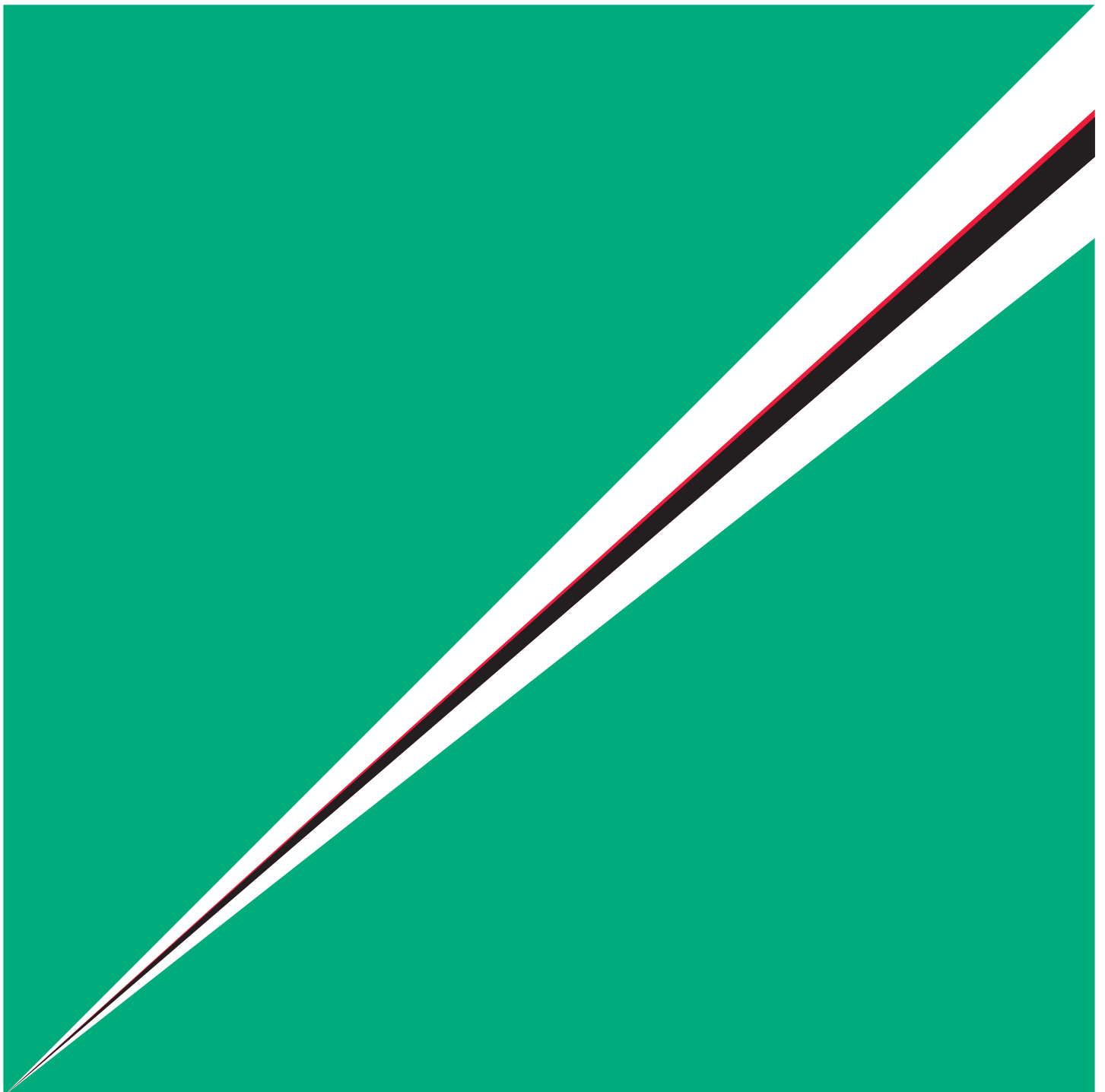


FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT

No.61-2016

富士フイルム研究報告



刊行の趣旨

富士フイルム株式会社および関連会社が行なった研究開発活動の成果を紹介するために、本誌を毎年発行する。多様な研究開発の全容を俯瞰できるように、多くの事業分野から特筆すべき新製品およびそれらに盛り込まれた技術をとりあげ、本誌に投稿された書き下ろし論文と、科学技術誌等に掲載された論文の転載により解説するとともに、過去1年間に科学技術誌や学会等の講演要旨集に公表された論文のリストを巻末に掲げる。

PURPOSE OF PUBLICATION

This annual publication is issued in order to introduce the results of research and development carried out in the laboratories of FUJIFILM Corporation and its subsidiaries. To provide an overview of our wide-ranging R&D activities across numerous business fields, this collection includes the papers, which are newly written or have already been published in various science and technology journals, regarding our noteworthy new products and novel technologies. In addition, a list of such papers published in journals and those presented at academic conferences in the past one year is attached at the end.

巻頭言

富士フイルム株式会社
執行役員 R&D統括本部長
柳原 直人



研究開発における私の原点は大学の研究室です。「研究は早く結果を出したものが勝つ。実験は正々堂々の戦争と思え。生きるか死ぬかの真剣勝負だ。」指導教官の口癖でした。ライバルより早くデータを出す者が世界を制するという考えのもと、公平性も含め厳しく鍛えられました。同時に、研究分野のみならず絵画、登山、読書、グルメなど、ありとあらゆることに好奇心を持つことの大切さも教わりました。先生のレベルには到底及ぶこともなく卒業しましたが、研究室生活が私の思考・行動様式を形成したと言っても過言ではありません。

入社後は主に、刺激（熱、圧力、光など）に応答する機能性色素、フォトポリマー、マイクロカプセルなどを用いる商品化テーマに従事しました。アナログからデジタルへの変遷に伴い、当社の事業分野と研究ターゲットが多様化する中で、私が一貫して関わってきたテーマは「光と色」を制御する機能性素材です。

ところが、その世界観は大きく広がることになりました。2014年6月に当社の技術戦略全体を俯瞰する部署に異動したことをきっかけとして改めて当社が保有するアセットの多様さを皮膚感覚で学びなおしたのです。銀塩写真事業が有する「撮影・記録・出力・保存」というフローに基づくサービスは、材料に留まらず数多くの技術アセットがあり、活用・組合せにより、多くの社会課題を解決できるポテンシャルがあるということです。今更、当たり前のことと思う方も多いでしょうが、この10年で獲得しつつある技術を含めて俯瞰して活用策を徹底的に考えたいと思っています。

同時に、社外の最新情報を取ることも重要です。競争環境があまりにも多様化しているため、どこからいつ何時、既存の技術やサービスを駆逐するものが現れるかもしれないからです。アンテナを張り巡らせるために国内外のスタートアップ企業とのコンタクトも開始しました。2015年8月には、経営戦略や事業戦略としっかり連携した技術戦略を策定・実行すべく、イノベーション戦略企画部を設立しました。事業や研究の横串を通し、社内外のアセットをしゃぶりつくすことで、当社ならではの戦略を策定・実行していくつもりです。

ところで、R&Dの底力とは何でしょうか。私は基盤技術とコア技術と考えています。コア技術は事業で勝つために必要な武器です。これは即効性がありますが、勝ち続けるためには武器を使い続ける体力が必要です。これが基盤技術。言い換えると、基盤技術とは、設計・実行・検証のサイクルを当たり前に戻す体力で、あらゆる業務に共通する概念です。例えば、R&D人材育成（人事）や研究開発費（予算）でもこのサイクルを回せなければ、研究現場をチームとして支えることができません。R&Dの活動をイノベティブに行うためにも、現場は当たり前のことを当たり前でなければならぬのです。Oxymoron すなわち、俳句・短歌では、使える文字数を制限することで逆に創造を生みやすい環境になるということです。イノベーションというと、俳句の文字数制限をなくすような種類の常識破りやルール変更に重きを置く傾向がありますが、歴史やアセットのある当社では基盤技術を磨くことこそが、イノベーションを起こす原動力になると信じています。

一方で、アセットにしがみついた老舗が衰退することも歴史が証明しています。老舗には伝統があるが、新参者には未来があるという戦いの構図です。当社の材料技術は、1934年の創業直後に足柄地区にて感光材料である乳剤、銀塩、ゼラチン、増感剤、カプラーなどの研究開発をスタートさせ、当社が刻んできた歴史とともに深耕してきました。その基盤技術があったからこそ第二の創業を加速する一翼を担えたのですが、21世紀を生き抜くためにはより広範な視点で世の中の動向を見据えて、自らが未来社会を創造していくという気概が必要です。研究テーマの設定も然りで、それを遂行する過程で基盤技術を磨き、強化していきたいと考えています。

アセットを大切にしつつも、固執しすぎず、新しい未来の創造に向けて、今一度、底力となる基盤・コア技術を再構築していく所存です。

富士フィルム研究報告

第 61 号

目 次

原 著

超解像と逐次法を応用したトモシンセシス再構成技術の開発.....	福田 航, 森田 順也, 山田 雅彦.....	1
マルチスケール光学シミュレーション技術の開発と、「アスタリフトジェリアクアリスタ」光学エビデンスへの展開	山口 義隆, 吉田 那緒子, 磴 秀康*, 谷 武晴, 中村 崇市郎, 池田 恵梨子, 大軽 郁子, ティーレ 智子, 森 淳一.....	7
軟包装用 UV インクジェットインクシステム開発.....	荒木 健次郎, 幕田 俊之.....	12
バリウムフェライト磁性体による塗布型磁気テープの高密度化研究	小柳 真仁, 諸岡 篤, 森 仁彦, 栗橋 悠一, 多田 稔生, 清水 治, 鈴木 宏幸, 原澤 建.....	17
新聞用完全無処理サーマル CTP 「SUPERIA ZN」の開発	嶋中 修知*, 光本 知由*, 西川 博史*, 園川 浩二*, 福田 翼*, 森 崇徳*.....	22
無色透明高耐熱バイオマスポリマーフィルムの開発.....	上平 茂生, 芳谷 俊英, 塚田 芳久, 安田 知一, 佐藤 幸蔵*.....	27
高耐久性と環境負荷低減を実現するモノシート型太陽電池バックシートの開発	松永 直裕, 伊藤 忠, 白倉 幸夫, 川島 敦, 牧野 純一.....	34
「アスタリフトホワイト パーフェクト UV クリアソリューション」の開発	村口 太一, 金久 真由子, 田代 朋子, 平山 平二郎, 吉田 那緒子, 境野 佳樹.....	40
機能性化粧品「アスタリフトジェリアクアリスタ」リニューアル開発.....
.....	中畝 明菜, 河野 貴胤, 北岡 弘行, 杉島 明典, 大村 現, 織笠 敦, 景山 茂樹, 柳 輝一, 境野 佳樹, 永田 幸三.....	44

転 載

1 ショット長尺撮影を実現した『FUJIFILM DR CALNEO GL™』の開発.....	榎本 淳, 源馬 耕平, 辻 哲矢.....	51
高階グラフカットによる冠動脈内腔・プラークセグメンテーション.....	北村 嘉郎, 李 元中, 伊藤 渡, 石川 博*.....	55
分光内視鏡イメージングにおける微小血管の見え方の定量化	山口 博司, 齋藤 孝明, 白石 泰士, 新井 史人*, 森本 美範, 湯浅 敦子.....	64
ハニカムフィルムを備えたマイクロウェルチップによる HepG2 スフェロイドのマイクロパターンニング培養	山崎 英数, 後藤 俊, 伊藤 晃寿, 小橋 創一, 後藤 優希*, 吉浦 由貴子*, 堺 裕輔*, 藪 浩*, 下村 政嗣*, 中澤 浩二*.....	73
保全情報マネジメントシステム「KARTEMIX」の開発と実用化.....	山木 伸吾*.....	79
データストレージ用磁気テープの長期室温保存安定性.....	片山 和俊, 珍田 裕佳, 清水 治, 後藤 靖友, 鈴木 真由美, 野口 仁.....	84
平版印刷版上で発生するポツ汚れ発生機構に関する研究.....	工藤 康太郎*, 澤田 宏和*, 難波 優介*, 田中 秀明.....	88
重合性液晶を用いた新規パターンニング技術の開発	後藤 亮司, 星野 涉, 岩橋 伸卓, 高橋 慶太, 森嶋 慎一, 柳原 直人, 沖 和宏, 山口 智彦, 高田 勝之, 伊藤 洋士.....	95
高反射銀ナノ粒子のランダム性とその局在光.....	成瀬 誠*, 谷 武晴, 安田 英紀, 豎 直也*, 大津 元一*, 納谷 昌之.....	98
EUV 露光用のネガティブトーンイメージング.....	椿 英明, 二橋 亘, 土橋 徹, 藤森 亨*, 百田 淳, 後藤 孝浩.....	106
LCD 用セルローストリアセテート (TAC) フィルムの進化：硬度、耐久性、寸法安定性を改良する新しい技術	鈴木 亮, 名倉 正人, 佐々田 泰行, 深川 伸隆, 河戸 考二, 伊藤 洋士.....	117
大振幅集団運動の理論によるレアな遷移の記述.....	津村 享佑, 前田 義高, 渡邊 裕幸.....	121
紫外 - 可視ワンショット分光 OCT の開発とヒト皮膚の in-situ 計測.....	平山 平二郎, 中村 崇市郎.....	137
カラー写真フィルムで培った技術の化粧品・医薬品・再生医療への展開.....
.....	吉岡 康弘.....	142
Sprague-Dawley 系 (Crj:CD(SD)) ラットにおける Salacia reticulata エキス末の 91 日間経口投与試験 (亜慢性毒性試験)
.....	小田 由里子, 湯浅 敦子, 植田 文教, 柿沼 千早.....	157
CMR 物質を含まない新規ポリアミドイミド樹脂の開発.....
.....	Limor BEN-ASHER*.....	166

印刷発表リスト.....	178
--------------	-------	-----

FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT

No.61

CONTENTS

Originals

Improved Tomosynthesis Reconstruction using Super-resolution and Iterative TechniquesWataru FUKUDA, Junya MORITA, and Masahiko YAMADA.....	1
Development of a Multi-Scale Optical Simulation Technique and its Application to the Analysis of "ASTALIFT JELLY AQUARYSTA"Yoshitaka YAMAGUCHI, Naoko YOSHIDA, Hideyasu ISHIBASHI*, Takeharu TANI, Soichiro NAKAMURA, Eriko IKEDA, Ikuko Ogaru, Tomoko THIELE, and Junichi MORI.....	7
Development of a UV Inkjet System for Printing Flexible PackagingKenjiro ARAKI, and Toshiyuki MAKUTA.....	12
A High-Density Recording Study on Particulate Magnetic Tape using Barium Ferrite Magnetic ParticlesMasahito OYANAGI, Atsushi MOROOKA, Masahiko MORI, Yuichi KURIHASHI, Toshio TADA, Osamu SHIMIZU, Hiroyuki SUZUKI, and Takeshi HARASAWA.....	17
Development of a Completely Process-less Thermal CTP "SUPERIA ZN" for Newspaper Printing.....Shuji SHIMANAKA*, Tomoyoshi MITSUMOTO*, Hiroshi NISHIKAWA*, Koji SONOKAWA*, Tsubasa FUKUDA*, and Takanori MORI*.....	22
Development of a Transparent and Highly Heat-Resistant Polymer Film Derived from BiomassShigeki UEHIRA, Toshihide YOSHITANI, Yoshihisa TSUKADA, Tomokazu YASUDA, and Kozo SATO*.....	27
Development of Monosheet-Type Photovoltaic Backsheet for High Durability and Environmental Impact ReductionNaohiro MATSUNAGA, Tadashi ITO, Yukio SHIROKURA, Atsushi KAWASHIMA, and Junichi MAKINO.....	34
Development of "ASTALIFT White Perfect UV Clear Solution".....Taichi MURAGUCHI, Mayuko KANEHISA, Tomoko TASHIRO, Heijiro HIRAYAMA, Naoko YOSHIDA, and Yoshiki SAKAINO.....	40
Development of the Renewed Functional Skin Care Product "ASTALIFT JELLY AQUARYSTA"Akina NAKAUNE, Takatsugu KAWANO, Hiroyuki KITAOKA, Akinori SUGISHIMA, Gen OMURA, Atsushi ORIKASA, Shigeki KAGEYAMA, Terukazu YANAGI, Yoshiki SAKAINO, and Kozo NAGATA.....	44

Reprints

Development of Ishot long-size type FPD "FUJIFILM DR CALNEO GL™".....Jun ENOMOTO, Kohei GEMMA, and Tetsuya TSUJI.....	51
Coronary Lumen and Plaque Segmentation from CTA Using Higher-Order Shape Prior.....Yoshiro KITAMURA, Yuanzhong LI, Wataru ITO, and Hiroshi ISHIKAWA*.....	55
Quantitative study on appearance of microvessels in spectral endoscopic imaging.....Hiroshi YAMAGUCHI, Takaaki SAITO, Yasushi SHIRAIISHI, Fumihito ARAI*, Yoshinori MORIMOTO, and Atsuko YUASA.....	64
Micropatterned culture of HepG2 spheroids using microwell chip with honeycomb-patterned polymer filmHidekazu YAMAZAKI, Shun GOTOU, Koju ITO, Souichi KOHASHI, Yuki GOTO*, Yukiko YOSHIURA*, Yusuke SAKAI*, Hiroshi YABU*, Masatsugu SHIMOMURA*, and Kohji NAKAZAWA*.....	73
Maintenance Information Management System Development and Implementation of "KARTEMIX".....Shingo YAMAKI*.....	79
Long term stabilities of magnetic tape for data storage in office environment.....Kazutoshi KATAYAMA, Yuka CHINDA, Osamu SHIMIZU, Yasutomo GOTO, Mayumi SUZUKI, and Hitoshi NOGUCHI.....	84
The Study of Spot Scumming Generating Mechanism on Lithographic Printing PlateKotaro KUDO*, Hirokazu SAWADA*, Yusuke NAMBA*, and Hideaki TANAKA.....	88
A New Patterning Technology with Polymerizable Liquid Crystals.....Ryoji GOTO, Wataru HOSHINO, Nobutaka IWAHASHI, Keita TAKAHASHI, Shin-ichi MORISHIMA, Naoto YANAGIHARA, Kazuhiro OKI, Tomohiko YAMAGUCHI, Katsuyuki TAKADA, and Yoji ITO.....	95
Randomness in highly reflective silver nanoparticles and their localized optical fieldsMakoto NARUSE*, Takeharu TANI, Hideki YASUDA, Naoya TATE*, Motoichi OHTSU*, and Masayuki NAYA.....	98
Negative-tone imaging with EUV exposure.....Hideaki TSUBAKI, Wataru NIHASHI, Toru TSUCHIHASHI, Toru FUJIMORI*, Makoto MOMOTA, and Takahiro GOTO.....	106
Evolution of Cellulose Triacetate (TAC) Films for LCDs: Novel Technologies for High Hardness, Durability, and Dimensional StabilityRyo SUZUKI, Masato NAGURA, Yasuyuki SASADA, Nobutaka FUKAGAWA, Koji KAWATO, and Yoji ITO.....	117
Rare transition event with self-consistent theory of large-amplitude collective motionKiyosuke TSUMURA, Yoshitaka MAEDA, and Hiroyuki WATANABE.....	121
Development of ultraviolet- and visible-light one-shot spectral domain optical coherence tomography and in situ measurements of human skinHeijiro HIRAYAMA, and Sohichiro NAKAMURA.....	137
Development of Expertise Cultivated with Color Photographic Film in Cosmetics, Pharmaceuticals, and Regenerative MedicineYasuhiro YOSHIOKA.....	142
A subchronic oral toxicity study of Salacia reticulata extract powder in ratsYuriko ODA, Atsuko YUASA, Fumitaka UEDA, and Chihaya KAKINUMA.....	157
NOVEL CMR FREE PAI [POLYAMIDE IMIDE] RESINSLimor BEN-ASHER*.....	166

Published Papers List	178
------------------------------------	-----

* Co-researcher outside FUJIFILM Corporation

超解像と逐次法を応用したトモシンセシス再構成技術の開発

福田 航*, 森田 順也*, 山田 雅彦*

Improved Tomosynthesis Reconstruction using Super-resolution and Iterative Techniques

Wataru FUKUDA*, Junya MORITA*, and Masahiko YAMADA*

Abstract

Tomosynthesis is a three-dimensional imaging technology developed for use with limited view angle projection data. Because of effective reduction in the overlapping visibility of the normal tissue and lesion of interest, the detection of pathological lesions is improved relative to what can be achieved using conventional mammography. However, because of the limited viewing angle, tomosynthesis is not sufficient for exact tomography reconstruction. To address this problem, we have developed a novel reconstruction algorithm for use with tomosynthesis that incorporates super-resolution and iterative techniques. This article outlines this new reconstruction technology and uses actual experimental results to demonstrate its utility.

