

## 論文

バイオレットレーザー対応高感度光重合開始系及びその  
フォトポリマー CTP への応用\*High Sensitive Photopolymerization Initiator System Using Violet  
Laser and Its Application to Photopolymer CTP Plate\*

渋谷 明規\*\*・小泉 滋夫\*\*・國田 一人\*\*

Akinori SHIBUYA\*\*, Shigeo KOIZUMI\*\*, and Kazuto KUNITA\*\*

\*\*Fuji Photo Film Co.,LTD.

4000, Kawashiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka, 421-0396 JAPAN

## Abstract

A highly sensitive photopolymerization system by using violet laser (405nm) was investigated. The photopolymerization composition which contains an initiator and a high fluorescent dye shows efficient sensitization of the system. The photosensitization mechanism seems to be a singlet energy transfer process. The higher photosensitization efficiency based on a repression of thermal relaxation from the excitation state was obtained from newly designed dye material. The photopolymerization system was applied to the computer to plate (CTP) technology, a digital printing plate, to develop Fuji Film i-Presso P-NV for the violet laser. This CTP plate system reveals the advantages of high productivity on plate making and also handling under a brighter safelight compared to a current first generation system using a conventional FD-YAG laser (532nm).

## 1. はじめに

印刷分野では、レーザー光をデジタル化された画像情報に従って走査し、直接的に印刷版を作製する CTP (コンピュータ トゥ プレート) システムに適合する平版印刷版原版を得ることが重要な技術課題となっている<sup>1,2)</sup>。上記 CTP 方式の一つとして、感光スピードに優れた光重合性材料に対し 532nm に発振波長を有する FD-YAG レーザーで描画するフォトポリマー CTP 版材が提案されている<sup>3)</sup>。しかし、さらなるシステムコスト削減、描画速度の高速化による安価—生産性向上、より明るい黄色灯セーフライト下での取り扱い性付与による作業環境性向上が望まれている。

一方、近年、InGaN 系の材料を用いた 405nm に発振波

長を有するバイオレットレーザーが実用化され、従来フォトポリマー CTP 版材に対し、上記要望を満足するシステムが実現可能となってきた。すなわち、安価—高生産性は、スピナーミラーの小型&高速化によるレーザー自体の低コスト化と光源波長短波化による描画速度向上により、作業環境性は、光源波長短波化による黄色灯に感光しない感材設計により向上可能である。しかし、上記システム実現には、バイオレットレーザー露光に十分な感度を有するより高感度な新規な光重合開始剤及び増感色素からなる光重合開始系が必要であり、検討を行った。その結果、光吸収効率及び増感効率に優れたバイオレットレーザー対応高感度光重合開始系を見出すことに成功した。さらに、その光重合開始系をフォトポリマー CTP 版材に応用することで、安価—高生産性かつ作業環境性に優れたバイオレットレーザー対応フォトポリマー CTP 版材 (i-Presso P-NV) を実現したので報告する。また、高感度光重合開始系<sup>4,5)</sup>は、広くイメージング分野において、切望される技術であり、

\* 2005 年 1 月 20 日受理

\*\* 富士写真フイルム (株)

(〒 421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4000 番地)

例えば、光造形、ホログラフィーといった画像形成材料分野や、フォトレジスト等の電子材料分野、又は、インクや塗料、接着剤等の光硬化樹脂材料分野に利用される<sup>6,7)</sup>。

## 2. 実験

### 2.1 励起エネルギーの算出

増感色素の電子吸収スペクトルと蛍光スペクトルを規格化し、その交点に当たる波長のエネルギーを励起エネルギーと定義し、算出した。電子吸収スペクトルは THF 溶媒を用い Varian 社製 UV-Vis-NIR Spectrophotometer Cary5G 型分光光度計を用いて透過スペクトルを測定した。また、蛍光スペクトルは増感色素を含有するポリマーマトリックスを作成し、JOBIN YVON 社製 SPEX Fluorolog-3 型蛍光分光光度計を用いて、フォトカウンティングモードで測定した。

