形成効率を高めることで高感化を達成し微粒子化した(RR技術と共通)。Fig. 10には、従来タイプの乳剤と比較した粒子写真を示す。従来タイプに比較して小サイズ化していることがわかる。

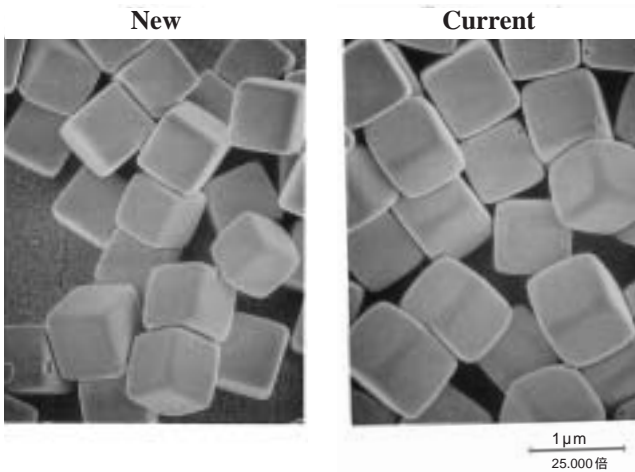


Fig. 10 Photomicrograph of silver halide grains.

このような技術開発により実現した「EVER-BEAUTY PAPER」の優れた処理液変動耐性をFig. 11に示す。補充量の変動しても、階調変動がきわめて少ないことがわかる。

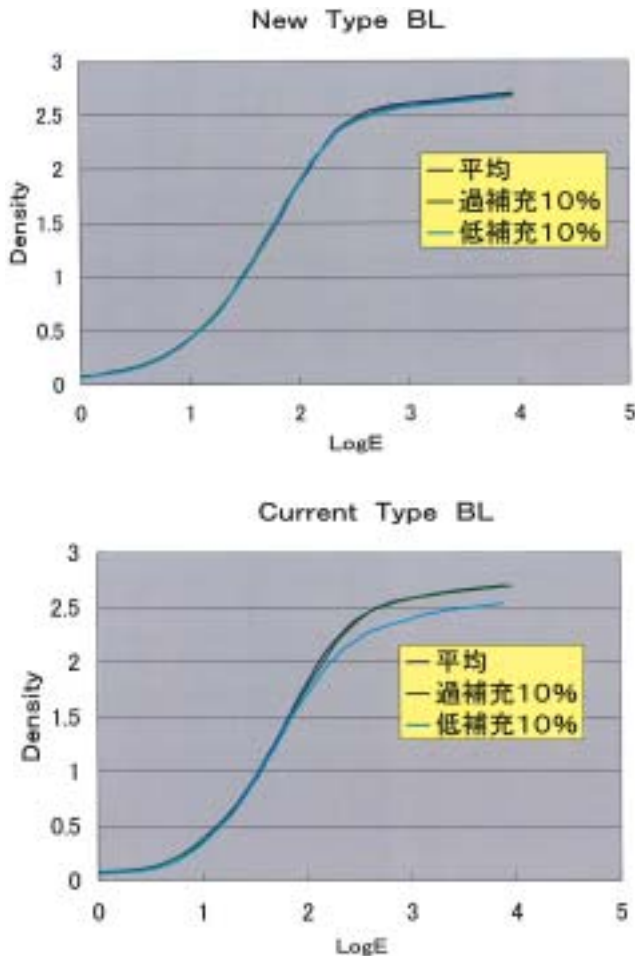


Fig. 11 Process stability of EVER-BEAUTY PAPER.

4.2 潜像安定性向上技術(Advanced Photoelectron Controlling Technology)

カラーペーパーの使用形態は、同一ラボシステムにおいても、露光後数秒で現像処理される場合や、露光後数時間後に現像される場合が混在する。安定な写真性能を常に提供するためには、潜像が安定であることが重要である。

塩化銀は、イオン伝導度が低いため、感光核に捕えられた電子が格子間銀イオンとの反応で潜像形成する前に正孔と再結合してしまう確率が高い。また、イオン結晶性が高いために、光電子があらゆる電子トラップサイトで安定化し、潜像形成が分散しやすい³⁾。この2つの物理的性質は、感光過程において非効率となり、特に高照度露光での感度低下となって現れる⁴⁾。これを通常高照度不軌と呼ぶが、塩化銀の場合には、この高照度不軌の起こる照度範囲はしばしば1秒より短時間の露光領域となることが知られている。

この非効率の軽減のために、一次的に光電子を捕獲し、その後、一定時間で電子を徐放する一次電子捕獲中心を導入することで、実質的な照度変換を行なう技術開発が検討されてきた。