1. はじめに

マンモグラフィは、乳がんの早期発見や診断のために広く臨床で利用されているが、正常な乳腺構造と病変が重なった場合に検出が難しく、平面上に投影された画像から病変の広がり等の診断情報を読み解くには高度な読影技術が必要になる。こうした問題を受け、複数の角度から投影画像を撮影し、断層像を再構成することで画像上の構造の重なりを低減するトモシンセシスと呼ばれる機能が開発された。当社はこの機能を搭載した乳房撮影装置「AMULET Innovality」を2013年から発売している。

トモシンセシスを用いた読影は、マンモグラフィ単独の読影に比べて、乳腺の多い領域に隠された病変検出や良悪性判断に有用であることが示されている¹⁾。また、マンモグラフィ撮影と同じ装置で同時に撮影できるため、超音波などの別検査が必要な装置に比べ受診者の負担が少ない。一方で、マンモグラフィに追加の撮影が必要なため、X線による被ばくが増加する等の課題がある。本稿では最初にトモシンセシスの原理とその課題について述べ、それらを改良するために開発した再構成技術とその効果について紹介する。

2. トモシンセシスの原理と課題

2.1 再構成法の原理

トモシンセシスやCTにおいて、断層画像を生成する再構成法はFBP法 (FBP : Filtered Back Projection) と呼ばれる

方法が広く利用されている。Back Projectionとは、X線が被写体を透過した経路を逆にたどることで、被写体の断層を算出する方法である。特定の高さの断層面を生成する場合は、各々の投影画像を断層高さに応じて位置を合わせた後に画素値を加算することで実現できる (Fig. 1)。これにより、断層面と同じ高さにある構造は強調され、異なる高さにある構造は平均化により減弱される。FBP法は、Back Projection時に高周波を強調するフィルタを加えることで、明瞭な断層画像の生成を実現している^{2) 3)}。

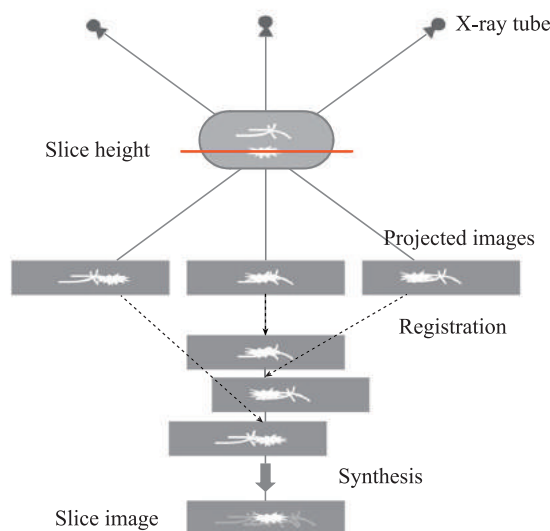


Fig. 1 Tomosynthesis data acquisition and the back projection process

本誌投稿論文 (受理2015年12月7日)

*富士フイルム (株) R & D 統括本部
画像技術センター

〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

* Imaging Technology Center

Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation

Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8538, Japan

2.2 トモシンセシスの課題

トモシンセシスは正常な乳腺構造と病変の画像上の重なりを低減することで読影に有用な情報を得ることができるが、通常のマンモグラフィと比較すると劣点も存在する。トモシンセシスの3つの課題を順に説明する。

1つ目の課題は、焦点面以外の構造の写り込みである。トモシンセシスは投影角度が制限されているため、原理的に完全な断層面を再現できず、焦点面以外の構造が断層面に写り込む。この焦点面以外の構造の写り込みにより、乳腺や腫瘍の濃淡情報がなくなる場合がある。このため通常のマンモグラフィ画像と断層像を比較し、断層で低下する濃淡情報を補う等の読影時の工夫が必要になる⁴⁾。

2つ目の課題は、画像鮮鋭度の低下である。トモシンセシスではX線管球を移動させながら複数の画像を撮影するため、撮影時間が長くなり撮影中の体動が発生する確率が高くなる。これを防ぐため、撮影のたびにX線管球を止めるのではなく、一定速度でX線管球を走査しながら撮影する装置が多い。また、撮影時に画素を数画素まとめて読み込むことで撮影時間を短縮している。しかしながら、こうした撮影時の工夫は通常のマンモグラフィ撮影よりも画像の鮮鋭度が低くなる原因になる。

3つめの課題は被ばく量の増加である。トモシンセシス撮影をマンモグラフィに追加するとその分被ばく量が増加することになる。AMULET Innovalityは、通常のマンモグラフィ撮影にトモシンセシス撮影を加えても被ばく量はMQSA (Mammography Quality Standards Act and Program) で推奨するマンモグラフィの被ばく量を下回っている。しかしながら、より安心して受診してもらうためには、被ばく量を低減することは重要な課題である。

3. 課題を解決するための再構成技術

前節で述べたトモシンセシスの課題を改良するため、3つの技術要素を持つ再構成処理を開発したので、順に説明する。

3.1 焦点面以外の構造の抑制技術

すでに述べた通り、FBP法を用いると断層画像に焦点面以外の構造の写り込みが原理的に発生する。この写り込みを抑制するためにさまざまな研究がされている。

代表的な方法として、投影画像で高いコントラストを持つ物体を識別し、影響を受けないように再構成する方法がある⁵⁾。この方法は人工物や石灰化等の高コントラスト構造の写り込

みの抑制には有効であるが、乳腺構造などの淡い構造に起因する構造の写り込みを除去できない。

もうひとつの方法として、逐次再構成と呼ばれる方法がある^{6) 7)}。この逐次再構成の概念は次に示すステップで説明できる (Fig. 2)。

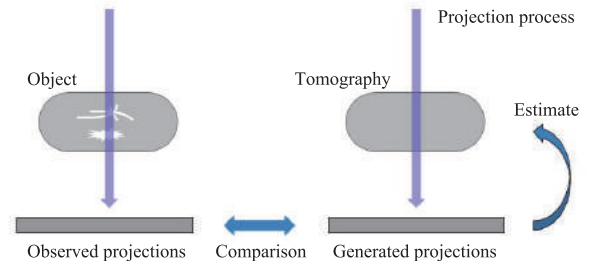


Fig. 2 Iterative reconstruction process

- Step1. 初期断層画像を生成する。
- Step2. 被写体が検出器に投影されるプロセスを模擬し、断層画像から投影データを生成。
- Step3. 生成した投影データと実際に観測した投影データを比較し誤差量を算出。
- Step4. 誤差量が小さくなるように断層画像を推定し更新。
- Step5. Step2-4を繰り返す。

このステップで逐次的に断層画像を推定し、焦点面以外の構造の写り込みを低減することができる。

逐次再構成は断層画像の推定を何度も繰り返す必要があるため膨大な処理時間が必要になるが、近年の計算機の高性能化に伴い、CTの分野を中心に実用化が進んでいる。

提案する再構成技術は、この逐次再構成の原理に基づいている。高精細でデータ量の大きなトモシンセシスでは、逐次再構成による処理時間の増加が大きな問題となる。本技術では、投影プロセス時に必要な座標計算を最適化することで演算時間を大幅に短縮し、さらにGPUを用いた超並列化演算により、実用的な演算時間を実現した。研究機環境 (GPU : NVIDIA Quadro K4200) で、2364 × 2964画素サイズの断層画像1枚あたりの生成に約400msecの高速演算を実現した。

石灰化 (高コントラスト構造) と乳腺 (低コントラスト構造) を模擬したファントム画像で、焦点面以外の構造の写り込みを比較した結果を Fig. 3 に示す。焦点位置を基準 (0mm)

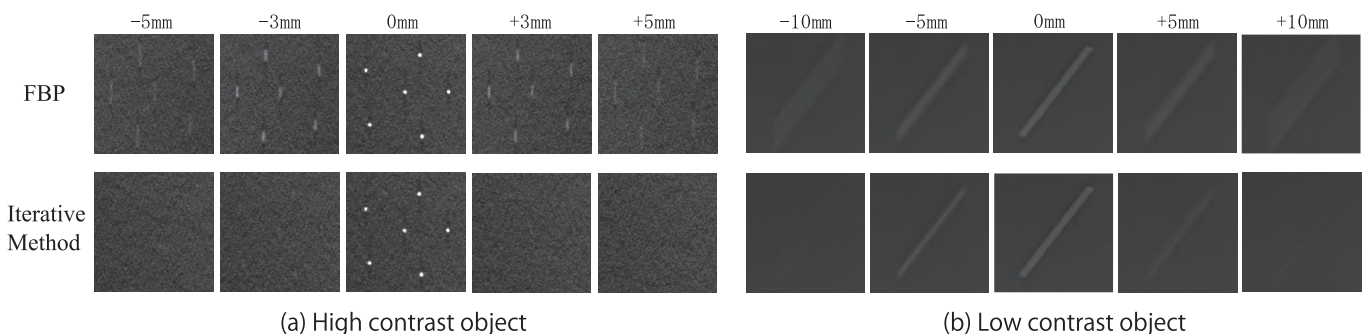


Fig. 3 The effect of iterative reconstruction

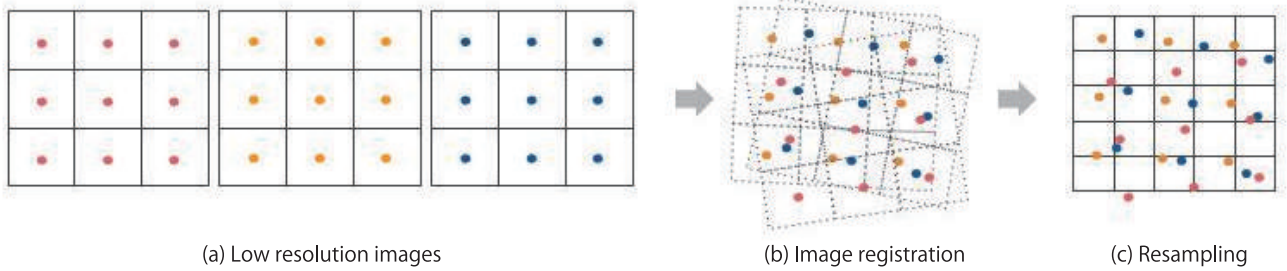


Fig. 4 Image super-resolution process

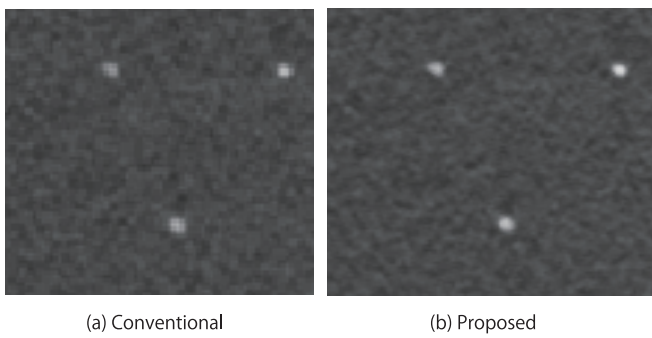


Fig. 5 The effect of sharpness improvement

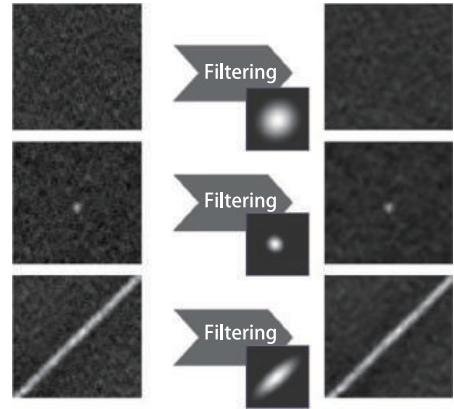


Fig. 6 Improvement in image granularity

として、前後の本来は構造が存在しない高さ位置での断層画像を左右に並べる。焦点位置(0mm)でピントのあった構造が、FBP法では焦点面からずれた場合でも写り込むが、逐次再構成を用いた提案手法の場合は、焦点面からずれた場合の写り込みが抑制されていることがわかる。

3.2 鮮鋭度低下を防ぐ微細構造の復元技術

石灰化や乳腺構造等の微細構造の視認性を向上するため超解像技術を再構成に応用した。超解像とは撮影機器が持つ物理限界を超えて、観測画像よりも高解像度の画像を生成する技術である。わずかず異なる情報を持つ観測画像を複数枚用意することで、実質的により細かいサンプリング間隔を持つ情報を取得することができる^{8) 9)}。超解像の基本原則をFig. 4を用いて説明する。わずかに異なる位置から撮影された複数枚の観測画像セット (Fig. 4a) を、観測画像のサンプリング間隔よりも細かな精度で位置合わせし、同一空間上にプロットする (Fig. 4b)。この空間上ではより細かな間隔で画素格子を定めても格子内に情報が含まれることになるため、単純な補間処理では得ることができない情報を復元することができる。

トモシンセシスでは異なる位置から複数の投影画像を撮影するため、超解像を実現するために必要な情報量を持っている。ただし、単純な位置合わせとは異なり投影プロセスでの位置ずれを画素毎に正確に考慮する必要がある。Fig. 5に石灰化を模擬したファントム画像の例を示す。わずかな位置ずれを考慮しない従来法 (a) で再構成した断層画像に比べ、超解像を応用した提案手法 (b) では石灰化の視認性が大幅に向上していることが確認できる。

3.3 低線量撮影時の粒状改善技術

撮影時に線量を下げると、検出器に到達するX線が少なくなるために量子ノイズが相対的に増加し、信号がノイズに埋もれる。そこで、再構成時に「構造を持たないノイズ」成分を抽出し、これを低減することにより粒状性を改善する。Fig. 6に粒状改善技術の概要を示す。ノイズ成分を抽出するため、点や線などの人体構造に合わせたフィルタを設計し、設計したフィルタを用いて断層画像に構造パターンに応じて異なる特性のフィルタをかける。これにより、石灰化や乳腺構造といった複雑なパターンが存在する領域であっても画像を劣化させずに粒状を改善する。

構造に応じたフィルタ処理による効果をFig. 7に示す。構造に応じたフィルタ処理を適用した (b) では、石灰化の鮮鋭度を維持したまま粒状性を抑制できていることがわかる。

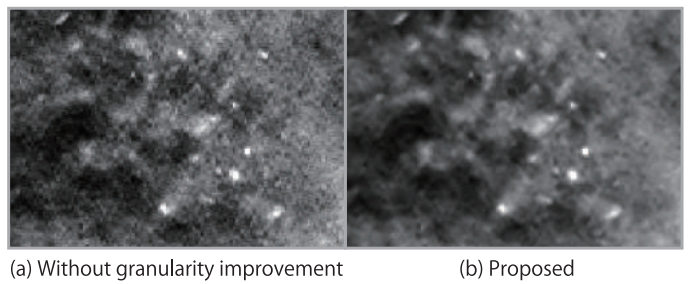


Fig. 7 The effect of granularity improvement

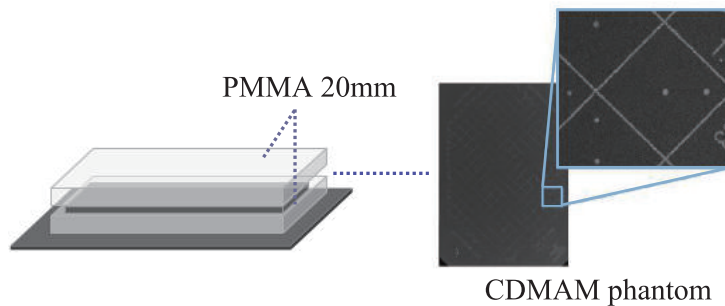


Fig. 8 Study conditions when using a CDMAM phantom

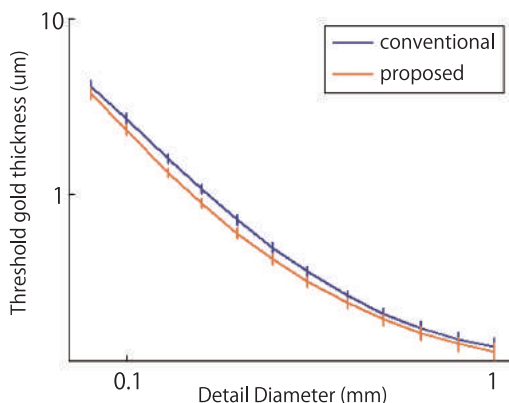


Fig. 9 The result of threshold contrast measurements at the same dose

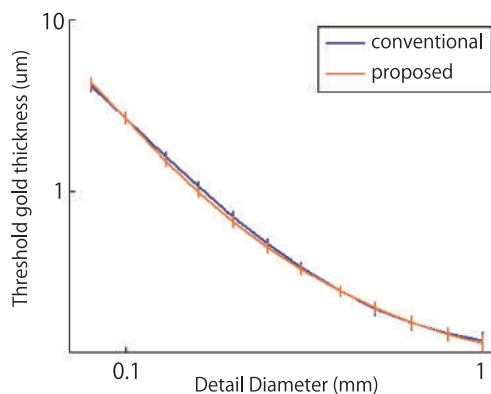


Fig. 10 The result of threshold contrast measurements at a 40% lower dose



(a) Conventional



(b) Proposed (40% decrease in dose)

Fig. 11 Image comparisons with a CDMAM phantom

4. 物理評価による定量化

提案する再構成技術を物理測定により評価する。本実験では撮影装置としてAMULET Innovalityを用い、当社装置に搭載されているFBP法をベースに改良した独自再構成処理（以下では従来法と呼ぶ）と比較する。

4.1 信号検出能（CDMAMによる計測結果）

提案する再構成処理での画像信号検出能を従来法と比較する。Fig. 8に示すように、CDMAMファントムは格子点の中心と四隅のうち1箇所には円盤が埋め込まれており、1組の円盤の直径と厚さは格子点ごとに異なる。目視評価ではすべての格子に対する円盤の位置を解答することにより、視認限界を示す曲線を描き画質を定量化するが、解析ソフトを使用することで簡便に算出できる。本実験はCDMAM type 3.4と解析ソフト（CDMAM analyzer ver.1.5.5）を用いた¹⁰⁾。

本実験ではFig. 8に示す通り、厚さ20mmの亚克力板2

枚の間にCDMAMファントムを挟み、高線量（W/AI 33kV, 40mAs）と低線量（W/AI 33kV, 25mAs）で各々16枚ずつ撮影した。生成した断層画像の中から最も焦点のあった断層画像を抜き出し解析ソフトで算出した。

同等線量で撮影した従来法と提案法の結果をFig. 9に示す。この曲線は下になるほど画質がよく、小サイズかつ低コントラストの信号を描出できていることを示している。同等線量の場合、提案手法で算出した曲線が常に従来法の下になり、検出能が向上する結果となった。また、高線量で撮影した従来法と低線量で撮影した提案法を比較した結果をFig. 10に示す。この場合、従来法で算出した曲線と低線量撮影し提案手法で算出した曲線はほぼ一致しており、検出能で劣らない結果となった。

CDMAM画像の焦点があった断層面の画像をFig. 11に掲載する（従来手法と線量を約40%低減した提案手法）。この例では、格子の中に埋め込まれている円盤の視認性低下は見られない。