### 2.2 励起一重項状態の酸化電位 (Eox\*) の算出

北斗電工株式会社製ポテンシオメータ (GPIB POTENTIostat/GALVANOSTAT HA-501G 及び ARBITRARY FUNCTION GENERATOR HB-105) を使用し、参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt 電極を用い、電解質として過塩素酸テトラブチルアンモニウム塩を添加したアセトニトリル中で酸化電位を測定した。実測した酸化電位から、上記で定義した励起エネルギーを引いた値を励起一重項状態の酸化電位と定義した。

### 2.3 感度評価

親水化処理されたアルミ支持体上に、光重合開始剤、増感色素、重合性多官能モノマー、アルカリ可溶性バインダー、顔料からなる感光性樹脂を設け、さらにその上に PVA を主成分とした酸素遮断層を設けることで、光重合性の感材を作成した。このように得られた感材上に、富士写真フィルム (株) 製の富士ステップガイド ( $\Delta D = 0.15$  で不連続的に透過光学濃度に変化するグレースケール) を密着させ、光学フィルターを通したキセノンランプにより既知の露光エネルギーとなるように露光を行った。短波半導体レーザーへの露光適性を見積もる目的で、光学フィルターとしてケンコー BP-40 を用い、露光を行った。その後、pH12.0 のアルカリ現像液に 25°C、10 秒間浸漬し、現像を行い、画像が完全に除去される最高の段数を読み、その露光エネルギー量を求め、感度を算出した (単位、 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )。

### 2.4 感光膜の不溶化率測定

感度評価の項と同様に作成した感材を、光学フィルターとしてケンコー BP-40 を用い、露光を行った。さらに 120°C で 20s 間、感材を加熱した後、アセトン/DMSO からなる溶剤に 2 時間、浸漬させた。浸漬前後の重量減少率を測定し、感光膜の不溶化率とした。

## 3. 結果と考察

### 3.1 層構成と感光層材料

本研究の高感度光重合開始系は、バイオレットレーザー露光により発生するラジカルが多官能モノマーと反応し重合硬化するフォトポリマー CTP 版材への応用を考えている (Fig.1)。Table.1 に示す感光層構成及び感光層材料を用いて検討を行った。

技術課題は、① バイオレットレーザー光を効率的に吸収するための光重合感光層の感光波長制御、つまり光源に適合化させるために分光感度が 405nm 周辺にあること、② 光増感プロセスの高効率化 (30mW の低出力レーザーで十分なラジカルを発生できる感度:  $60\text{-}90\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) の 2 つである。以下検討内容を詳述する。

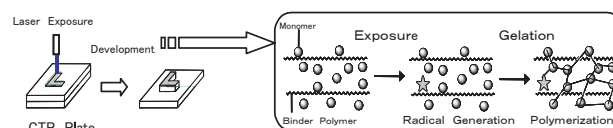


Fig.1 Process of image formation

Table.1 Composition and material of photo sensitive layer

Over Coat Layer	
Photopolymerization Layer	Photopolymerization Initiator Photo Sensitizing Dye Photopolymerization Monomer Alkali Soluble Binder Polymer Pigment
Aluminium Support	

### 3.2 バイオレットレーザー対応高感度光重合開始系の検討

#### 3.2.1 ラジカル発生プロセス

本研究では、光吸収及び光増感プロセスを担う増感色素とラジカル生成を担う光重合開始剤からなる複合開始系の検討を行った。複合開始系のラジカル発生プロセスに関する一般的な概念を Fig.2 に示した<sup>8)</sup>。すなわち、増感色素が 405nm のレーザー光を吸収し励起一重項状態になる (光吸収プロセス)。次に励起色素と光重合開始剤が相互作用 (光増感プロセス) し、重合開始ラジカルを発生する。つ