当社の従来感材にも、Photoelectron Controlling Technologyとして上述の技術が導入されてきた³⁾。一次電子捕獲にはイリジウムなどの金属ドーパントが用いられてきた。しかしながら、従来の技術は、金属ドーパントに捕獲された光電子の徐放時間の遅延による潜像増感と呼ばれる露光後の増感現象を引き起こすことが知られており、安定な写真性能を得る上で問題となってきた⁵⁾。

「EVER-BEAUTY PAPER」に導入した乳剤において、この潜像増感の増大を抑制しつつ、高照度相反則不軌を改良する技術を開発した。具体的には、一次電子トラップのドーパ位置を精密に制御することで、徐放時間を短時間に制御する技術を実現した。

徐放時間の制御により、潜像分散、再結合の低減と潜像増感の抑制という本質的に相反する特性を両立させた。一次電子捕獲とその徐放に関する概念図をFig. 12に示す。

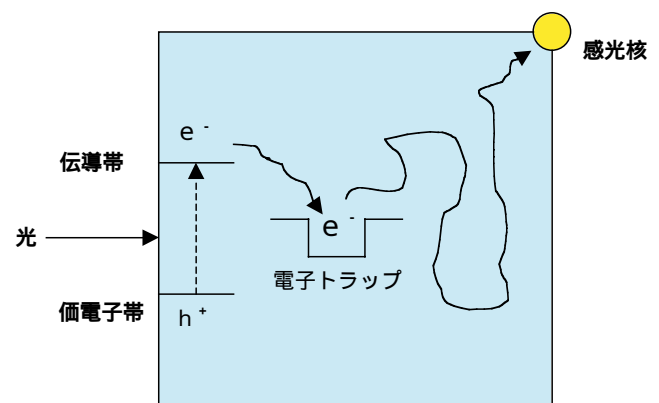


Fig. 12 Temporarily trapped photoelectron and latent image formation.

Fig.13には、「EVER-BEAUTY PAPER」と従来タイプ感材の潜像増感の様子を示す。格段に潜像増感が抑制されている様子がうかがえる。

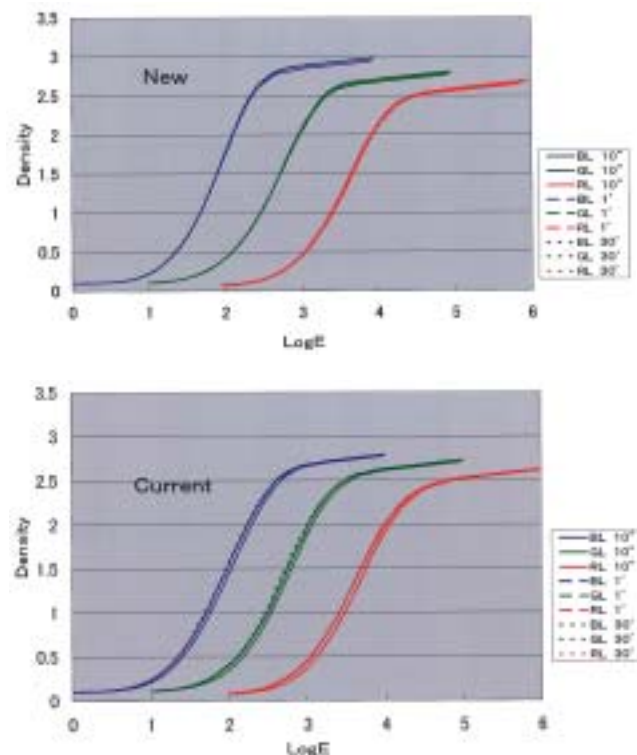


Fig. 13 Latent image stability of EVER-BEAUTY PAPER.

5. おわりに

フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER」シリーズの開発によって、カラーペーパーはさらに進化し、フィルムからもデジタルカメラからも“きれいが長持ち”がより高い次元で実現した。今後もカラープリントのデジタル化はますます進むと予想されるが、銀塩プリント方式の高画質で長期保存性に優れた特長をさらに向上させ、生産性、迅速性に優れたデジタルプリント方式として進化させてゆく必要がある。

参考文献

- 1) 高橋修, 小川正. 富士フィルム研究報告. No.36, 7-13 (1991).
- 2) 野澤靖, 井駒秀人, 岡野眞治. 日本写真学会誌. 64 (2), 92-99 (2001).
- 3) T. Oikawa ; N. Saeki ; T. Kaneda ; A. Hirano ; T. Tani. J. Imaging Sci. Technol. 39 (3), 233-238 (1995).
- 4) (社)日本写真学会編. 写真光学の基礎 銀塩写真編. コロナ社, 1998, 93p.
- 5) 大脇知徳, 平野昭裕. 日本写真学会誌. 62 (3), 209-215 (1999).

(本報告中にある“フジカラー”, “FUJICOLOR”, “EVER-BEAUTY”, “ROCKY”は富士写真フィルム(株)の商標です。)