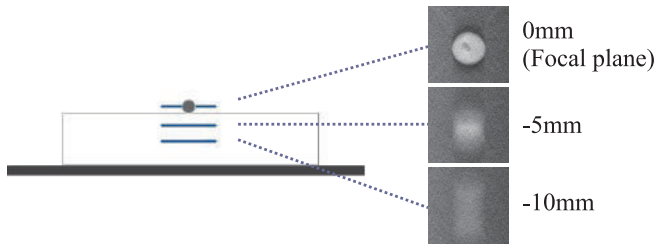


Fig. 12 Study conditions when using an acrylic ball phantom

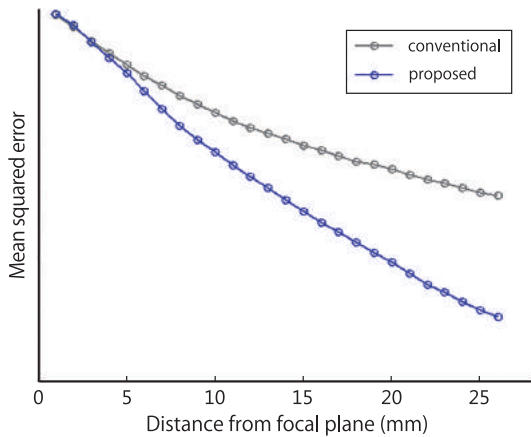
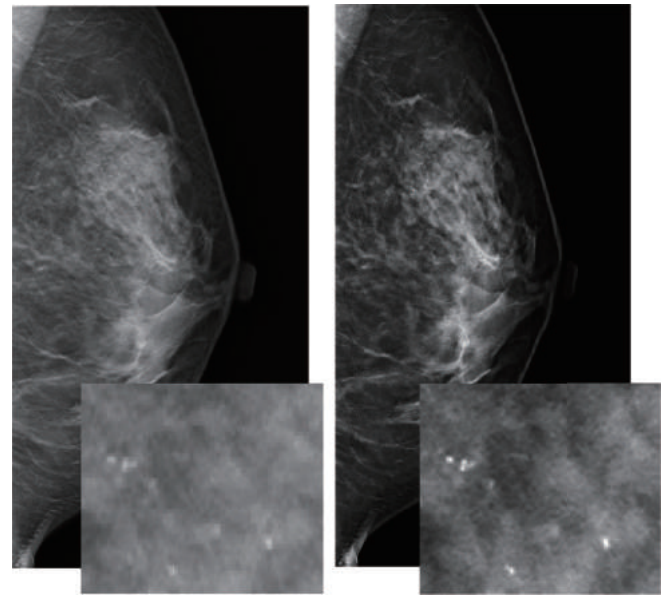


Fig. 13 Results of applying contrast to the acrylic ball



(a) Conventional

(b) Proposed

Fig. 14 Clinical example

4.2 焦点面以外の構造の写り込み計測

アクリル球を用いたファントムを撮影し、焦点以外に写りこむ構造を定量化する。6cmのアクリル板の上に15mmのアクリル球を配置し、断層画像を再構成する (Fig. 12)。

アクリル球が存在する領域を3cm×3cmの範囲で切り出し、背景濃度との二乗誤差を計測することにより、高さ毎の構造の写り込み量を従来法と提案法の各々で計測した。

Fig. 13にアクリル球構造の写り込みの計測結果を示す。グラフは焦点面での二乗誤差量を1とし、構造の写り込みがない背景濃度の二乗誤差を0として正規化した。いずれの方法でも焦点面から離れるにつれて、構造の写り込みが小さくなっているが、提案手法の方が構造の写り込みがより少ないことがわかる。

5. 臨床への適用

人体画像に対して、従来法と提案手法を適用した結果を Fig. 14に掲載する。画像は撮影角度±7.5°の振り角で撮影した。従来法と比較すると提案法では、よりコントラストが付き、石灰化等の微細構造の視認性が向上していることがわかる。これは、逐次的な再構成により焦点面以外の写り込みを低減しコントラストが向上したことと、超解像処理を応用した処理により鮮鋭度が向上したと考えられる。

また、提案手法で再構成したトモシンセシスと通常マンモグラフィを比較し、病変の検出に必要な撮影線量を臨床研究により検証している¹¹⁾。この研究では通常のマンモグラム撮影に対して、50%までトモシンセシス撮影を低線量化してもマンモグラフィ撮影の検出とほぼ同等の検出性能を保てることを報告している。

6. まとめ

トモシンセシス撮影における課題と新しく開発した再構成技術の原理を説明し、本技術を用いることでトモシンセシスにおける石灰化や腫瘍の視認性改善ができることを物理実験で検証した。本技術が広く利用され、画質向上と診断能向上に貢献することを期待し、今後も医療の発展に繋がる技術開発に挑戦していく。

参考文献

- 1) Rafferty, E. A. et al. "Assessing Radiologist Performance Using Combined Full-Field Digital Mammography and Breast Tomosynthesis Versus Full-Field Digital Mammography Alone; Results of a Multi-Center, Multi-Reader Trial." Radiological Society of North America : 93th Scientific Assembly and Annual Meeting. Chicago. 2007-11-25/30.
- 2) Sechopoulos ioannis. A review of breast tomosynthesis. Part I. The image acquisition process. Medical Physics. 2013, 40(1), 014301.
- 3) Sechopoulos ioannis. A review of breast tomosynthesis. Part II. Image reconstruction, processing and analysis, and advanced applications. 2013, 40(1), 014302.
- 4) Koibuchi, Yukio; Odawara, Hiroki. Breast Tomosynthesis, Three-Dimensional X-Ray Breast Imaging Systems: Current Clinical Relevance. MEDIX. vol.56, p.23-27.
- 5) Kalender, W. A.; Hebel, R.; Ebersberger, J. Reduction of CT artifacts caused by metallic implants. Radiology.

-
- 1987,164(2), p.576-577.
- 6) Nuyts, J.; Man, B. D.; Dupont, P.; Defrise, M.; Suetens, P.; Mortelmans, L. Iterative reconstruction for helical CT: a simulation study. *Physics in Medicine and Biology*. 1998, 43(4), p.729-737.
 - 7) Fukuda, W.; Maeda, S.; Kanemura, A.; Ishii, S.; Bayesian X-ray computed tomography using material class knowledge". 2010 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP 2010).Dallas, Texas. 2010-0314/19, p.2126-2129.
 - 8) TSAI, R. Y.; Huang, T. S. Multiframe image restoration and registration. *Advances in Computer Vision and Image Processing*. 1984, vol.1, p.317-339.
 - 9) Kanemura, A.; Maeda, S.; Fukuda, W.; Ishii, S.; Bayesian image superresolution and hidden variable modeling. *Journal of Systems Science and Complexity*. 2010, 23(1), p.116-136.
 - 10) Karssemeijer, N.; Thijssen, M. A. O. "Determination of contrast-detail curves of mammography systems by automated image analysis". *Digital mammography '96: proceedings of the 3rd international workshop on digital mammography*. Chicago. Elsevier, 1996, P.155-160. Note: CDCOM software and sample images are posted at www.euref.org.
 - 11) Endo, T. et al. "Comparison of Low Dose Tomosynthesis Plus Synthesized Mammography with Digital Mammography Alone for Breast Cancer Screening". *Radiological Society of North America: 101th Scientific Assembly and Annual Meeting*. Chicago. 2015-11-29/12-04.

商標について

- 本報告中にある「AMULET Innovality」（販売名：デジタル式乳房用X線診断装置 FDR MS-3500）は富士フイルム（株）の登録商標です。
- その他、本論文中で使われている会社名、システム・製品名は、一般に各社の商標または登録商標です。

マルチスケール光学シミュレーション技術の開発と、 「アスタリフトジェリーアクアリスタ」光学エビデンスへの展開

山口 義隆*, 吉田 那緒子*, 礮 秀康**, 谷 武晴***, 中村 崇市郎****,
池田 恵梨子*****, 大軽 郁子*****, ティーレ 智子*****, 森 淳一*****

Development of a Multi-Scale Optical Simulation Technique and its Application to the Analysis of “ASTALIFT JELLY AQUARYSTA”

Yoshitaka YAMAGUCHI*, Naoko YOSHIDA*, Hideyasu ISHIBASHI**, Takeharu TANI***,
Soichiro NAKAMURA*****, Eriko IKEDA*****, Ikuko OGARU*****,
Tomoko THIELE*****, and Junichi MORI*****

Abstract

Upon renewal of the new product “ASTALIFT JELLY AQUARYSTA,” we have studied the relationship between skin appearance and skin condition. In particular, we focused on the “visual tenseness” of the skin, which supports a youthful appearance in women. The results indicated that a glossy cheek significantly influences visual tenseness. Using our newly developed, multi-scale optical simulation technique, we further analyzed the basis by which skin glossiness produces visual tenseness. The results showed that the skin appears glossier as a result of the suppression of disturbances in cellular structures. Thus, it has been suggested that following the application of “ASTALIFT JELLY AQUARYSTA,” the skin gloss is promoted through suppression of disturbances in cellular structures, leading to improvements in visual tenseness.

本誌投稿論文（受理2015年12月7日）

*富士フイルム（株）R & D統括本部
画像技術センター

〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

*Imaging Technology Center

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8538, Japan

**富士フイルムビジネスエキスパート株式会社

R D & E シェアード本部 画像情報解析センター

〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

**Image and Information Analysis Center

Research & Development Process Shared Services

Division

FUJIFILM Business Expert Corporation

Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8538, Japan

***富士フイルム（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

****富士フイルム（株）R & D統括本部
解析技術センター

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

****Analysis Technology Center

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193,
Japan

*****富士フイルム（株）R & D統括本部

医薬品・ヘルスケア研究所

〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

*****Pharmaceutical & Healthcare Research Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8577, Japan

*****富士フイルム（株）ライフサイエンス事業部

〒107-0052 東京都港区赤坂9-7-3

*****Life Science Products Division

FUJIFILM Corporation

Akasaka, Minato-ku, Tokyo

107-0052, Japan

1. はじめに

当社は、「ASTALIFT JELLY AQUARYSTA (アスタリフトジェリーアクアリスタ)」を平成27年9月1日よりリニューアル発売した (Fig. 1 参照)¹⁾²⁾。本製品は、「ヒト型ナノセラミド」および「ヒト型ナノアシルセラミド」の配合により、肌のバリア機能を向上させ、高い保湿機能を持たせている。

アスタリフトジェリーアクアリスタの開発に際し、肌の見え方と肌の状態との関係について研究を進めてきた。ハリには触覚的ハリと視覚的ハリがあるが、今回われわれは、人が顔を見た時に若々しい印象を受けるハリ感(「視覚的ハリ感」)に着目し、解析した。



Fig. 1 ASTALIFT JELLY AQUARYSTA

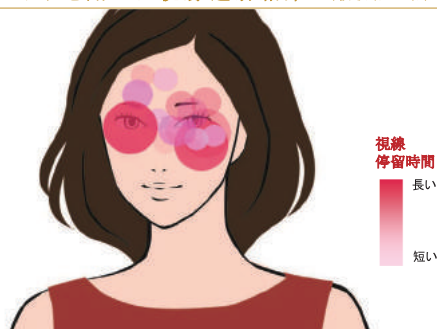
2. 「視覚的ハリ感」の解析

～頬部のツヤが「視覚的ハリ感」を生み出していることを確認～

視線追跡装置 (アイカメラ) を用いて、人は顔のどこを見て「視覚的ハリ感」を感じているかを解析した。視線追跡装置は、人の眼球の動きを追跡し、視線がどの部分からどの部分へ移ったか (視線の位置)、その部分を何秒間見たか (停留時間) を記録する装置である。

次に、顔の頬部周辺の毛穴やツヤ、たるみやシワといった特徴量と「視覚的ハリ感」との相関関係を解析した。

アイカメラを用いた視線追跡結果 (被験者10名)



<被験者の一人が「視覚的ハリ感」を目視評価した時の視線の動き>

Fig. 2 Representative analysis results of an observation point

2.1 「視覚的ハリ感」評価時の観察箇所解析結果

「視覚的ハリ感」の異なる6パターンの顔写真を用意し、「視覚的ハリ感」を評価する際の被験者10名の視線の動きを視線追跡装置で解析した (Fig. 2参照)。Fig. 2内の円の位置は視線が停留した位置、円の大きさと色は視線の停留時間の長さを表す。円が大きい、または色が濃いほど視線の停留時間が長いことを示している。視線位置を示す円は頬部周辺に集中しており、「視覚的ハリ感」を評価するときの観察箇所は頬部周辺部であることが分かった。

2.2 「視覚的ハリ感」に影響する肌特徴量の解析結果

毛穴、ツヤなどの各特徴量を増減させた複数の画像を計算機シミュレーション (画像処理) により作成した。これを被験者20名が観察し、各画像の「視覚的ハリ感」を点数付け、被験者による評価結果と、各画像の特徴量を項目ごとに数値化したデータを解析し、各特徴量が「視覚的ハリ感」の知覚にもたらす寄与率を算出した。

その結果、頬部のツヤの寄与率が約30%と大きく、「触覚的なハリ感」と関係性が深いとされるたるみやシワは寄与率が約10%前後の寄与率にとどまる結果となり、「視覚的ハリ感」の知覚には、頬部のツヤが大きく影響することが分かった。

3. ツヤと肌状態の関係解析

～細胞構造の乱れがツヤに影響することを発見～

次に「視覚的ハリ感」の重要特徴量のツヤと肌の構造・光学特性との関係を解明するため、20～50代の女性被験者15名の肌表面と肌内部の状態を解析した。

肌表面は、マイクログラフを用いて30倍の拡大画像を取得。取得画像におけるキメの形態を定量解析した。肌内部は、「ワンショット紫外-可視分光OCT」で表皮内の光の挙動を計測し、計測した画像から表皮の全反射光量などを解析した (Fig. 3参照)。

3.1 肌表面とツヤの状態の解析

肌表面について、マイクログラフを用いて肌画像を取得し、皮溝の幅や肌の密度などキメ形態の定量解析を行った。従来から知られている通り、肌表面の凹凸形状であるキメが荒くなると肌のツヤが減少することを確認した。

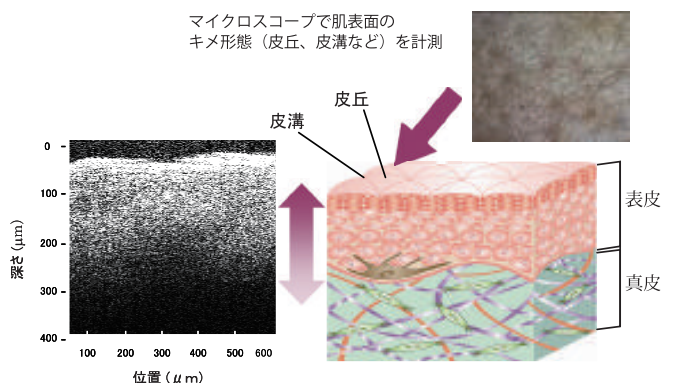


Fig. 3 Analysis of the relationship between skin gloss and skin condition

3.2 肌内部とツヤの状態の解析

肌内部については、肌内部での光の状態を解析する独自の解析システム「ワンショット紫外-可視分光OCT」を用いて肌の断層画像を取得し、表皮や真皮層における光の挙動の定量解析を行った。

光は重なり合った時に、お互いの強度（振幅）を強め合ったり打ち消し合ったりする「干渉」という性質をもつ。「ワンショット紫外-可視分光OCT」は、肌の内部から戻ってきた測定光を参照光と干渉させることで、測定光の深さ方向の分布を計測し、非侵襲で（身体を傷つけることなく）生体組織深くの断層画像をワンショット（1回の撮影）で得られる装置である^{3) 4)}。参照ミラーを動かす必要がないため、数百分の1秒で撮影可能である。

以下に解析方法を示す。評価者20名が、前述の女性被験者15名の顔写真を見て、それぞれのツヤを10段階で評価した。この評価値と、各被験者の肌の中で光が減衰していく程

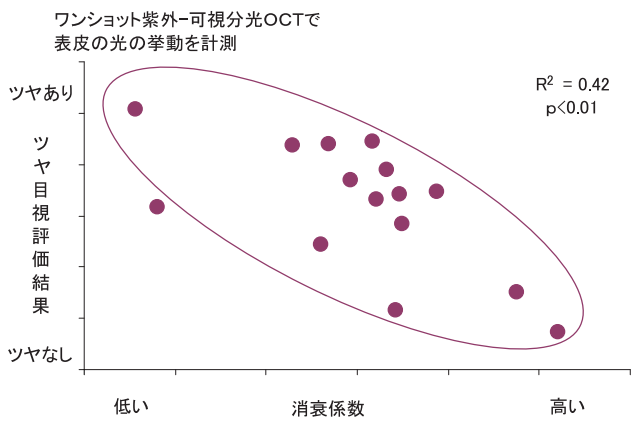


Fig. 4 Relationship between skin gloss and extinction coefficient

度を示す消衰係数の関係をプロットし、ツヤの評価点が高い被験者ほど、肌内部における光の損失が小さい（消衰係数が低い）結果を得た（Fig. 4参照）。

消衰係数の違いは、角質層や表皮内部における細胞の形状や屈折率のムラといった細胞構造の乱れに起因すると推定される⁵⁾。「ワンショット紫外-可視分光OCT」による定量解析結果から、細胞形状や細胞屈折率のムラなど細胞構造の乱れが抑制されることで肌内部に入る光の量が多くなり、しっかりとしたツヤになることが推定された。

4. マルチスケール光学シミュレーション技術の開発

細胞構造の乱れ抑制でツヤが向上することを実証するため、電磁場光学（ナノ～マイクロ領域）と幾何光学（マイクロ～ミリ領域）を連結した独自のマルチスケール光学シミュレーション技術を開発した^{6) 7)}。

本シミュレーションは、肌モデルに光を当て、その時の光の挙動をコンピュータ上で計算し、肌の見え方をシミュレートできる。また、肌モデルの肌表面の皮溝の深さ・太さや肌内部の散乱・吸収係数および光を当てる方向などのパラメータは、実験内容に応じて変更することができる。

4.1 マルチスケール光学シミュレーション構成

マルチスケール光学シミュレーションは、ナノ～マイクロメートルオーダーの微細な構造に対する光の反射・散乱といった挙動を計算する光学特性計算部と、光学特性計算部で計算された光の挙動が肌のキメなどのテクスチャに対してどのような見え方になるかを計算する可視化部で構成される（Fig. 5参照）。2つの計算部を結合することにより、従来実

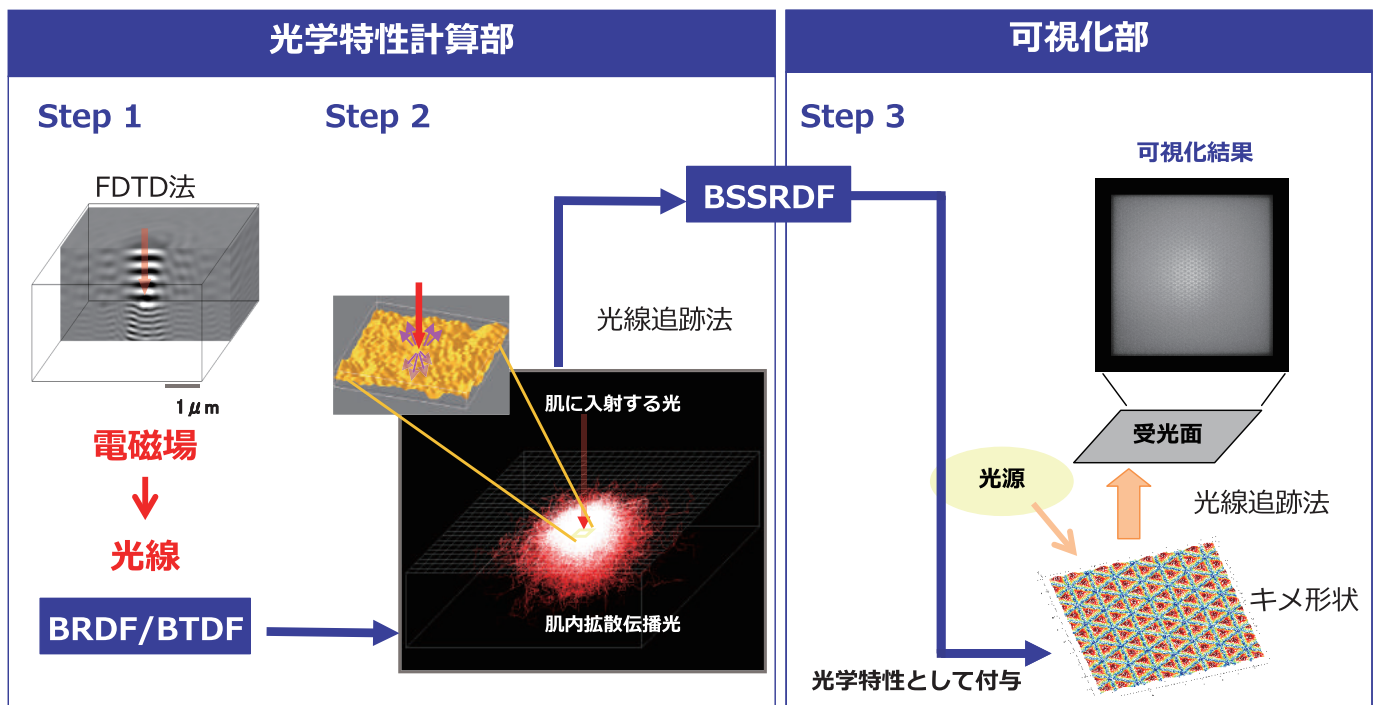


Fig. 5 Multi-scale optical simulation

現できなかったナノメートルオーダーの微細な細胞構造の変化による肌の見た目を可視化することが可能となった。

光学特性計算部は、2つのStepからなり、Step1でナノ～マイクロメートルオーダーの表面凹凸形状から肌の表面の光学特性（BRDF/BTDF）を算出し、Step2で表面反射・透過および内部散乱・吸収を含めた光の入出力をBSSRDFとして算出する。