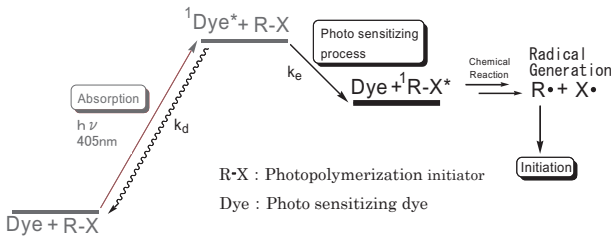


Fig.2 Radical generation process of photo initiator

まり、各プロセス上増感色素が最も重要な働きをする。前述の2つの技術課題を解決するために「バイオレットレーザー対応高感度増感色素」の設計を行った(増感色素の405nmレーザー光吸収高効率化と光増感プロセス高効率化)。

3.2.2 光吸収高効率化

増感色素の吸収波長をレーザー光源に適合させることを

考え、400nmに吸収波長を有する増感色素の探索を行った。スチリル系、メロシアニン系、クマリン系、その他様々な増感色素について吸収波長を調べた(検討を行った増感色素の構造例をFig.3に示す)。その結果、スチリル系及びメロシアニン系の増感色素が吸収効率の点で優れていることが分かった(Fig.4)。

さらに、上記増感色素に関しバイオレットレーザー露光による重合感度を調べた(開始剤としては市販のチタノセン化合物を用いた)。その結果、吸収効率に優れたスチリル系及びメロシアニン系の増感色素が重合感度に優れることが分かった(Fig.5)。

その中で、最も高感度であったアミノスチリル系増感色素について、さらに光増感プロセスの効率化に関する検討を行った。

3.2.3 光増感プロセス高効率化

光重合開始系における光増感プロセスについては、電子移動反応およびエネルギー移動反応による増感プロセスが

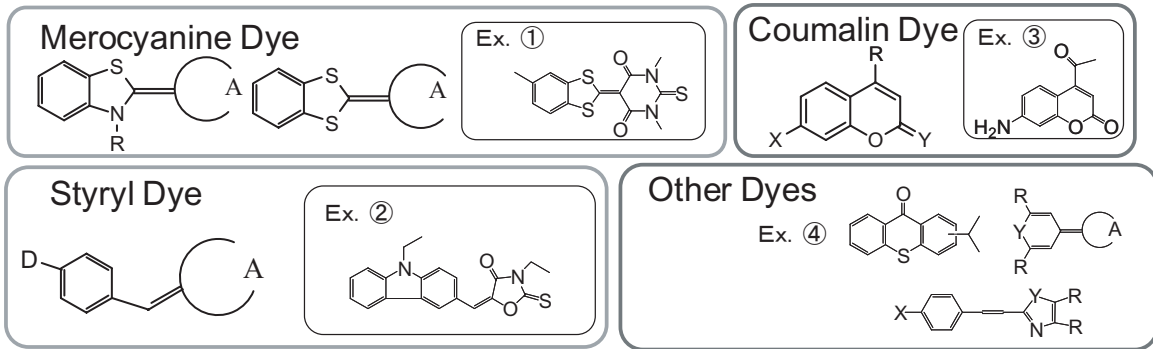


Fig.3 Example of photo sensitizing dyes

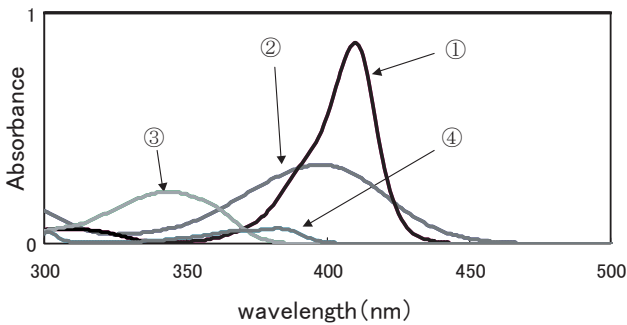


Fig.4 Absorption spectrum of various photo sensitizing dyes in THF solution : concentration  $1.00 \times 10^{-5}M$

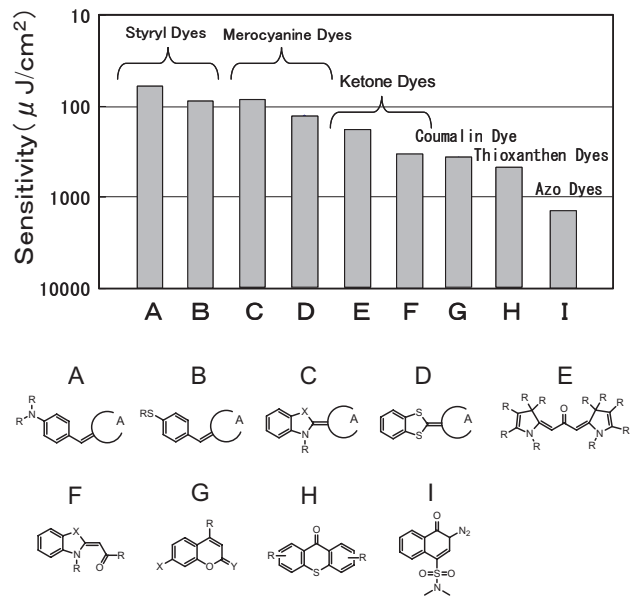


Fig.5 Sensitivity of photo sensitizing dyes

考えられるが、解析的実験結果から励起一重項増感色素から光重合開始剤への一重項エネルギー移動による増感プロセスを推定した。その傍証となる実験結果の一例を Fig.6, Fig.7 に示す。

① 励起エネルギーと感度の相関 (Fig.6)

電子移動増感効率の指標となる励起一重項状態の酸化電位 (以下励起酸化電位: Eox\*) を揃えた色素において励起エネルギーと感度に相関があり、励起エネルギーが高いほど感度が高くなることが分かった。

② 励起一重項状態の酸化電位 (Eox\*) と感度の相関 (Fig.7)

励起酸化電位 Eox\* と感度の間には相関が見られず、むしろ Eox\* 値の絶対値が小さい色素 (電子供与性の低い電子移動効率の低い色素) の方が高感度であった。

以上の結果を踏まえ、一重項エネルギー移動高効率化という観点で増感色素の分子設計に取り組んだ。光化学的には、エネルギー移動効率は増感色素発光スペクトルと開始剤の吸収スペクトルの重なり積分に相関し、両者の重なりが大きい方が高効率となることが知られている<sup>8)</sup>。従って、増感色素の光物性としては発光強度を向上させることが重要となる (Scheme1, Fig.8 : 電子交換機構によるエネルギー移動反応における重なり積分のイメージ図)。

そこで、3.2.2 節で述べた吸収特性 / 重合感度良好なアミノスチリル系増感色素をリード化合物として、発光強度向上、即ち、高発光化の分子設計を行った。スチリル系増感色素は、メチン鎖部位が分子回転しやすい構造をしており、発光強度向上が難しいことが予想されたが、リード化合物に対し 5 倍の発光強度を有する新規の高発光増感色素を見出した (Fig.9)。

上記増感色素の高発光要因について考察を行った。モデル化合物の分子軌道計算結果 (AM1 計算) を Fig.10 に示したが、増感色素 LUMO の電子密度が、メチン鎖上に大きく広がっており、励起状態において a-b ボンドの二重結合性の増大が顕著になることが伺える。このことから、今

(Dipole-dipole mechanism)  $k \propto \int f_{Dye} \cdot \epsilon_{in} d\nu / \nu^4$   $f_{Dye}$ : Emission spectrum of dye  
 (Electron exchange mechanism)  $k \propto \int f_{Dye} \cdot \epsilon_{in} d\nu$   $\epsilon_{in}$ : Absorption spectrum of initiator