可視化部のStep3では、肌モデルと観測モデル（光源、受光面）を設定し、幾何光学に基づき計算することで出力画像を得る。具体的には肌モデルに対して、マイクロ～ミリメートルオーダーの表面凹凸形状とStep2で計算されたBSSRDFを光学特性として付与し、光源から出射した光が肌モデルで反射し、受光面で結像する過程を計算する。

4.2 マルチスケール光学シミュレーション結果

～細胞構造の乱れ抑制でツヤが向上することを実証～

本シミュレーションを用いて、細胞構造の乱れの程度やキメ形態をそれぞれ変化させた複数の肌モデルを作成し、肌に発生するツヤの状態を可視化した。

シミュレーションの条件を下記に示す。肌表面のキメの乱れは皮溝の太さと深さに起因すると想定し、乱れがある状態

は皮溝が太くかつ深く、乱れない状態は皮溝が細くかつ浅いと仮定した。細胞構造の乱れは、表面凹凸形状と表皮内の光の挙動（散乱係数）を想定し、乱れがある状態は、表面凹凸が粗くかつ散乱係数が大きく、乱れない状態は、表面凹凸が滑らかかつ散乱係数が小さい状態をモデル化した。

シミュレーションモデルをFig. 6に示す。肌モデルは、曲面（頬部分の輪郭を想定）にキメを付与した形状に、細胞構造の乱れの程度に基づいて算出された光学特性を付与して作成した。観察モデルは、肌モデルに対して上方斜め45°方向から波長542nmの光を投光し、肌モデル上で反射・透過・散乱した光が垂直方向に戻る光をレンズで集光して可視化した。

可視化結果をFig. 7およびFig. 8に示す。画像は、20mm四方の可視化結果を元に擬似的にカラー化したものである。キメ・細胞構造の乱れが多い状態の肌モデルは、散乱成分が増えて白っぽくなり、ツヤのない肌として可視化されたのに対し、キメ・細胞構造の乱れが少ない状態の肌モデルは、光沢成分が現れ、ツヤのある肌として可視化された。これにより、微細な細胞構造の乱れを抑制することでツヤが向上することが実証された。

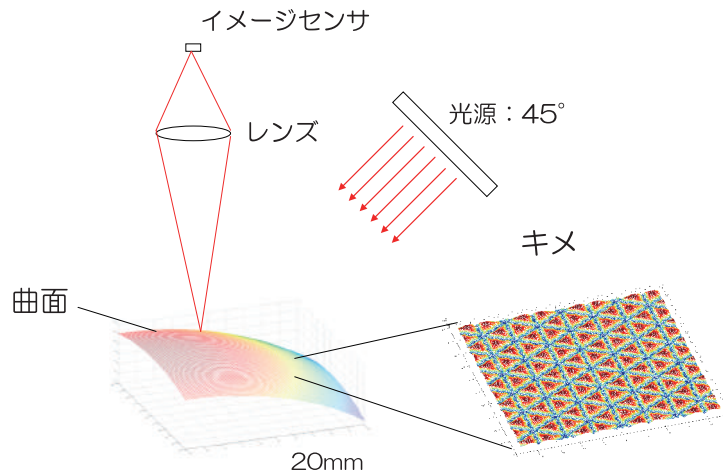


Fig. 6 Simulation model

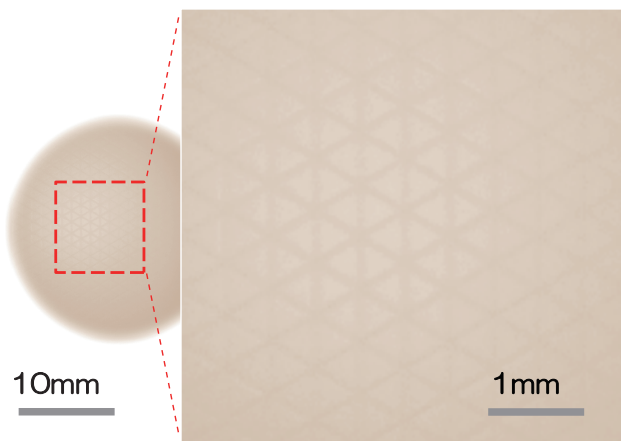


Fig. 7 Results of skin visualization when there are large disturbances in skin texture and cellular structure

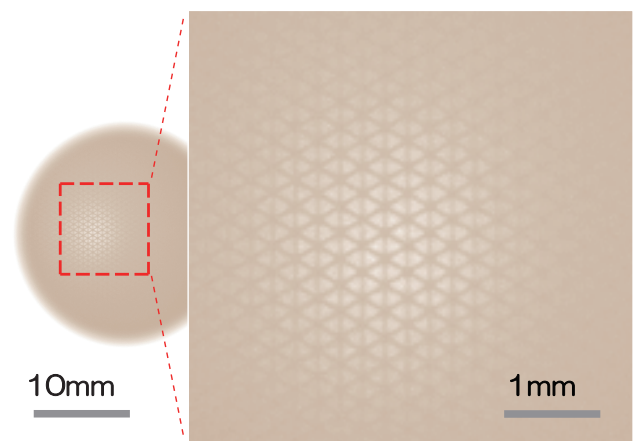


Fig. 8 Results of skin visualization when there are small disturbances in skin texture and cellular structure

5. まとめ

今回のマルチスケール光学シミュレーションおよび解析結果により、肌表面だけでなく肌内部の細胞構造の乱れを整えることでツヤが発生し、「視覚的ハリ感」が向上することが示唆された。今回の研究結果で導き出した知見を活かし、肌のツヤを向上させ、視覚的ハリ感を生むスキンケア化粧品の開発に繋げていく。

参考文献

- 1) “ジェリー状美容液「ASTALIFT JELLY AQUARYSTA (アスタリフト ジェリー アクアリスト)」リニューアル発売”. 富士フイルム ニュースリリース. 2015-07-01. http://www.fujifilm.co.jp/corporate/news/articleffnr_0990.html.
- 2) “ツヤがある肌は、肌内部の細胞構造の乱れが少ないことを確認”. 富士フイルム ニュースリリース. 2015-06-18. http://www.fujifilm.co.jp/corporate/news/articleffnr_0987.html.
- 3) “赤色光が肌を美しく見せるメカニズムを解明”. 富士フイルム ニュースリリース. 2014-06-19. http://www.fujifilm.co.jp/corporate/news/articleffnr_0884.html.
- 4) 中村崇市郎, 平山平二郎. 肌の分光断層画像. 応用物理. 2015, 84(4), 326-330.
- 5) 吉田那緒子, 谷武晴, 礮秀康, 納谷昌之. 光干渉断層像と偏光画像の画像解析による肌の透明感・にごりの評価. FRAGRANCE JOURNAL. 2013, 41(3), p.29-35.
- 6) Yamaguchi, Yoshitaka; Ikeda, Eriko; Tani, Takeharu; Yoshida, Naoko; Ishibashi, Hideyasu. “Image-Simulation for Realistic Skin Visualization”. The 1st International Conference on Advanced Imaging Program and Proceedings. Tokyo, 2015-06-17/19. T101-04, p.124-127.
- 7) 谷武晴, 山口義隆, 吉田那緒子. “リアルな肌の可視化のためのマルチスケール光学シミュレーション”. Optics & Photonics Japan 日本光学会年次学術講演会 講演予稿集 CD 2015. 東京, 2015-10-28/30. 30aA3.

商標について

- ・本報告中にある「ASTALIFT JELLY AQUARYSTA」「アスタリフト ジェリー アクアリスト」は富士フイルム（株）の登録商標です。
- ・その他、本論文中で使われている会社名、システム・製品名は、一般に各社の商標または登録商標です。

軟包装用UVインクジェットインクシステム開発

荒木 健次郎*, 幕田 俊之*

Development of a UV Inkjet System for Printing Flexible Packaging

Kenjiro ARAKI*, and Toshiyuki MAKUTA*

Abstract

Technologies for printing small lots on flexible packaging are advancing. The demand for the using digital printing for small lots has increased. Fujifilm is developing a digital printing system using a UV inkjet system. We discovered three issues: odor, safety, and adhesion of ink films. We solved these issues by introducing three technologies: a nitrogen-purge UV-exposure system, multi-functional monomers, and an undercoating.

1. 緒言

軟包装印刷物は食品、トイレットリー、医薬品などのパッケージに幅広く用いられている。現在、世界の軟包装印刷物市場は60兆円以上と言われており、今後も市場の拡大が見込まれている。軟包装用基材への印刷方式は主にグラビアやフレキソ印刷方式によって印刷されている。しかし、顧客ニーズの変化により「小ロット多品種」化が進み、版を作製するアナログ印刷はコストや納期の観点で高い要求を出されている。

一方で、デジタル印刷は版を用いずに印刷可能であり、コストや納期の観点でアナログ印刷に比べ優れており、現時点の市場の流れである「小ロット多品種」化に適した印刷と考えられている。

そこで、富士フイルム（株）ではワイドフォーマット印刷分野で培ったUVインクジェット印刷技術^{1) 2)}を株式会社ミヤコシのインクジェットプリンターMJP20Wに搭載した軟包装デジタルインクジェットプリンターを開発した。

本稿の目的は、本インクジェットシステムの紹介および、軟包装市場に導入した際の課題とその対策について報告することである。

2. 軟包装について

軟包装用基材とは、内容物を入れることにより形状が作られる、柔軟性のある包装基材のことを示す。例として、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのプラスチックフィルムが挙げられる。

軟包装は保護機能（バリア機能など）、利便機能（運搬機能など）、情報機能（商品アピールなど）の3つの機能を果たし、主に食品に使用されている（Fig. 1）。

軟包装はラミネート層を含むものが主流である。ラミネート層は袋を作成するために必要であり、熱圧着時に溶解して接着し、製袋する役目を果たしている。また、もうひとつの重要な役目としてインク膜の成分が食品に移行する量を抑制



Fig. 1 Examples of flexible packaging

本誌投稿論文（受理2015年12月7日）

*富士フイルム（株）R & D統括本部

アドバンスト マーキング研究所

〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

* Advanced Marking Research Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa

258-8577, Japan

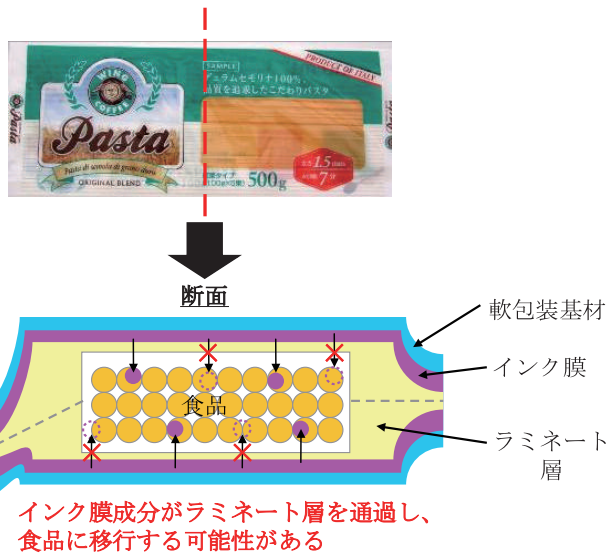


Fig. 2 Cross-section of food packaging

することも担っている。しかしながら、この層を通過し包装内部にまでインク膜成分が移行する可能性もある (Fig. 2)。

そのため、特に食品用途に使用する際は食品安全性の観点で日本だけでなく欧米各国や食品メーカーなどで包装内部に移行する全体量や特定化学物質の移行量の規制を定めている (Table 1)。軟包装分野に新たな印刷システムを導入するにはこれら食品安全規制に準拠することが重要なポイントとなる。

3. 軟包装UVインクジェットプリンター MJP20W について

軟包装用UVインクジェットプリンター MJP20Wの概要を以下に記す (Fig. 3, Table 2)。

インクは富士フイルム (株) で開発した高感度ラジカル重合型UVインクを用いており、印刷方式は家庭用プリンター

Table 1 Compliance with food packaging legislation

国・地域・メーカー	食品規制
日本	厚生省告示第370号
アメリカ	FDA
EU	EuPIA
スイス	Swiss Ordinance
Nestle	Nestle Guidance

Table 2 Outline of MJP20W

インク	紫外線硬化型インク (UVインク)
色	シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック、ホワイト
印刷スピード	50 m/分
解像度	600 dpi × 600 dpi
適応基材	PET、OPP (ポリプロピレン)、NY (ナイロン)
基材厚み	12 μm ~ 100 μm
最大印刷幅	541 mm
プリンターの大きさ	縦 1.8m × 横 8.6m × 幅 1.9m

で採用されているシャトルスキャン方式ではなく、インクを吐出するヘッドを固定し1パス通して印刷するシングルパス方式と組み合わせることで50m/minの生産性で印刷することが可能である (Fig. 4)。

以下にMJP20Wによって印刷されるまでのプロセスを記す (Fig. 5)。

プロセスは大きく4つに分けることができる。

① コロナ処理

基材をコロナ放電により表面処理を施すことで、次工程の下塗り液を塗りやすくする。主に下塗り液をはじきやすいOPPに用いる。

② 下塗り

アニロックスローラーにより下塗り液を塗布する。ピニング^{※1}と下塗り液との組み合わせにより密着性や画質が大幅に向上した (詳細は後述)。

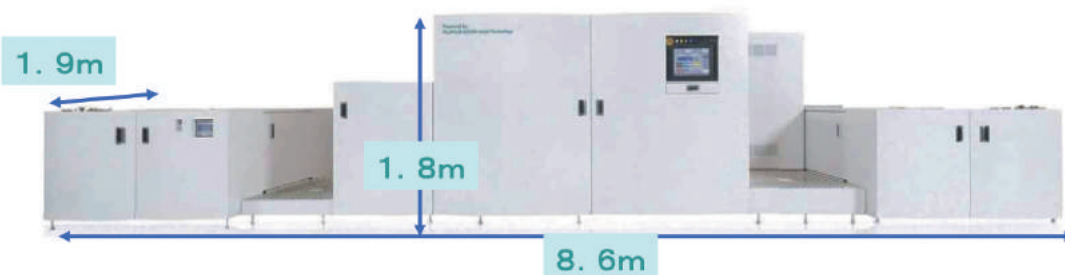


Fig. 3 View of MJP20W

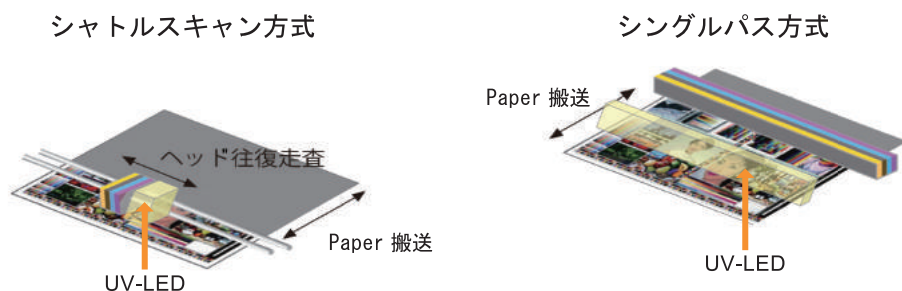


Fig. 4 Inkjet printing

※1 ピニング：下塗りやインクを半硬化状態にするために、弱いUV光を照射すること。

③インクジェット印刷

インクジェット印刷は、K(ブラック)→C(シアン)→M(マゼンタ)→Y(イエロー)→W(ホワイト)の順で印刷される。

④窒素パージUV露光

窒素パージUV露光部では窒素をパージし低酸素濃度下において強いUV-LED光を照射することでインクが完全硬化し、印刷物が完成する。

4. 技術課題

このセクションでは上記システムを軟包装印刷分野に導入した際の技術課題とその対策について記す。

4.1 食品安全性対策

先に記したように軟包装印刷物は食品用途がメインとなるため、食品安全性が高めることが最重要課題となる。この課題に対し、富士フイルム(株)では独自のUVインク技術とシステム技術の両方から対策をおこなった。

UVインクはラジカル重合型であるため、酸素による重合阻害により未反応モノマーがインク中に残り食品に移行することが課題となる (Fig. 6)。

そこでUVインクからの対策として、モノマーの多官能化により未反応モノマーの量を低減した (Fig. 7)。また、開始剤を安全性が高く、高感度な開始剤を選択することで、少ない添加量で硬化するインクとした。

一方、システムからの対策として、窒素パージ露光プロセ

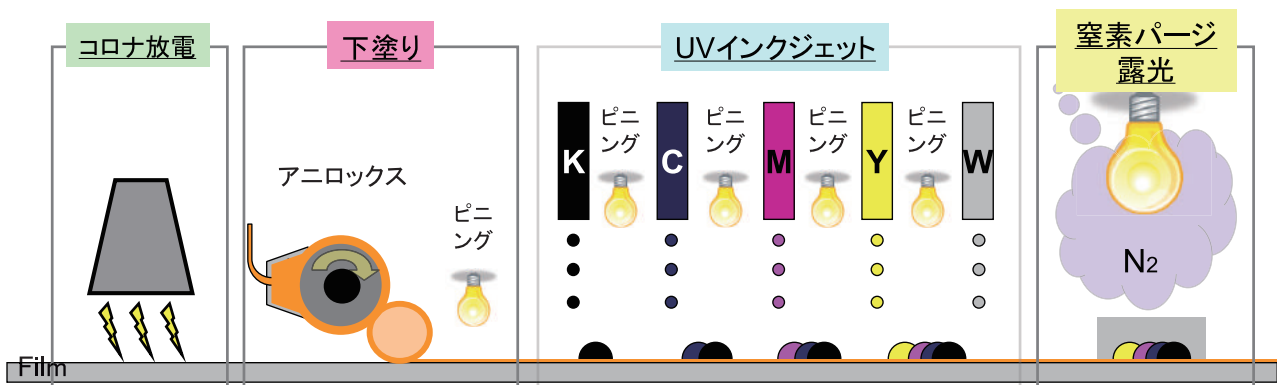
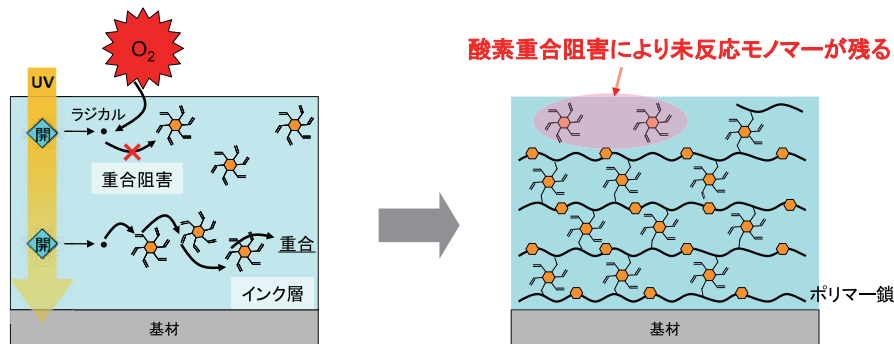


Fig. 5 Process of MJP20W



酸素によって重合反応が阻害され、モノマーが多く残る

Fig. 6 Process of polymerization inhibition caused by oxygen

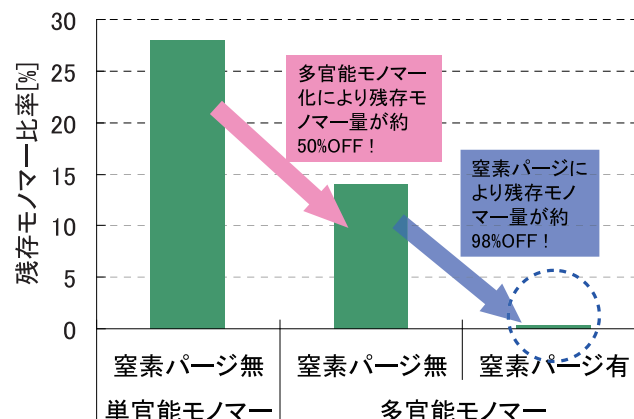


Fig. 7 Result of residual monomers in ink films

スを用いて、ラジカル重合阻害の原因である酸素を少なくした状態でUV露光をすることで効率的に重合反応が進み、未反応モノマー量を大幅に低減することが可能となった (Fig. 7)。