Scheme 1 Kinetic constant of energy transfer : k

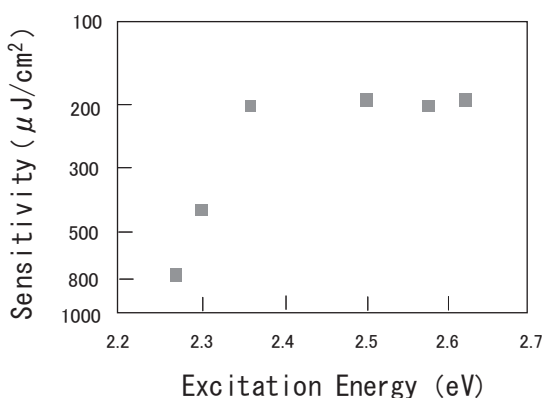


Fig.6 Correlation of excitation energy and sensitivity

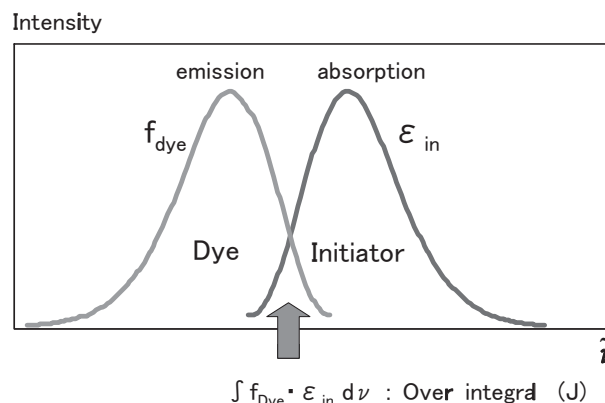


Fig.8 Absorption and emission spectrum showing the overlap region and the corresponding overlap integral J

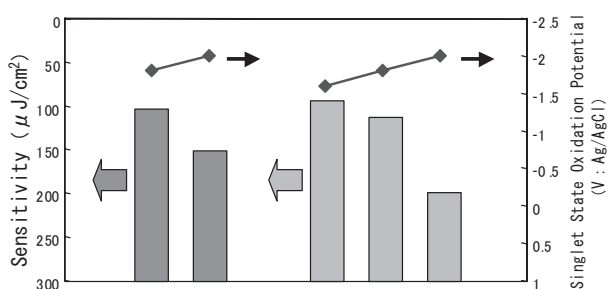


Fig.7 Correlation of singlet state oxidation potential and sensitivity

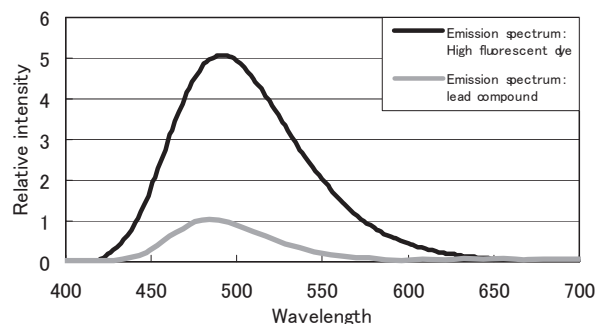


Fig.9 Fluorescence emission spectrum of photo sensitizing dye

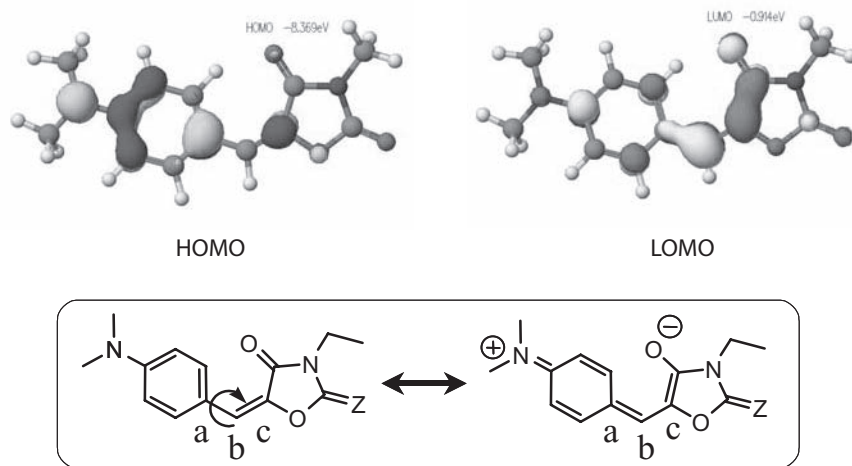


Fig.10 Molecular orbital calculation (AM1) of high fluorescent dye

回見出した増感色素の高発光要因は励起状態において $\pi$ 系の剛直性が増加することで熱的失活を抑制していることに起因しているものと推定している。

また、この高発光増感色素に対しチタノセン化合物を消光剤として用いた場合のPerrin Plotを作成した。その結果、消光半径は17 Åと比較的大きいことがわかった (Fig.11)。また、蛍光消光率も70%程度と高く、効率の