これらインク、システムからの対策により日本食品安全性基準である告示370号^{※2}を満たしたインク膜を作成することが可能となった。

4.2 食品安全性向上による副作用～密着性悪化対策

安全性が向上した一方で、インクの多官能モノマー化により硬化収縮が増加し、その応力によりインク膜と基材間の密着性が悪化した。その課題に対して「下塗り技術」を導入し、密着力を大幅に向上させた。

下塗り技術は、「高密着素材を含有した下塗り液」およびその液を基材に塗布した直後に照射する微弱なUV光（ピニング）により半硬化させる「下塗り半硬化システム」から構成される。

この下塗り半硬化システムにより高密着成分を含む下塗り層が形成されたことで (Fig. 8), 基材と強い分子間力が生じ軟包装基材への密着性が大幅に改良した。また、下塗り層とインク層間に混合層を形成したことによるアンカリング効果も密着性に寄与し、目標レベルの密着性を付与することが可能となった (Fig. 9, 10)。

Fig. 11に示すように、ピニング光量により下塗り層が形成され、それに伴い基材密着力が向上することがわかる。

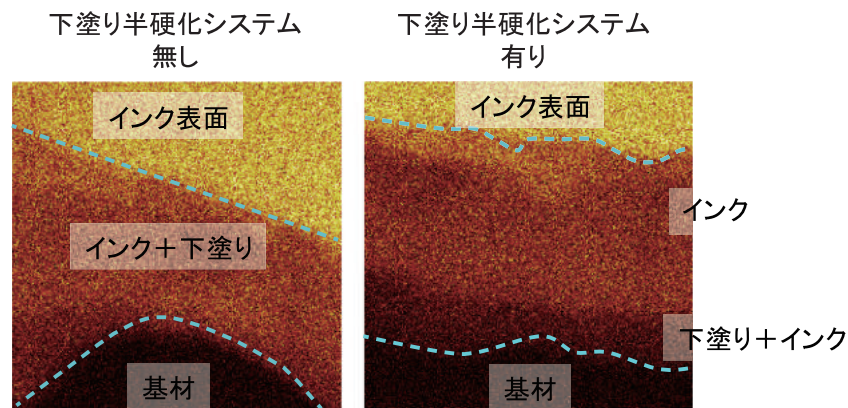


Fig. 8 Cross-section of ink films containing an undercoating with/without pre-cure system

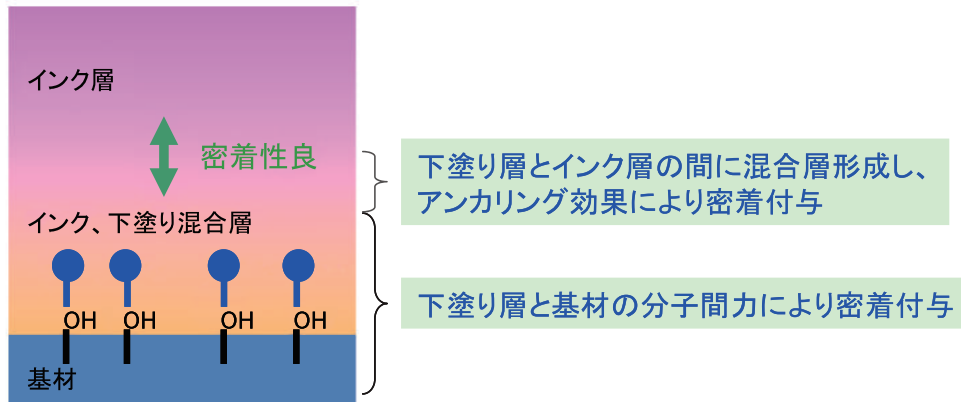


Fig. 9 Image figure of exhibiting adhesion

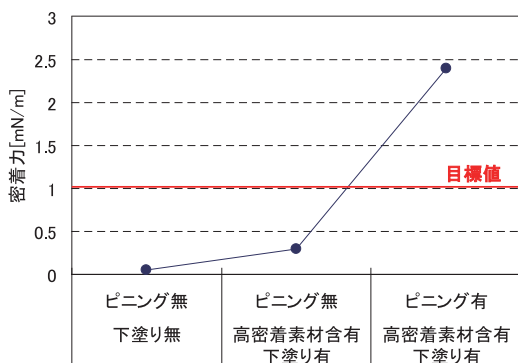


Fig. 10 Result of adhesion

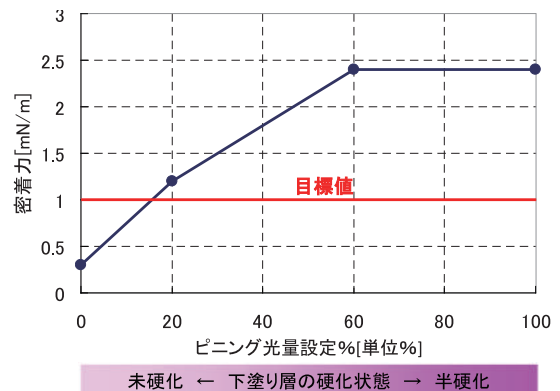


Fig. 11 Result of adhesion by pure-cure system

※2 厚生省告示370号：昭和34年に国が定めた食品、添加物等の規格基準であり、軟包装印刷物を特定の抽出溶液で抽出した際の総移行量などが規定されている。

	網点%			
	5%	10%	20%	100%
下塗りなし				
下塗りあり				

Fig. 12 Ink-dot image with/without undercoating

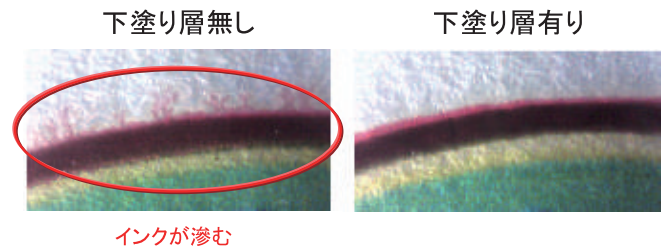


Fig. 13 Bleeding image with/without undercoating

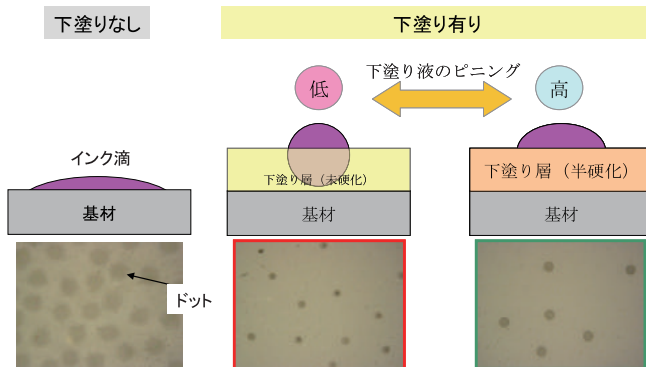


Fig. 14 Ink-dot image with/without pre-cure system

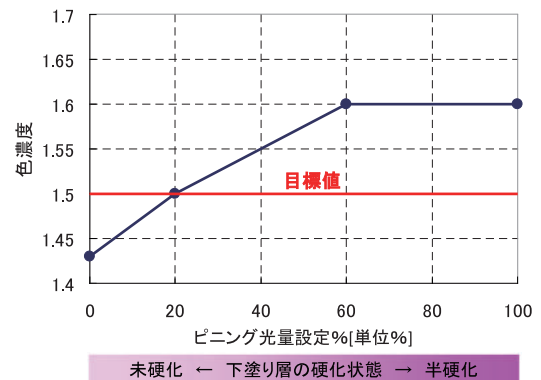


Fig. 15 Result of color density test

4.3 下塗り層による画質改善

下塗り層を導入したことによりインク滴のドット径制御や滲みの抑制が可能となり、画質も改善した (Fig. 12, 13)。

未硬化の下塗り層に打滴されたインク滴は下塗り層に埋もれる、または半硬化により粘度の上がった下塗りはインク滴の拡がりや抑制されるため、結果的にドット径を制御した画像を形成することができる (Fig. 14)。密着性のときと同様に下塗り層の硬化状態によりインク滴の拡がりや変化するため、単位面積を被覆するのに最適なドット径をピンニング光量により定めることが可能となる (Fig. 15)。以上のように、ピンニングによる下塗り半硬化システムは密着性と画質を改良することに対し重要な技術となっている。

5. まとめ

当社技術を活用することにより、軟包装基材に適用し、食品安全性に優れたUVインクジェットインクシステムが完成した。このシステムにより、アナログ印刷の課題である小ロットにおける低コスト化、短納期化の負担軽減に貢献できることを期待する。

また、上記システムが多様化する印刷業界において新たな印刷ビジネスを創出する起爆剤となることも考えており、今後もさらなる性能向上のため技術開発を継続していく。

参考文献

- 1) 笠井清資, UVインクジェットシステムの現状と将来展望. 日本印刷学会誌. 2008, 45(6), p.602-608.
- 2) 佐藤武彦, ワイドフォーマットUVインクジェットプリンター. 日本印刷学会誌. 2013, 50(5), p.407-412.

商標について

- ・本論文中で使われている会社名、システム・製品名は、一般に各社の商標または登録商標です。

バリウムフェライト磁性体による塗布型磁気テープの高密度化研究

小柳 真仁*, 諸岡 篤*, 森 仁彦*, 栗橋 悠一**, 多田 稔生*,
清水 治*, 鈴木 宏幸*, 原澤 建*

A High-Density Recording Study on Particulate Magnetic Tape using Barium Ferrite Magnetic Particles

Masahito OYANAGI*, Atsushi MOROOKA*, Masahiko MORI*, Yuichi KURIHASHI**,
Toshio TADA*, Osamu SHIMIZU*, Hiroyuki SUZUKI*, and Takeshi HARASAWA*

Abstract

We have developed an advanced barium ferrite tape with a magnetic particle volume of 1600 nm³; a surface roughness Ra of 0.9 nm, as determined by optical interferometry; a 10-point average roughness Rz of 27 nm, as determined by atomic force microscopy, and a perpendicular squareness ratio of 0.87; the tape features a magnetic particulate coating medium enhanced by fine magnetic particle technology, surface profile design, and particle orientation control. In combination with advanced tape drive technologies, this tape demonstrated an areal density of 123 Gbit/inch², corresponding to a cartridge capacity of 220 TB.

1. はじめに

近年、クラウドやビッグデータなどのICTを活用した研究やビジネス、サービス等の普及により、企業や行政機関等から日々生み出される莫大な量のデジタルデータを、いかに安全にかつ低コストで長期に渡り保管しておくかが喫緊の課題となっている。塗布型磁気テープは、かつての音声や映像を記録する手段としての役目は終えたが、ハードディスクドライブ（HDD）などの他のデータストレージ製品に比べて、①システムの導入、維持・管理を含めた総保有コスト（Total Cost of Ownership, TCO）が低い¹⁾、②長期保存性に優れた信頼性が高い、③カートリッジ1巻当たり最大120 TB（テラバイト）までの高容量化のロードマップが示されており²⁾、将来性があるなどの理由から、デジタルデータのバックアップやアーカイブ用途として広く使用されている。

Fig. 1は磁気テープの技術デモ、エンタープライズ製品およびLinear tape-open (LTO) 製品のカートリッジ容量のトレンドである。2000年代初期に市場導入されて以降、データストレージ向け磁気テープシステムは年率40%、およそ2年で2倍の割合で記録容量を増加させてきたが、近年、特にLTOシステムではそのトレンドは鈍化傾向にあった。磁気テープの記録材料として長年使用されてきた「メタル磁性体

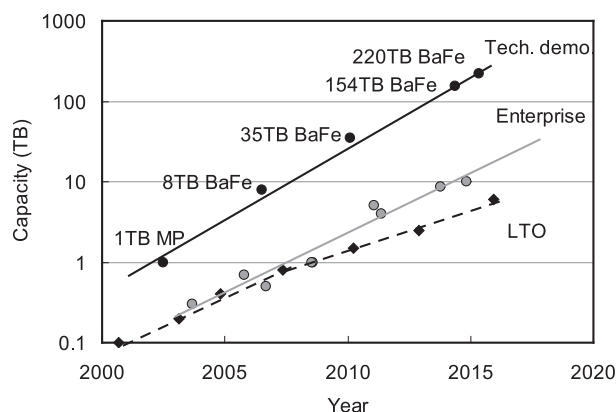


Fig. 1 Capacity trends for technical demonstration of a linear tape system, enterprise-class tape cartridge, and LTO tape cartridge

(Metal particle, MP)」が、微粒子化の限界に直面してきたのがその理由である。そのため当社ではポストメタル磁性体として、「バリウムフェライト (BaFe) 磁性体」による磁気テープの高密度化研究を進め、システムメーカーと共同し2006年に面記録密度6.7 Gbit/inch²（カートリッジ容量8TB相当）³⁾、2010年に29.5 Gbit/inch²（35TB相当）⁴⁾、2014年

本誌投稿論文（受理2015年12月1日）

*富士フイルム（株）R & D統括本部
記録メディア研究所
〒250-0001 神奈川県小田原市扇町2-12-1

*Recording Media Research Laboratorie
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Ogicho, Odawara, Kanagawa
250-0001, Japan

**富士フイルム（株）記録メディア事業部
営業部

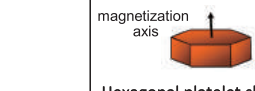
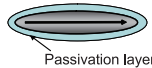
〒107-0052 東京都港区赤坂9-7-3

**Recording Media Products Division
FUJIFILM Corporation
Akasaka, Minato-ku, Tokyo
107-0052, Japan

Table 1 Properties of magnetic particle and tape media

Media type	New BaFe tape	BaFe product	Latest MP
<Particle>			
Material	BaFe ¹⁾	BaFe ¹⁾	MP ²⁾
Volume (nm ³)	1600	1950	2830
Coercivity (kA/m)	223	190	189
σ_s (A·m ² /kg)	45	50	103
<Tape media>			
Magnetic properties			
Longitudinal direction			
Coercivity (kA/m)	146	182	217
SQ	0.24	0.39	0.85
Perpendicular direction ³⁾			
Coercivity (kA/m)	263	214	-
SQ	0.87	0.66	-
Surface roughness			
Optical interferometry ⁴⁾			
Ra(nm)	0.9	1.6	2.0
AFM ⁵⁾			
Ra (nm)	1.8	2.0	2.4
Rz (nm)	27	34	40
1) Barium-Ferrite, 2)Metal Particle 3) With demagnetization compensation 4) Measured with HD2000 instrum ents from WYKO; measurement area of 170 μ m \times 236 μ m 5) Measurement area of 40 μ m ²			

Table 2 Comparison between BaFe particles and metal particles

	Barium ferrite (BaFe)	Metal Particle (MP)
Shape	 Hexagonal platelet shaped	 Acicular Passivation layer
Origin of magnetic energy	Magneto-crystalline anisotropy	Shape anisotropy
Material	BaO(Fe ₂ O ₃) ₆ Oxide	FeCo alloy
Passivation layer	Not Needed	Needed

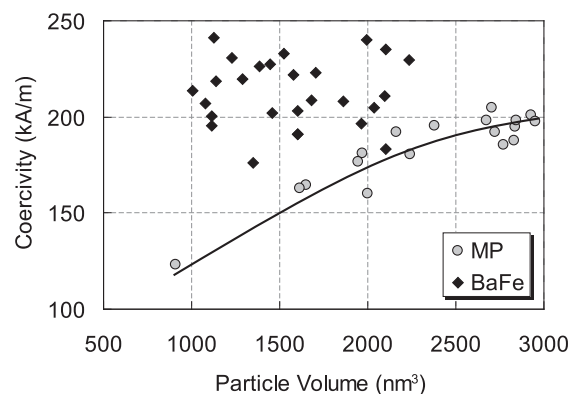


Fig. 2 Particle volume dependence of particle coercivity for BaFe particles and metal particles

に 85.9 Gbit/inch² (154TB相当)⁵⁾ の技術検証に成功した。これらの技術検証をもとに、現在までに最大10TB (非圧縮時) の容量を持つテープカートリッジが上市され、鈍化傾向にあった高容量化のトレンドを飛躍的に向上させてきた。

筆者らは、塗布型磁気テープの高容量化をさらに加速させるべく、バリウムフェライト磁性体を用いた磁気テープの高密度化研究を行ってきた。本報告では、2015年4月にシステムメーカーと協働で実施した面記録密度 123 Gb/inch² (カートリッジ容量 220TB相当) の技術デモ⁶⁾ で採用されたバリウムフェライト磁気テープのキー技術について報告する。

2. バリウムフェライト磁気テープの特徴

Table 1に今回の技術検証向けに作成したバリウムフェライト磁性体およびそれを用いた磁気テープの特性を示す。比較として、上市されているバリウムフェライト製品テープおよび最新メタル製品テープの特性も合わせて記載した。今回の技術検証には粒子体積 1600 nm³、保磁力 Hc = 223 kA/m、飽和磁化量 σ_s = 45 A·m²/kgのバリウムフェライト磁性体を採用した。この磁気テープは、バリウムフェライト磁性体を含む磁性層、非磁性層、ベースフィルム、バックコート層から構成されている。次項より、高密度記録を実現するためのメディアのキー技術である (1) 磁性体の微粒子化技術、(2) 表面平滑化技術、(3) 垂直配向技術のそれぞれについて記載する。

2.1 磁性体の微粒子化技術

Table 2にバリウムフェライト磁性体とメタル磁性体の特徴を示す。

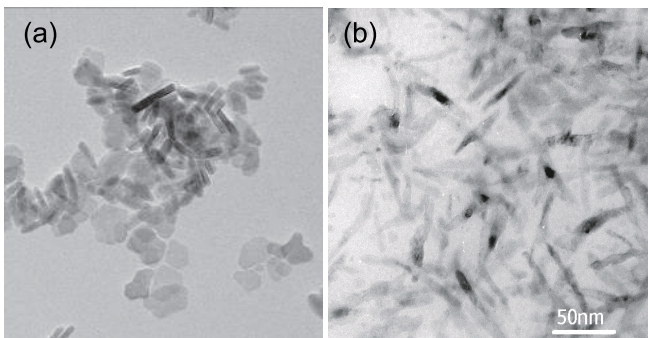
高密度記録のためには、データを記録する磁性層において、単位体積あたりの磁性体の粒子個数を増やし電磁変換特性を向上させる必要があり、そのためには磁性体の微粒子化は不可欠である。これまで主として磁気テープに採用されてきたメタル磁性体は、Fe-Co合金を主体とした金属微粒子であり、磁化の起源が形状異方性に由来する。そのため近年の高密度化に伴い、磁性体が微粒子になるにつれて針状の粒子形状を維持するのが技術的に困難になり、メタル磁性体は微粒子化の限界に直面していた。一方、バリウムフェライト磁性体の磁化の起源は結晶磁気異方性に由来するため、形状に左右されず安定的に磁化を発現できる特徴がある。そのため、メタル磁性体に比べて、バリウムフェライト磁性体は微粒子化に適した素材であるといえる。

Fig. 2にバリウムフェライト磁性体およびメタル磁性体の粒子体積と保磁力の関係を示す。粒子体積は、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 観察によって板径および板厚の平均値を算出した値から求めた平均粒子体積である。また、保磁力は試料振動型磁力計 (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) を用いて測定した。バリウムフェライト磁性体は板比や添加元素の種類や量などを変更することによって保磁力を制御することができる。同じ粒子体積でもさまざまな保磁力の磁性体が存在するのはそのためである。Table 1に示すとおり、現在、バリウムフェライト製品テープに採用されている磁性体の粒子体積は 1950 nm³ であるが、筆者らはこれまでに記録・再生に十分な保磁力を維持しつつ粒子体積を 1000 nm³ 程度までに微粒子化することに成功している。一方、メタル磁性体は粒子体積が 2500 nm³ 以下になると保磁力が急激に低下しており、メタル磁性体を用いたテープでさらなる高密度化を実現するのは困難である。

Fig. 3は今回の技術検証で使用したバリウムフェライト磁性体および最新メタル磁性体のTEM像である。このバリウムフェライト磁性体の粒子体積は1600 nm³であり、最新メタル磁性体に比べて粒子体積が約43%小さいにもかかわらず18%高い保磁力を有しており、微粒子でも十分な磁気特性を持つ磁性体であることがわかる。

また、上述のとおりメタル磁性体はFe-Co合金を主体とした金属微粒子であるため、酸化防止のための保護膜が無ければ酸化による品質劣化が防げない。一方、バリウムフェライト磁性体は元から酸化物であるため酸化による品質劣化の恐れは無く、粒子自体が非常に安定である。このこともまた、バリウムフェライト磁性体がメタル磁性体よりも微粒子でありながら、磁気テープ製品として実用化されている理由のひとつである。

Fig. 4に60℃、90%RHの過酷環境下に磁気テープを30日間保存した後の飽和磁化量Msの減衰率を示す。メタル磁性体を用いたテープは粒子体積の低減に伴いMsが大きく減衰していることがわかる。これは、微粒子化に伴い粒子表面に酸化防止膜を均一に形成することが困難となり、メタル磁性体では酸化による品質劣化が避けられないことを示している。一方、バリウムフェライト磁性体は元から酸化物であるため、粒子体積に依らずMsはほとんど減衰せず、過酷環境



粒子体積：1600 nm³ 粒子体積：2850 nm³
保磁力：223 kA/m 保磁力：189 kA/m

Fig. 3 TEM images of magnetic particles. (a) BaFe particles used for the latest technical demonstration and (b) latest metal particles

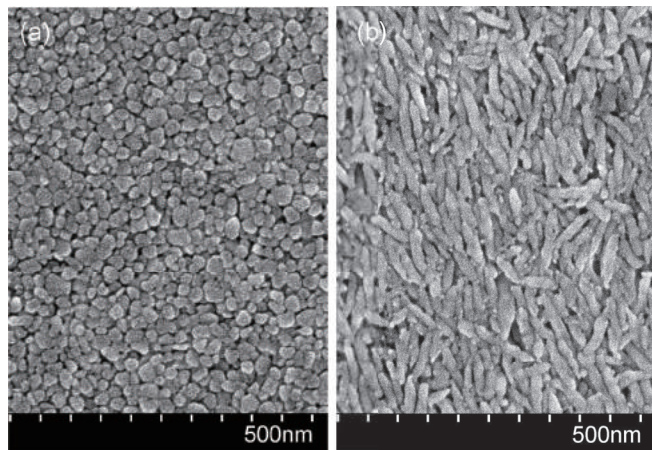


Fig. 5 SEM images of magnetic tape surfaces: (a) BaFe tape for the latest technical demonstration and (b) latest metal particle (MP) tape

に曝されても安定した磁気特性を有していることがわかる。

Fig. 5は、上記バリウムフェライト磁性体および最新メタル磁性体を用いて媒体化した磁気テープの、磁性層表面の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 像である。バリウムフェライト磁性体を用いたテープはメタルテープに比べて磁性体が微粒子であり粒子間の空隙が少なく、高い充填率でテープ表面に配置されていることがわかる。このことから、バリウムフェライト磁性体はメタル磁性体に比べて、より高密度記録に適した磁性体であることが見て取れる。

2.2 表面平滑化技術

記録再生特性の向上には、上述した磁性体の微粒子化に加え、磁気ヘッドーテープ間の距離 (スペーシング) を低減させることも有効である。スペーシングの低減のためには、メディアとしては磁気テープの表面をできる限り平滑化することが効果的であり、支持体として用いるベースフィルムや、ベースフィルムの直上に塗設する非磁性層の表面性の設計が特に重要である。

Fig. 6に光干渉表面粗さ計 (WYKO社製HD2000, 測定面積170 μm × 236 μm) で測定した磁気テープの表面プロファイル像を示す。今回作成したバリウムフェライトテープ

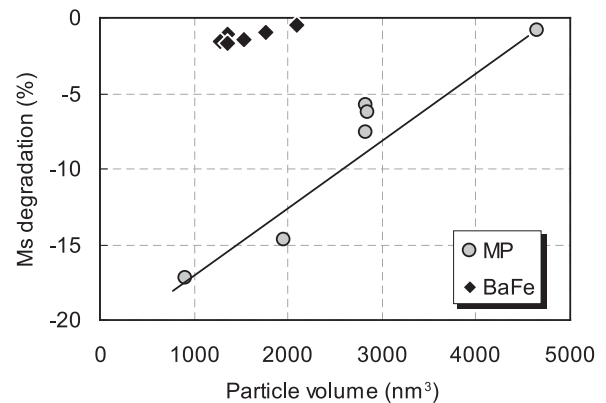


Fig. 4 Comparison of the degradation in saturation magnetization (Ms) between BaFe particles and metal particles in terms of particle volume under conditions of 60℃ and 90%RH for 30 days

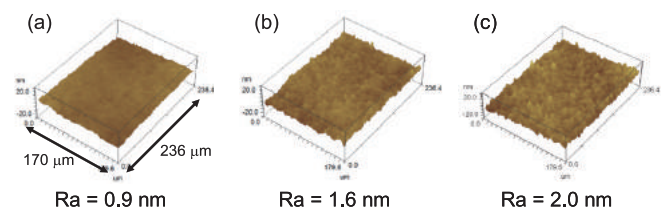


Fig. 6 Surface profile images measured by optical interferometry: (a) new BaFe tape, (b) BaFe product tape, and (c) latest metal particle (MP) tape

は、特に非磁性層の平滑性の制御によって、製品テープに比べて数ミクロンの波長を持つ長周期のうねり成分を除去することにより、算術平均粗さ $R_a = 0.9 \text{ nm}$ の表面平滑化を実現した。

その一方で、一般的に磁気テープの表面性を平滑にすると、磁気ヘッドとの真実接触面積が増加するため、摺動時の摩擦係数が増加し、走行性が損なわれることが知られている。これを解決するためには、磁性層内に非磁性のフィラー粒子を内添してテープ表面に微小突起を形成するなどして、ミクロな領域での表面形状を制御することで磁気ヘッドとの真実接触面積を低減させることが効果的である。今回の技術検証では、真実接触面積を減らすために、フィラー粒子の素材や形状などの設計を見直すことで、テープ表面に微小な突起を多数設けて短波長の粗さを制御することに成功した。その結果、長波長のうねりの少ない平滑なテープでも製品テープ以上に走行性を改善することができた。

Fig. 7は短波長粗さを観察するために、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) を用いて測定面積 $40 \mu\text{m}$ 角で測定したテープ表面のプロファイル像である。今回作成したバリウムフェライトテープは、製品テープに比べて7~13nm低い十点平均粗さ R_z を維持しつつ、表面に微小な突起を均一に形成できていることがわかる。

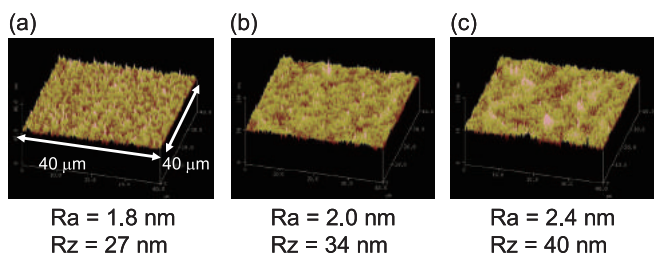


Fig. 7 Surface profile images collected by atomic force microscopy (a) new BaFe tape, (b) BaFe product tape, and (c) latest metal particle (MP) tape

2.3 垂直配向技術

記録再生特性を向上させるためのその他の重要な技術として、磁性層内での磁性体の配向度が挙げられる。従来、メタル磁性体はその針状の形状から、テープの長手方向に磁性体の配向度を揃えることで電磁変換特性を改良するのが一般的であったが、Table 2に示すように、バリウムフェライト磁性体は六角板状の形状でかつ磁化容易軸を板面に対し垂直方向に持つため、媒体化する際にテープの垂直方向に配向させることができる。バリウムフェライトテープの配向方向による影響については、垂直方向に配向することによって電磁変換特性が向上することが報告されている⁷⁾。そのため今回の技術検証では、バリウムフェライト磁性体を垂直方向に配向してテープ化した。

Fig. 8にバリウムフェライト最新テープ、バリウムフェライト製品テープ、および最新メタルテープの磁性層の断面TEM像およびその模式図を示す。現在上市されているバリウムフェライト製品テープは無配向品であるため、磁性体が

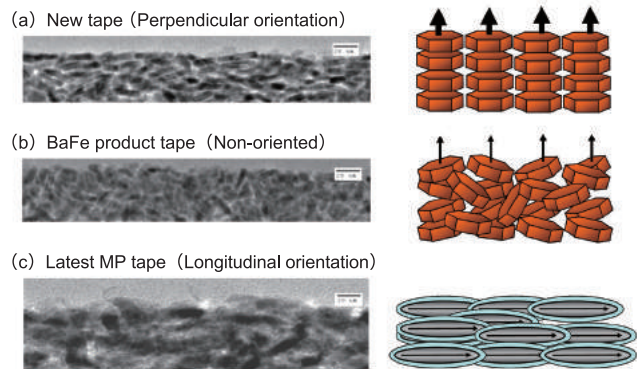


Fig. 8 Cross-sectional transmission electron microscopy images of the magnetic layer: (a) new BaFe tape, (b) BaFe product tape, and (c) latest metal particle (MP) tape

ランダムに配置されている様子が見て取れる。一方、垂直配向技術を導入して作成した最新バリウムフェライトテープは、垂直方向を向いた磁性体を多数確認することができる。

Fig. 9に M_s のヒステリシス曲線を示す。測定にはVSMを用い、バリウムフェライトテープは垂直方向に、メタルテープは長手方向にそれぞれ外部磁場 15kG を印加してヒステリシス曲線を測定した。バリウムフェライト製品テープの反磁界補正後の垂直方向の配向度比 (Squareness ratio, SQ) は 0.66 であったが、最新テープでは 0.87 までの向上に成功した。これは、最新メタルテープの長手方向のSQと同等レベルの配向性を実現できている。

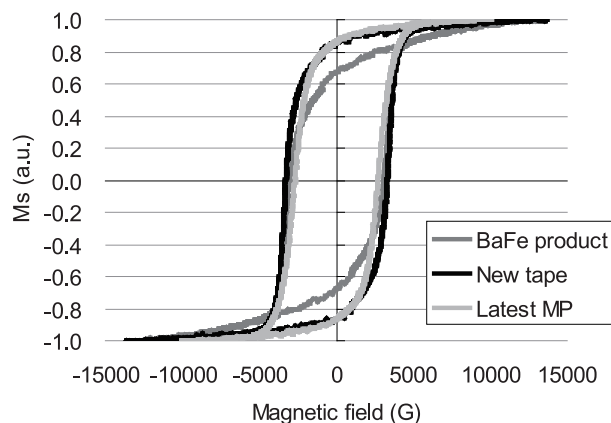


Fig. 9 Magnetic hysteresis loop

3. まとめ

粒子体積 1600 nm^3 の微粒子バリウムフェライト磁性体を用い、光干渉粗さ計による長波長平均粗さ $R_a = 0.9 \text{ nm}$ 、AFMによる短波長領域の十点平均粗さ $R_z = 27 \text{ nm}$ 、垂直 $SQ = 0.87$ の磁気テープを塗布型メディアで作成することに成功した。この磁気テープは、システムメーカーによる磁気ヘッドや信号処理などのドライブ側の技術革新との組み合わせにより、塗布型磁気テープでは最高密度となる面記録密度 123 Gb/inch^2 の記録再生特性を実証し⁶⁾、カートリッジ容量 220

TBの実現可能性を示した。

また、筆者らは現在までに粒子体積1000 nm³の磁性体の合成にも成功しており、さらなる高密度化が可能である。そのため筆者らは、バリウムフェライト磁性体を用いた塗布型磁気テープが、今後もさらなる高容量化を実現できると確信している。

参考文献

- 1) Debbie Beech. "The evolving role of disk and tape in the data center". http://www.lto.org/wp-content/uploads/2014/07/BestPractices_Whitepaper_July2009.pdf, (accessed 2015-11-20).
- 2) "LTO® Program Further Extends Product Roadmap Through Generation 10". <http://www.lto.org/2014/09/lto-program-further-extends-product-roadmap-through-generation-10/>, (accessed 2015-11-20).
- 3) Berman, David et al. 6.7 Gb/in² Recording Areal Density on Barium Ferrite Tape. IEEE transactions on magnetics. 2007, 43(8), p.3502-3508.
- 4) Cherubini, Giovanni et al. 29.5-Gb/in² Recording Areal Density on Barium Ferrite Tape. IEEE transactions on magnetics. 2011, 47(1), p.137-147.
- 5) Furrer, Simeon et al, 85.9 Gb/in² Recording Areal Density on Barium Ferrite Tape. IEEE transactions on magnetics. 2015, 51(4), p.1-7.
- 6) Lantz, Mark et al. 123 Gb/in² Recording Areal Density on Barium Ferrite Tape. IEEE transactions on magnetics. 2015, 51(11), Art.ID 3101304.
- 7) Shimizu, Osamu; Harasawa, Takeshi; Oyanagi, Masahito. Particle Orientation Effects of Barium Ferrite Particulate Media. IEEE transactions on magnetics. 2010, 46(6), p.1607-1609.

商標について

- 本論文中で使われている「LTO」はHewlett-Packard Enterprise, International Business Machines Corp., Quantum Corp. の商標または登録商標です。
- その他、本論文中で使われている会社名、システム・製品名は、一般に各社の商標または登録商標です。

新聞用完全無処理サーマルCTP「SUPERIA ZN」の開発

嶋中 修知*, 光本 知由*, 西川 博史*, 園川 浩二*, 福田 翼*, 森 崇徳**

Development of a Completely Process-less Thermal CTP “SUPERIA ZN” for Newspaper Printing

Shuji SHIMANAKA*, Tomoyoshi MITSUMOTO*, Hiroshi NISHIKAWA*, Koji SONOKAWA*,
Tsubasa FUKUDA*, and Takanori MORI**

Abstract

There are two technical issues concerning the practical application of a completely process-less CTP for newspaper printing. One is the improvement of run length; another is the prevention of edge scum. Thus, we adopted conventional technologies of process-less CTP for commercial printing and processed CTP for newspaper printing. Moreover, we developed three new technologies: (1) HDN technology to accelerate the polymerization reaction of the photosensitive layer, (2) MGZ technology to improve the adhesion between the photosensitive layer and the support, and (3) SHC technology to improve hydrophilic properties of the plate edge.

1. はじめに

近年、印刷市場では、コスト削減、環境対応、生産性向上が強く求められており、これらを同時に達成するためには材料、工数、エネルギー、排出物、水などの観点から無駄をなくしていく省資源の考え方が有効である。環境対応の評価方法として、LCA (Life Cycle Assessment) の考え方に基づき、製品の原材料調達から廃棄までの全工程で排出された温暖化ガスの総量をCO₂に換算して表示するCFP(Carbon Foot Print)を始め、EFP(Environmental Foot Print), WFP(Water Foot Print)等、さまざまな環境評価手法が発表され、印刷業界も対応を進めている。

当社は印刷業界向け商品の環境配慮設計に早くから着手し、CTPはPCR(Product Category Rule)に則り、2009年末に「サーマルCTP」で業界初のCFP認証を受けて表示を開始した。また、CTP版の支持体であるアルミニウムを同じCTP版支持体にリサイクルする“PLATE to PLATE”システムの提案や、減圧蒸留により現像廃液を濃縮するXR技術や自動現像機の処理能力を向上させるLBL技術をはじめとする廃液削減処理システムの提案¹⁾など、幅広く環境配慮設計・製造技術の開発等を行っている。中でも、完全無処理サーマルCTP

は、印刷機上で未露光の感光層がインキ中に微分散されながら刷り出しの紙面へと排出されるので、自動現像機による現像処理工程が不要で、処理液、廃液、水(希釈、洗浄)、自動現像機の駆動エネルギー(電気)、スペース(設置場所、補充装置、薬品保管、パーツ保管)、メンテナンス工数すべてがゼロとなるため、刷版工程における究極の省資源効果をもたらす技術である。そして、2015年4月に、省資源ソリューションの世界ブランド「SUPERIA」を発表し、7月に新聞向けのシリーズとして、かねてから要望の高かった新聞用完全無処理サーマルCTP「SUPERIA ZN」を発表した(Fig. 1)。本稿では、新聞用完全無処理サーマルCTPの開発経緯や新たに開発した技術を中心に報告する。



Fig. 1 Completely process-less thermal CTP “SUPERIA ZN” for newspaper printing

本誌投稿論文(受理2015年12月7日)

*富士フイルムグローバルグラフィックシステムズ株式会社
生産開発本部 開発センター
〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000

*Research & Development Center
Production, Research & Development Headquarters
FUJIFILM Global Graphic Systems Co.,Ltd.
Kawashiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka
421-0396, Japan

**富士フイルムグローバルグラフィックシステムズ株式会社
技術一部

〒106-0031 東京都港区西麻布2-26-30

**Technical Support & Product Development Division#1,
FUJIFILM Global Graphic Systems Co.,Ltd.
Nishiazabu, Minato-ku, Tokyo
106-0031, Japan

2. 新聞用完全無処理サーマルCTPの開発経緯

当社は2004年に新聞用サーマルCTP「HN-I」を発売して以来、品質を向上させるとともに、プレヒートレス、プレ水洗レス、合紙レス、現像・ガム廃液削減など工数削減、省資源化の技術を開発することで、環境対応とコスト削減に貢献してきた(Fig. 2)。そして、新聞社にさらなる環境配慮効果、コスト削減効果をもたらす技術として、新聞用完全無処理サーマルCTPの実用化が熱望されていた。これは刷版工程において現像・ガム廃液が一切排出されないことから環境対応型CTPの最終形であると言える(Fig. 3)。

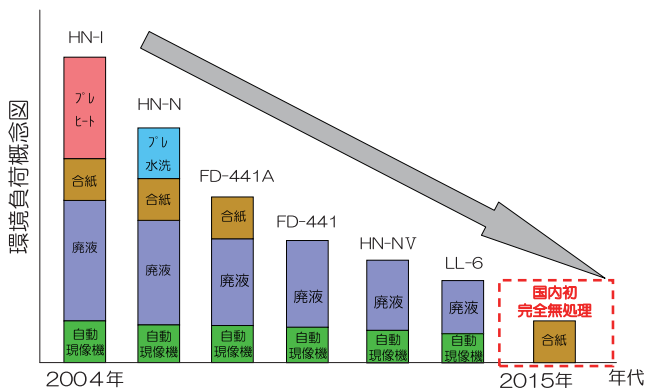


Fig. 2 History of environment-friendly CTP systems

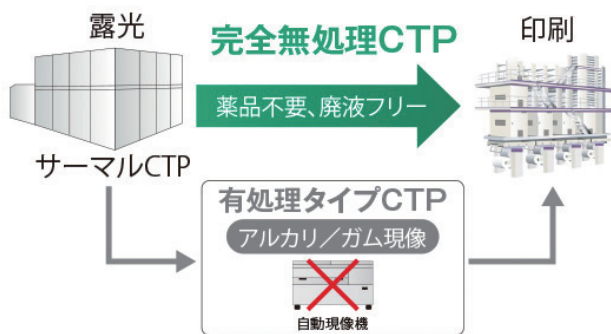


Fig. 3 Completely process-less thermal CTP system

商印（商業印刷）向けとしては、十数年前から完全無処理サーマルCTPを開発しており、世界で初めて現像処理を不要にした第1世代の「ET-S (PRO-T)」の販売から品質向上、安定化の改良を重ね、H27.5に「SUPERIA ZP」を発表した。しかし、商印向けに開発した完全無処理サーマルCTP技術を単に新聞印刷に転用するだけでは、以下2つの品質問題により、実用化することはできなかった。1つ目は、新聞輪転印刷機の高速・ロングラン印刷に耐える「高耐刷性」が不足していること、2つ目は新聞印刷ではCTPのプレート幅よりも紙の幅が大きいために、プレートのエッジ部に付着したインキが紙に転写する「エッジ汚れ」が発生してしまうことである。

今回、課題①「高耐刷性付与」に対して、感光層の重合反応を効率化させたHDN技術（Hyper Dimension Networking Technology, 超次元ネットワーク技術）と、感光層と支持体との密着性を向上させるために支持体最表面のマイクロポアを精密に制御するMGZ技術（Multi Grain Z Technology, マルチグレインZ技術）、課題②「エッジ汚れ防止」に対して、プレートエッジ部のみを選択的に親水化させるSHC技術（Superfine Hydrophilic Coating Technology, 極細親水化コーティング技術）を新たに開発し、新聞用完全無処理サーマルCTP「SUPERIA ZN」の実用化に成功した。