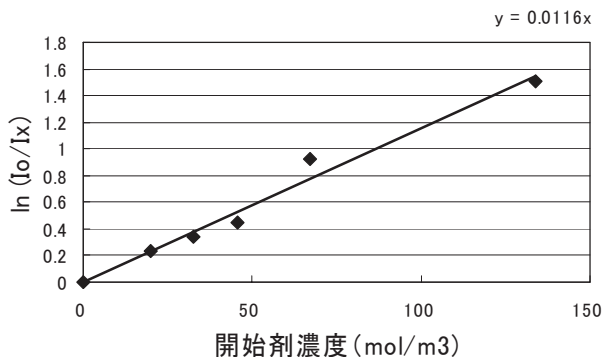


Fig.11 Perrin plot of high fluorescent dye

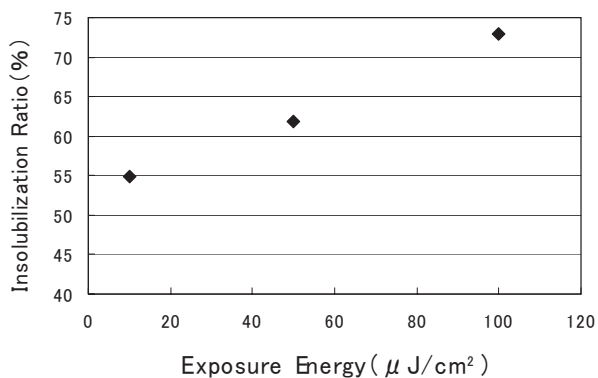


Fig.12 Insolubilization ratio of high fluorescent dye

よいエネルギー移動反応を示唆している。

さらに、本報で報告した光重合開始系を多官能モノマー/バインダーポリマーマトリックスに導入した感光層を作成し、バイオレットレーザー露光した後の不溶化率を測定した (Fig.12)。その結果、感光層の不溶化率はバイオレットレーザーの実用露光量領域 (50 ~ 100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) において60 ~ 70%に到達しており、感光膜を十分に重合、硬化していることが分かった。

### 3.3 フォトポリマーCTP版材 (P-NV) への応用

今回検討を行ったバイオレットレーザー対応高感度光重合開始反応の高感度フォトポリマーCTP版材への応用を検討した。従来のFD-YAGレーザー (200mW, 532nm) 対応フォトポリマーCTP版材LP-NXは、赤色灯暗室下での取り扱いが必須であり作業環境の向上が望まれていた。それに対し、InGaN系バイオレットレーザー (30mW, 405nm) を利用することで、現用システムに対し黄色灯下での取り扱いを可能にし、さらに安価で生産性を向上させたシステムの構築が可能である (Fig.13)。

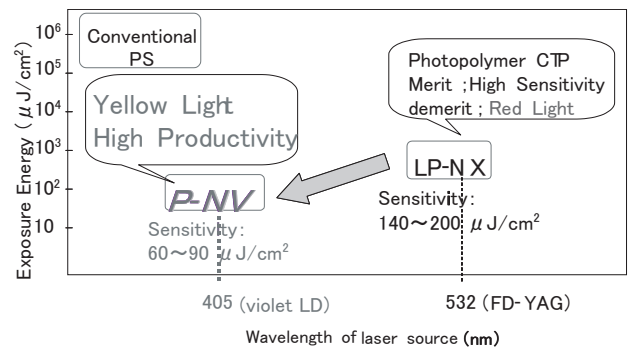


Fig.13 Position of photopolymer CTP system using violet laser



本報において述べたバイオレットレーザー対応高感度光重合開始系をフォトポリマー CTP 版材に応用することで、LP-NX に対し、版材分光感度の 100nm 短波化、2～3 倍の高感度化に成功し、安価—高生産性かつ作業環境性に優れたフォトポリマー CTP 版材 (i-Presso P-NV (以下 P-NV)) を実現した<sup>9)</sup>。P-NV の分光感度、特性曲線を Fig.14, Fig.15 に、主要性能を Table.2 に示した。