3. 新聞用完全無処理サーマルCTPの開発技術

3.1 当社の従来の完全無処理サーマルCTPの技術

当社の従来の商印用完全無処理CTPは、CTPセッターで露光後、印刷機上で非画像部の感光層を刷り出しのインキとともに除去する机上現像方式を採用している。印刷機上で湿し水とインキを供給すると、未露光の感光層（＝非画像部）に湿し水が浸透し、支持体と感光層の界面に水膜が形成されて、支持体と感光層間の密着力が低下する。そして、インキの粘着力によって密着力の低下した感光層が支持体から引き剥がされ机上現像が完了する。引き剥がされた未露光の感光層はインキ中に微分散されながら紙を介して、系外に排出される(Fig. 4)。これを可能にしているのがFPD技術（Fine Particle Dispersion Technology, 細粒分散技術）とRSS技術（Rapid Stable Start-up Technology, 高速安定画像形成技術）である²⁾。

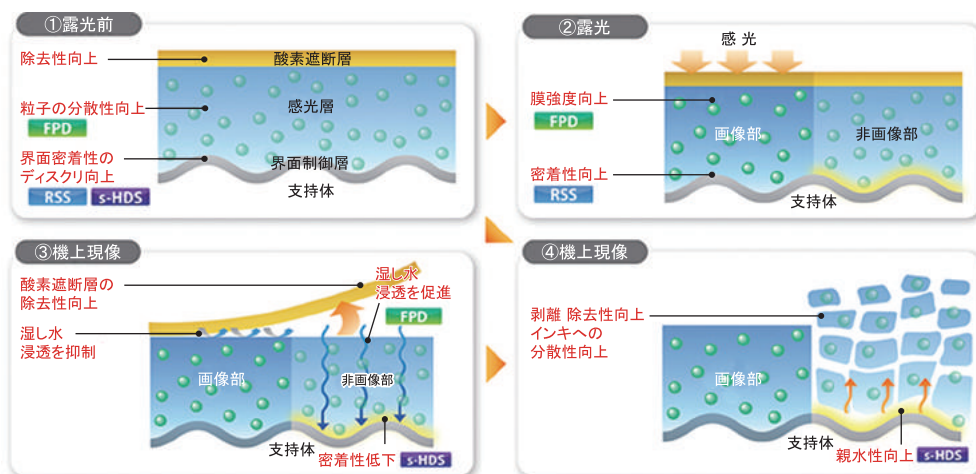


Fig. 4 On-press development mechanism

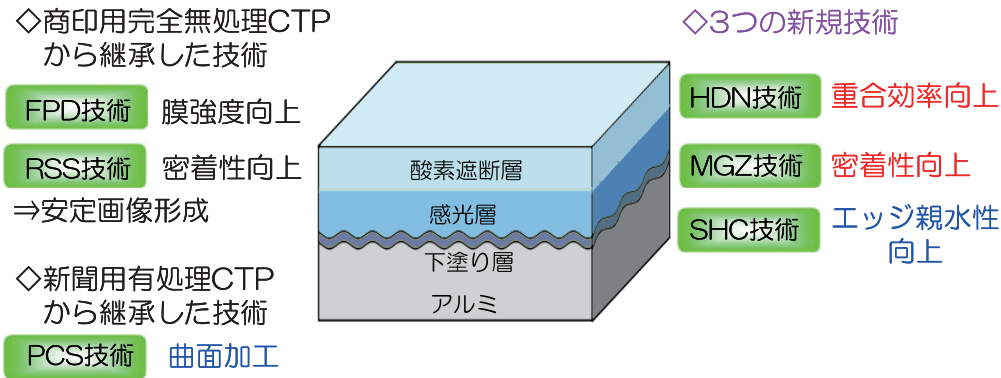


Fig. 5 Layer configuration and technology of completely process-less thermal CTP for newspaper printing

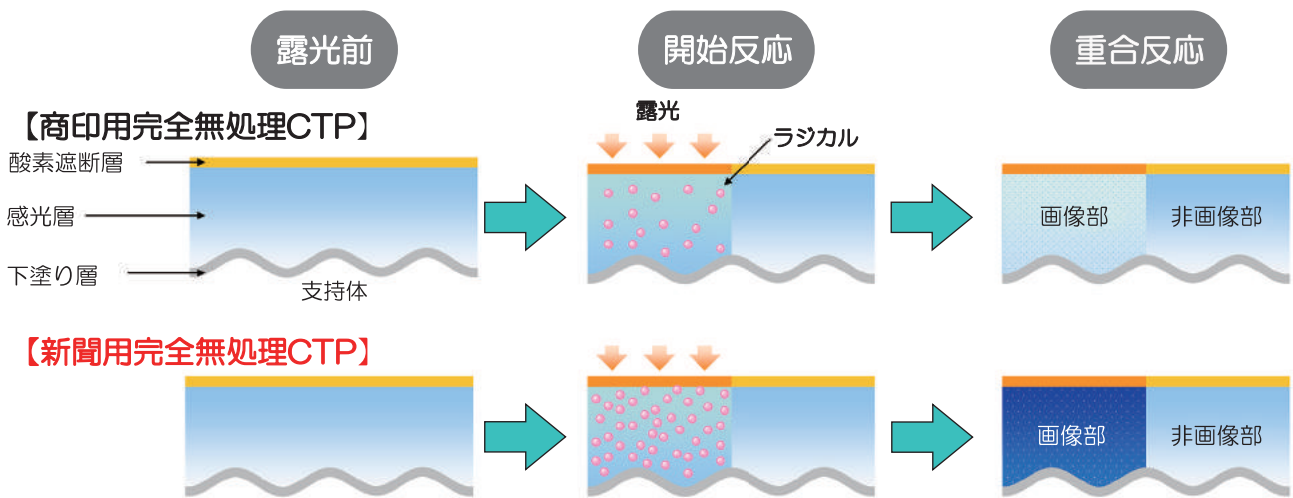


Fig. 6 Efficiency of the polymerization reaction

これは、感光層内にミクロゲル粒子を均一に分散させることで、感光層内への湿し水の浸透速度を格段に向上させて支持体と感光層の界面に湿し水呼び込みやすくするとともに、未露光の感光層を微分散させることで素早い機上現像を可能にしている。

今回、新聞用完全無処理サーマルCTPに、商印用完全無処理サーマルCTPで培ったFPD技術とRSS技術と、既存の新聞用有処理サーマルCTPに採用しているPCS技術（Profile Controlled Slit Technology, 形状制御スリット技術）を継承させるとともに、新たに3つの技術を開発することで新聞印刷への実用化を可能にした（Fig. 5）。

3.2 HDN技術（超次元ネットワーク技術）

新聞輪転機の高速印刷に対応するには、既存の新聞用有処理サーマルCTP「SUPERIA HN-NV」同等の耐刷性を得ることが必要だった。そのためには、CTPセッターの照射光エネルギーを効率的に重合に結びつける、つまり、固めてつなぎ合わせる（＝ネットワーク化する）ことが重要である（Fig. 6）。

「SUPERIA ZN」では、「SUPERIA ZP」の感光層に使用している材料を見直し、新たな開始反応促進剤を導入することで

CTPセッター露光時の感光層内のラジカル発生量を増加させた（Fig. 7）。さらに重合性成分も最適化することで、重合効率を商印用完全無処理CTP比約3倍に高めて（Fig. 8）、耐刷性向上を実現した。

3.3 MGZ技術（マルチグレインZ技術）

当社には、支持体表面に複数の波長の凹凸構造を形成して、耐汚れ性と耐刷性のバランスを両立することが可能なMGV技術（マルチグレインV技術）と呼ばれる支持体粗面化技術があり、新聞用有処理サーマルCTP「SUPERIA HN-NV」、商印用完全無処理サーマルCTP「SUPERIA ZP」等に採用されている。このMGV技術を極限まで高めたMGZ技術（マルチグレインZ技術）を、新聞用完全無処理サーマルCTP用に最適化して、耐汚れ性を犠牲にすることなく、耐刷性を底上げすることに成功した。

MGV技術では、プレートの感光層下にある支持体の表面に、波長10 μ mの大波を深く均一に、波長1 μ mの中波を滑らかに大きく、さらに波長100nmの小波を一面に満遍なく重畳付与させている。さらに、陽極酸化皮膜に5～10nm径のマイクロポアを精密に形成させることで保水性（耐汚れ

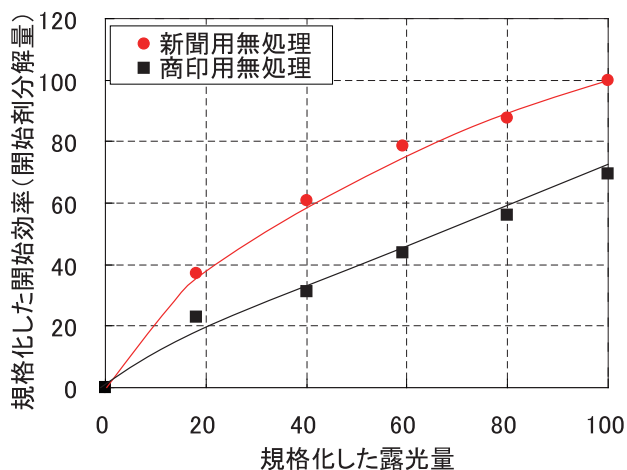


Fig. 7 Improvement of the initiation reaction rate

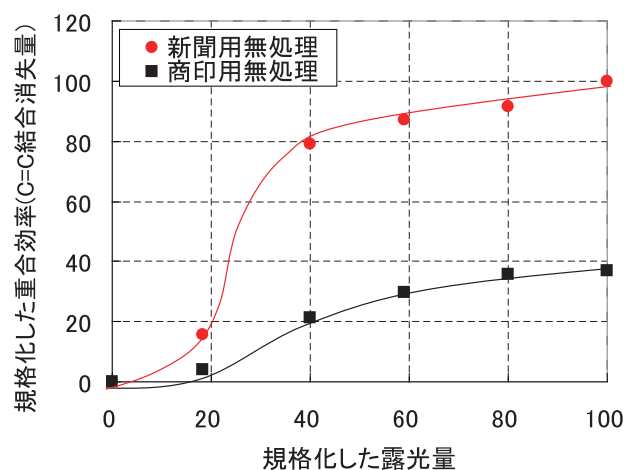


Fig. 8 Improvement of the polymerization reaction rate

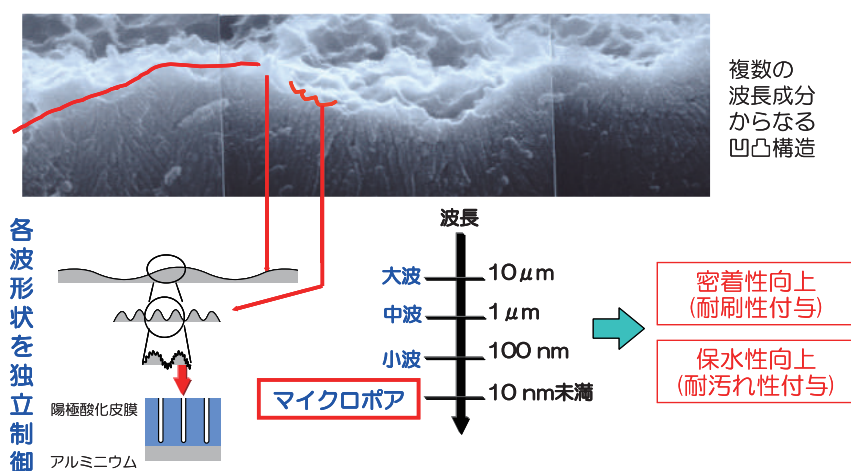


Fig. 9 Cross-section of MGZ

Table 1 Configuration and effect of MGZ

	MGZ (商印用無処理)	マイクロポア拡大	MGZ (新聞用無処理)
マイクロポア断面模式図			
マイクロポア表面写真			
耐刷性	×	○	○
耐汚れ性	○	×	○

性)と密着性(耐刷性)を向上させている(Fig. 9)。しかし、MGZ技術では新聞輪転印刷機の高速・ロングラン印刷で耐刷性が不足していた。感光層との密着力を向上するにはマイクロポア径の拡大が有効な手段であるが、耐汚れ性が犠牲になってしまう。

そこで、われわれは陽極酸化皮膜のマイクロポアをより精密に制御するMGZ技術³⁾で耐刷性の底上げを可能にした。

具体的には、5~10nm径の小径孔部の上に、10nmを超える大径孔部を有する多段構造を形成している。10nmを超える大径孔部が感光層と支持体との密着性を高めて耐刷性を向上させるとともに、大径孔部の深さを浅くして下層との連通径を5~10nmと小さくすることで、下層深くまで感光層、印刷インキが入り込むのを抑制している(Table1)。

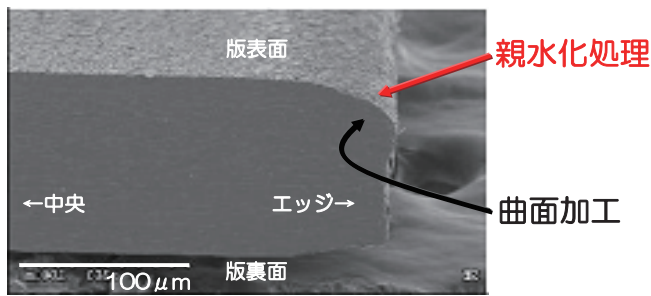


Fig. 10 Cross-section of the edge of completely process-less thermal CTP for newspaper printing

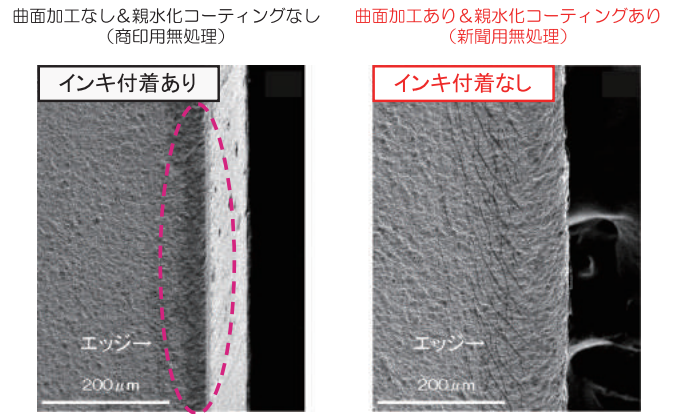


Fig. 11 Surface configuration of edge after press

3.4 SHC技術（極細親水化コーティング技術）

既存の新聞用有処理サーマルCTPでは、エッジ部の汚れを防止するために、エッジ部を滑らかに精度よく曲面化するPCS技術（Profile Controlled Slit Technology, 形状制御スリット技術）を用いている。曲面加工した際に物理的ダメージ（エッジ部の疎水化）を受けるが、自動現像機のガム処理工程（エッジ部の親水化）を経ることで、エッジ部へのインキ付着を防止し、エッジ汚れ防止を可能にしている。しかし、完全無処理CTPでは、自動現像機の工程がないため、エッジ部の親水化が施されず、エッジ汚れが発生してしまう。この問題は、解決難易度が極めて高く、新聞用完全無処理サーマルCTP実用化の大きな壁であった。そこで、われわれはエッジ汚れを防止するために、新たにSHC技術（極細親水化コーティング技術）を開発した。これはプレートエッジ部を親水化する成分をあらかじめ、エッジ部だけに選択的にコーティングしておく技術であり、PCS技術による曲面加工とSHC技術によるエッジ部親水化を融合することで(Fig. 10)、新聞用完全無処理CTPのエッジ汚れを防止することが可能となった(Fig. 11)。

4. まとめ

新聞用完全無処理サーマルCTPの実用化には、①「高耐刷性付与」と②「エッジ汚れ防止」が技術的課題であった。そこで、商印用無処理サーマルCTPで培ったFPD技術とRSS技術を継承するとともに、課題①「高耐刷性付与」に対して、感光層の重合反応を効率化させたHDN技術（超次元ネットワーク技術）と、感光層と支持体との密着性を向上させるために支持体最表面のマイクロポアを精密に制御するMGZ技術（マルチグレインZ技術）を新たに開発した。

また、課題②「エッジ汚れ防止」に対して、既存の新聞用有処理サーマルCTPに採用しているエッジ部を滑らかに精度よく曲面化するPCS技術と、新たに開発したプレートエッジ部のみを選択的に親水化するSHC技術を融合させることで、新聞用完全無処理サーマルCTP「SUPERIA ZN」の実用化を実現した。

参考文献

- 1) 渡辺年宏, 落水朋樹, 五井博, 山本秀人. “CTP版用廃液量削減処理システムの開発”. 第130回日本印刷学会研究発表会講演予稿集. 東京, 2013-11-15. A-02.
- 2) 森崇徳, 倉本守, 石黒由利子, 大橋秀和, 河内幾生. “環境対応型完全無処理新サーマルCTPプレートの開発”. 第125回日本印刷学会研究発表会講演予稿集. 東京, 2011-6-9/10. A-04.
- 3) 田川義治, 黒川真也, 松浦睦, 宮川侑也, 澤田宏和. “CTP用支持体高表面積化技術 -MGV技術からその先へ”. 第129回日本印刷学会研究発表会講演予稿集. 東京, 2013-5-30/31. A-04.

商標について

- 本文中に使われている「SUPERIA」は、富士フイルム（株）の登録商標です。
- その他、本論文中で使われている会社名、システム・製品名は、一般に各社の商標または登録商標です。

無色透明高耐熱バイオマスポリマーフィルムの開発

上平 茂生*, 芳谷 俊英*, 塚田 芳久*, 安田 知一**, 佐藤 幸蔵***

Development of a Transparent and Highly Heat-Resistant Polymer Film Derived from Biomass

Shigeki UEHIRA*, Toshihide YOSHITANI*, Yoshihisa TSUKADA*,
Tomokazu YASUDA**, and Kozo SATO***

Abstract

We have prepared high-purity methyl dehydroabietate (DHA-Me) from disproportionated rosin consisting of many compounds via methylation and subsequent reaction or recrystallization. DHA-Me was converted into various bifunctional compounds useful as monomers. Among these, 12-carboxy dehydroabietic acid (CDHA) and dimethyl methylenebis-dehydroabietate (MDA-Me) were particularly applicable and both were transformed into corresponding bio-based polyesters or polyamides. The synthesized polymers were cast as thin films, and the resulting films were characterized. In comparison with commercially available super-engineering plastic films, the aforementioned films are more flexible, are more heat resistant, and exhibit high transparency and low density. The porous film formed via the film-making process has characteristics similar to those of an ordinary film.

1. はじめに

低炭素社会、資源循環型社会への要請の高まりから、生物由来資源（バイオマス）を利用する材料開発が精力的に行われている。例えば、ポリ乳酸 (PLA), ポリブチレンサクシネート (PBS), バイオポリカーボネート (Bio-PC) 等の樹脂は、既に多くの部材への実用化がなされている。また汎用樹脂であるポリエチレン、プロピレンやポリエチレンテレフタレートなどにおいても、化石資源からバイオマスへの原料の転換が図られている¹⁾。

現在利用されているバイオマスは、サトウキビやトウモロコシ等の穀物から澱粉を経てブドウ糖を発酵させたもの、油糧植物中の油脂（脂肪酸グリセリンエステル）を利用したもの、およびセルロース、天然ゴム、ロジン等の木質系ケミカルを挙げることができる。今後用いるバイオマスとしては環境負荷が小さいこと（Sustainability）に加え、安価で、近未来の食料問題を考慮すると「非可食」であることが好ましい。

ロジンは松科植物が産生する非可食バイオマスで、紀元前より人々の生活にさまざまな形で利用されてきた²⁾。

ロジンは製造方法によって3種類に分類される。①松の樹皮を傷つけて分泌される生松脂を蒸留して得られるガムロジン、②松材からパルプを製造する際に副生する粗トール油を精留することで得られるトールロジン、③松の切り株を細かく砕いたものから溶剤抽出し蒸留して得られるウッドロジンである。ガムロジンは松を伐採しないこと、トールロジンは伐採を伴うが、松は生長が早く伐採しても植林すれば約20年で再生することから、再生可能なケミカルといえる。またロジンは特徴ある構造と物性を有している (Fig. 1)。10種以上の6員3環性テルペン化合物から成る混合物であり、その構造は剛直で嵩高く、疎水性が大きい、しかもカルボキシル基という官能基を有している。われわれは、ロジンを単一組成の物質に誘導することを模索した。すなわち、混合物であるロジンをファインケミカルに化学変換し、種々の機能材料を創製することを考えた (Fig. 2)。本報告では、ロジンから単一組成の物質への変換およびそれをを用いた高機能ポリマーの特性を述べる。

本誌投稿論文（受理2015年11月19日）

*富士フイルム（株）R & D統括本部
有機合成化学研究所
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210
*Synthetic Organic Chemistry Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa
250-0193, Japan

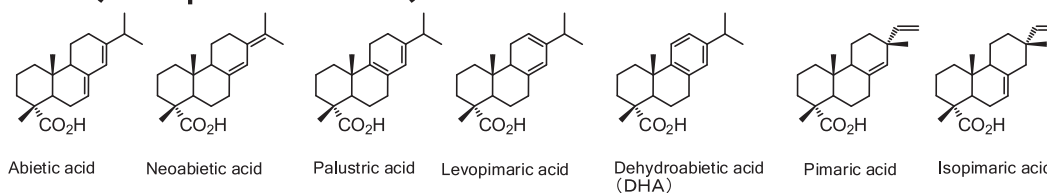
**富士フイルム（株）経営企画本部
イノベーション戦略企画部
〒107-0052 東京都港区赤坂9-7-3

** Innovation & Strategy Planning Division
Corporate Planning Division
FUJIFILM Corporation
Akasaka, Minato-ku, Tokyo
107-0052, Japan

*** 株式会社ナノイノベーション研究所
〒259-0131 神奈川県中郡二宮町中里989-1

*** Nano Innovation Laboratories Co.,Ltd.
Nakazato, Ninomiyamachi, Nakagun, Kanagawa
259-0131, Japan

Rosin (Complex Mixture)

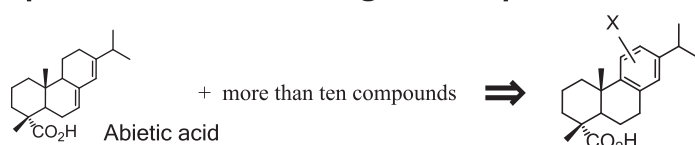


Applications taking advantage of the Complex Mixture.

ex. Sizing agents for paper, Emulsifying agents, Dispersing agents, Toners, Soldering flux, etc.