Table.2 Main performance of P-NV

<b>Safe light</b>	: Orangeyellow Light 「FV30」
Light source	: Violet Laser (405nm,30mW)
Sensitivity	: 60-90 $\mu$ J/cm <sup>2</sup>
Resolution	: 200line 2-98%
Press Life	: 200000 sheets (UVink 100000sheets)

#### 4. まとめ

光吸収高効率化、光増感プロセス高効率化を観点に分子設計した新規高発光増感色素により、バイオレットレーザーに対応した高感度光重合開始系の構築に成功した。また、この高感度光重合開始系をフォトポリマー CTP 版材に応用することで、従来フォトポリマー CTP 版材に対し、安価—高生産性かつ作業環境性に優れたバイオレットレーザー対応フォトポリマー CTP 版材 (i-Presso P-NV) を実現した。

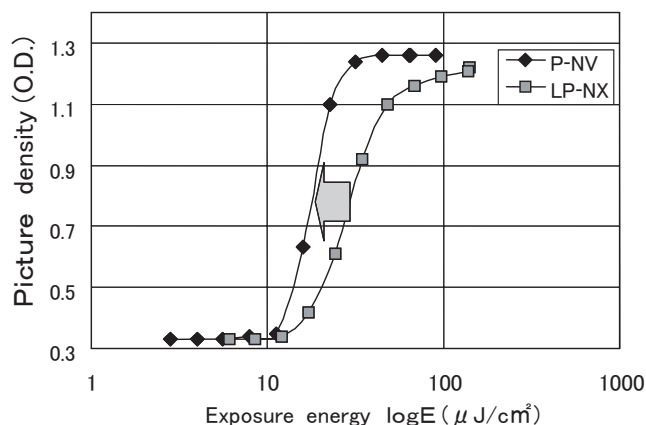


Fig.14 Characteristic Curve of P-NV

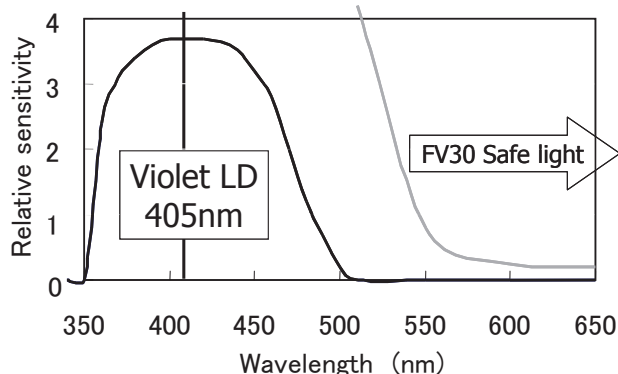


Fig.15 Spectroscopic Sensitivity of P-NV

#### 参考文献

- 1) 近藤俊一：日本印刷学会誌, **41**, 48 (2004).
- 2) 占部良彦：印刷雑誌, **87**, 3 (2004).
- 3) 近藤俊一：工業材料, **48**, 54 (2000).
- 4) Bruce M. Monroe : *Chemical Review*, **93**, 435 (1993).
- 5) R.S.Davidson : *Journal of Photochemistry and biology A: Chemistry*, **73**, 81 (1993).
- 6) J.P.Faussier : *Rapra Rev. Rep.*, **9**, 1-149 (1998).
- 7) M.Tsunooka et al. : *Prog.Polym.Sci.*, **21**, 1 (1996).
- 8) Gilbert & Baggott : "Essentials of Molecular Photochemistry" (1991).
- 9) 渋谷明規, 小泉滋夫, 國田一人：日本印刷学会第 112 回春期研究発表会講演予稿集, 56 (2004).