Fig. 1 Structures and properties of Rosin

Complex Mixture ⇒ Single Compound



Approach to take advantage of the structural features to the fullest potential
(The features : rigid / bulky / hydrophobic / hydrophilic / Optical activity, etc.)

Fig. 2 Application strategy of Rosin

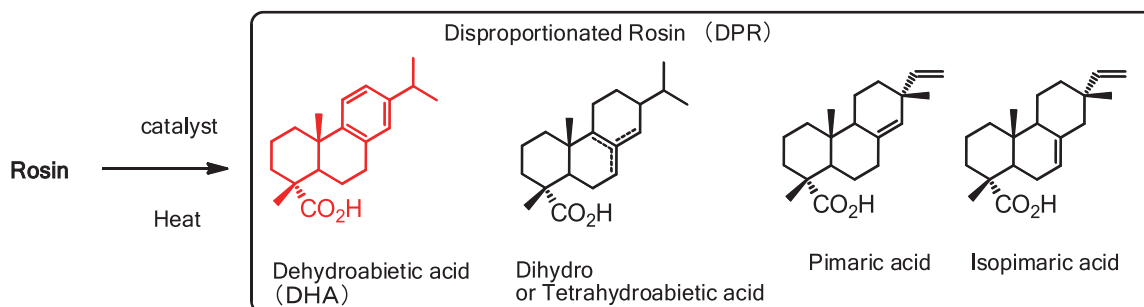


Fig. 3 Disproportionation products of Rosin

2. 不均化ロジン (DPR) から高純度デヒドロアビエチン酸メチル (DHA-Me) の調製

ロジンは主要成分である共役樹脂酸の共役二重結合を利用してディールスアルダー反応等により誘導体化されることもあるが、共役樹脂酸が酸化着色されやすいため、多くの場合、不均化という安定化処理がなされてさまざまな用途に用いられる。ロジンの不均化は通常、Pd触媒存在下、250~280℃で数時間加熱処理される (Fig. 3)。この反応では、脱水素と水素付加が同時に起こり、生成物としてデヒドロアビエチン酸 (DHA) とジ/テトラヒドロアビエチン酸が生成する。通常的不均化ロジン (DPR) 中には主成分として50~60%のDHAが含まれる (残りはいずれも20%未満のテトラヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸および数種のピマール酸類である)。DHAはベンゼン環を有しており化学変換しやすい材料であると考えられること、またDPR中に最も多く含まれることから、DHAを取り出すことが合理的である。そこで、DHAまたはDHA誘導体を単一組成化合物として取り出す検討を行った (Fig. 4)。蒸留法および再

結晶法での検討を行ったところ、遊離カルボン酸のままではDHAの高純度化は困難だったが、DHAをメチルエステル化 (DHA-Me) すると精留もしくは再結晶により高純度化できることを見出した。この精製法の確立は大きなブレークスルーで、高純度のDHA-Meを安価かつ大量に得ることができるようになった。その後の検討は高純度DHA-Meを用いて実施した。

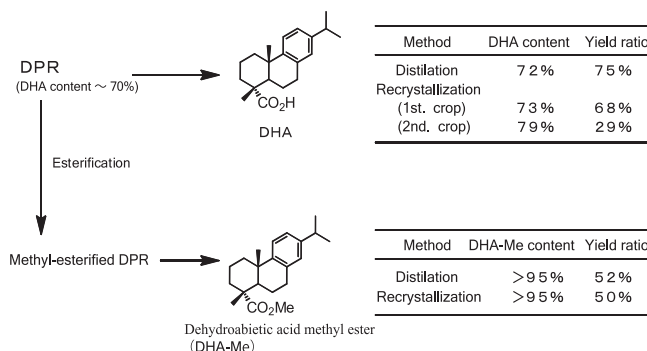


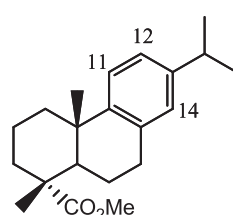
Fig. 4 Purification scheme of DPR

3. DHA-Meからモノマーの調製

DHA-Meをポリマー原料として活用するには第二の官能基を導入する必要があるため、DHA-Meの誘導体化を検討した。DHA-Meのベンゼン環は比較的高い電子密度を有すると考えられ、芳香族求電子置換反応によりさまざまな置換基を導入できることが示唆される。そこでまず、DHA-Meの反応性を明らかにすべく、ベンゼン環への典型的な求電子置換反応を検討した。DHAは古くから知られた化合物でこれまでに多くの誘導体が合成されているが、ファインケミカル分野への応用はごく限られており、12位がスルホン化された化合物が胃粘膜保護剤として利用されているに過ぎない³⁾*1。一般に、DHAへの芳香族求電子置換反応は11位、12位および14位で起こる。その位置選択性は求電子試薬の種類と反応条件に依存する。Fig. 5にわれわれが行ったDHA-Meの求電子置換反応についてその位置選択性の概略を示した。概して12位が最も反応性が高く、14位が続く。11位は立体障害により低反応性となっている。また、反応性はp-キシレンやm-キシレンとほぼ同等であり、いずれの反応も比較的温

和な条件で進行することがわかった。

DHA-Meに導入する第二の官能基としては水酸基、アミノ基、カルボキシル基等が考えられるが、ポリエステルやポリアミドの開発を指向した場合、カルボキシル基が最も望ましい。DHA-Meを原料としたカルボキシル基の導入法を種々検討し、分子内に2つのカルボキシル基（もしくはエステル）を有する数種のデヒドロアビエチン酸誘導体を合成した（Fig. 6）。これらの中でわれわれは12位にカルボキシル基が



Reaction Type	Carbon Position		
	11	12	14
Halogenation	-	+	+/-
Nitration	+/-	+/-	+
Acylation	-	+	+/-
Sulphonation	-	++	-
Alkylation	-	+	+/-

++ : Exclusively + : Preferentially
+- : Secondly - : No Reaction

Fig. 5 Regioselectivity of aromatic electrophilic substitution of DHA-Me

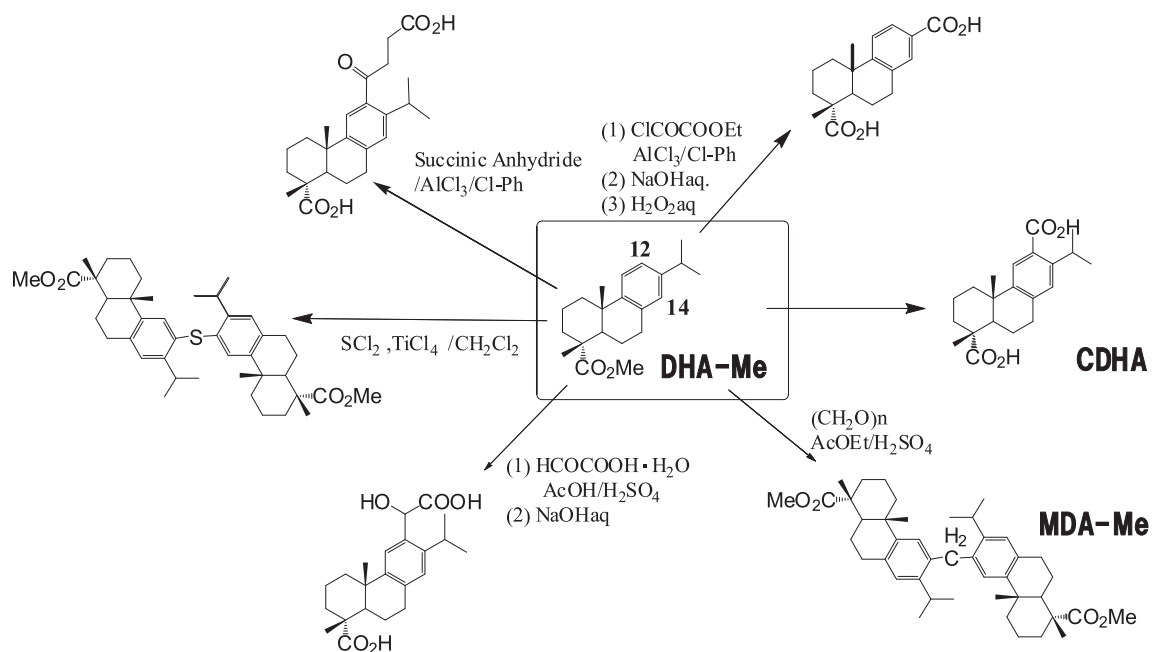


Fig. 6 Conversion of DHA-Me into dibasic acid derivatives

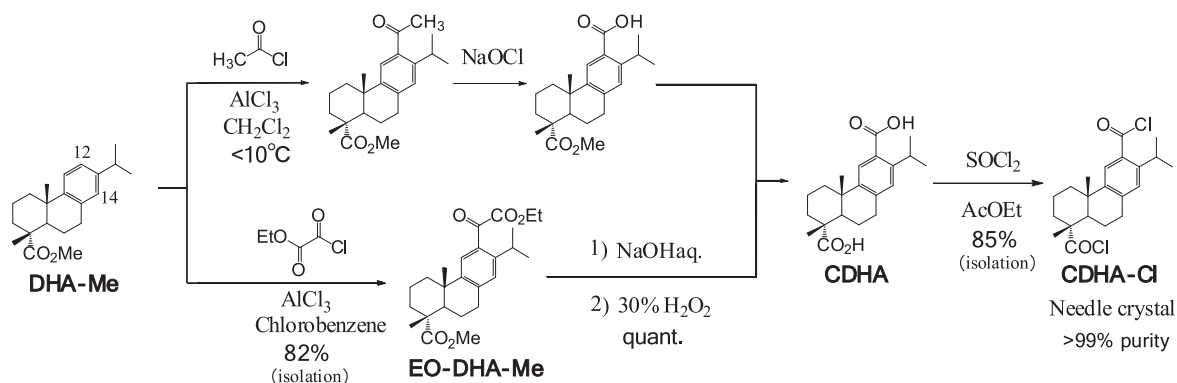


Fig. 7 Synthetic route of CDHA

*1 スルホデヒドロアビエチン酸モノナトリウム (Ecabet Sodium Hydrate) が胃粘膜病変の改善薬として市販されている。

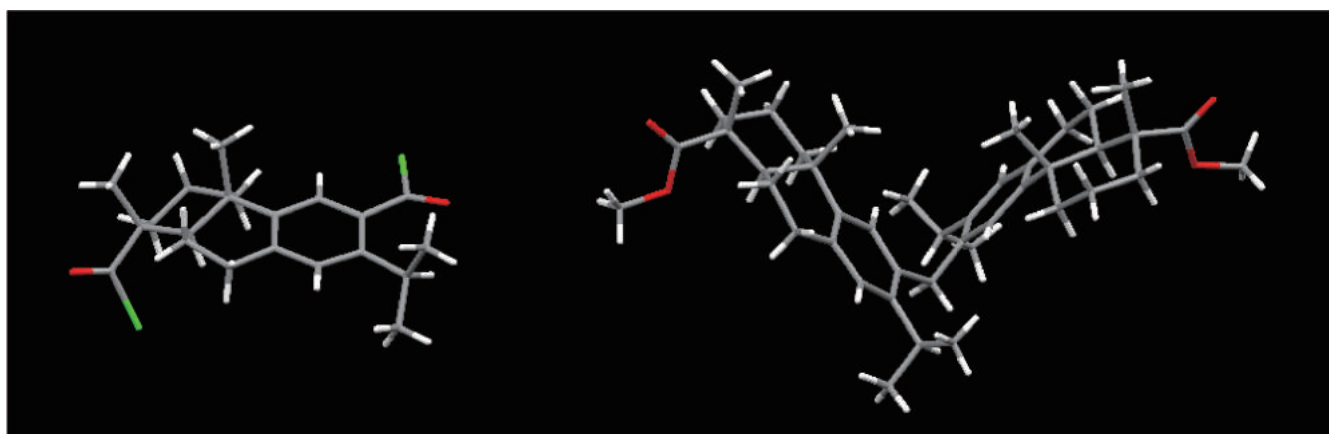
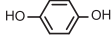
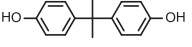
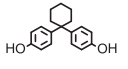
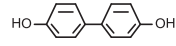
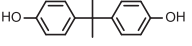
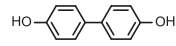


Fig. 8 X-ray structural analysis Left : CDHA-Cl Right : MDA-Me

Table 1 Synthesis of Polyesters

Sample No.	di-acid	di-ol	Mn (k) / Mw (k) ¹⁾	Tg (°C) ²⁾	Biomass content (wt%) ³⁾	Thermal decomposition onset temperature (°C) ⁴⁾
PE- 1	CDHA (50)		(50) 46 / 100	278	67.5	420
PE- 2	CDHA (50)		(50) 111 / 234	272	52.6	419
PE- 3	CDHA (50)		(50) 54 / 150	283	49.0	432
PE- 4	CDHA (50)		(50) 95 / 236	298	57.1	354
PE- 5	MDA (50)		(50) 12 / 31	265	71.4	434
PE- 6	MDA (50)		(50) 16 / 58	287	75.4	353

1) The molecular weight of the polymer was measured by GPC (solvent : NMP).

2) The temperature at which the film tangent loss (tan) exhibited the maximum value.

3) Mass originating from plants in the constituent components of the polymer/total mass of the constituent components of the polymer.

4) 2% weight loss temperature. Rate of temperature rise is 10 °C/min under a nitrogen gas stream.

直接結合した12-カルボキシデヒドロアビエチン酸 (CDHA) および、12位にてメチレン基を介して二量化したメチレンビスデヒドロアビエチン酸ジメチルエステル (MDA-Me) を用いてポリマー化を検討した。CDHAおよびMDA-Meは熱的にも化学的にも極めて安定であること、カルボキシル基が立体的に込み合った位置に存在するため、エステルやアミドに変換した際に高い加水分解耐性が期待できたからである。

4. CDHAおよびMDA-Meからのポリマー化

CDHAは、開発初期には塩化アセチルでアセチル化した後、次亜塩素酸ナトリウムによるハロホルム反応を経由して合成していた (Fig. 7)。ただし、溶媒として環境有害な塩化メチレンを用いること、有毒なハロホルムが副生することなどからさらに処方検討を行い、塩化エチルオキサリルを用いる合成ルートを確認した。このルートにより、溶媒にクロロベンゼンを使用できること、安価な過酸化水素酸化が採用できハロホルムの生成を回避できること、および工程数を減らすこ

とが可能となった⁴⁾。次いで、CDHAを酸クロリド体 (CDHA-Cl) に誘導したところ、高純度で安定な針状結晶が得られた。


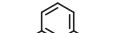


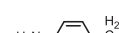


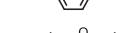

CDHA-ClおよびMDA-Meの単結晶X線構造解析結果をFig. 8に示した。両化合物とも12位周辺が立体的に込み合っていること、分子が屈曲していることが明らかである。次にこのCDHA-ClおよびMDA-Meを用いて種々のポリエステルおよびポリアミドの合成を行った。合成したポリマーとそれらの物性をTable 1, 2に示した。

5. フィルムの作製と評価

合成したポリマーを溶媒に溶解させ、ポリマー溶液 (濃度約10~15wt%) を作製した。微小なゴミや異物を取り除くために加圧ろ過を行った後、ガラス基板にアプリケーションを用いて流延した。その後、送風および真空乾燥を行うことでフィルムを作製した。

上記の方法で作製したPE-1およびPA-1のフィルムについて、耐熱樹脂として知られている芳香族ポリアミド

Table 2 Synthesis of Polyamides

Sample No.	di-acid	di-amine	Mn (k) / Mw (k) ¹⁾	Tg (°C) ²⁾	Biomass content (wt%) ³⁾	Thermal decomposition onset temperature (°C) ⁴⁾
PA-1	CDHA (50)	 (50)	47 / 111	>350	67.8	407
PA-2	CDHA (50)	 (50)	25 / 119	326	67.8	420
PA-3	CDHA (50)	 (25)  (25)	39 / 202	335	67.8	415
PA-4	CDHA (50)	  (50)	33 / 85	323	55.7	427
PA-5	CDHA (50)	 (50)	28 / 78	316	55.5	433
PA-6	CDHA (50)	  (50)	27 / 80	283	47.0	436

1) The molecular weight of the polymer was measured by GPC (solvent: NMP).

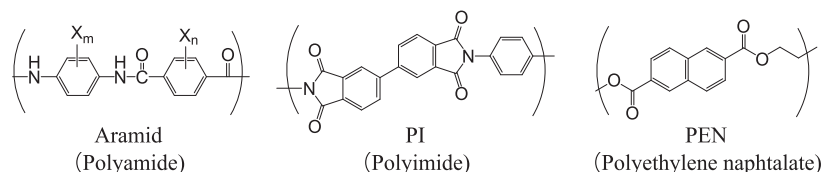
2) The temperature at which the film tangent loss (tan) exhibited the maximum value.

3) Mass originating from plants in the constituent components of the polymer/total mass of the constituent components of the polymer.

4) 2% weight loss temperature. Rate of temperature rise is 10 °C/min under a nitrogen gas stream.

Table 3 Film properties of PE-1, PA-1, Aramid, PI and PEN

Polymer		PE-1	PA-1	Aramid	PI	PEN		
Mechanical Properties (25°C 60%RH)	Modulus	GPa	1.9	2.6	6.4	7.6	4.3	
	Strength	MPa	100	130	238	332	158	
	Elongation	%	64	60	18	20	95	
Thermal Properties	10% TG	N2 Air	°C	454 419	452 347	448 445	>500 >500	425 423
	Tg (tan δ)		°C	278	350	302	ND	166
	CTE (orientated)		ppm/°C	77 (26)	61 (ND)	31 (4)	13 (ND)	ND (16)
Optical Properties	Transmittance	%	90	89	67	26	87	
	Haze	%	0.29	0.29	36	3.1	0.62	
	Refractive index (n _d)		1.58	1.58	1.62	1.62	ND	
	Abbe Constant		26	25	37	40	ND	
Electrical Properties (10 ⁶ Hz)	Permittivity		3.20	4.53	4.10	3.55	3.26	
	Dissipation factor		0.006	0.058	0.007	0.005	0.012	
Water absorption(23°C 24h)	%	0.44	6.4	2.7	1.5	0.62		
Density	g/cm ³	1.13	1.15	1.49	1.47	1.36		
Film thickness	μm	50	50	50	50	100		
Biomass content	wt%	67	67	0	0	0		



(Aramid), ポリイミド (PI), ポリエチレンナフタレート (PEN) の各フィルムと物性比較を行った (Table 3)。DHA系フィルムの大きな特徴としては、①「しなやか」であること、②耐熱性が高いこと、③光透過性が高いこと、そして④密度が低いことが挙げられる。これらの特徴について以下に述べる。

5.1 しなやかさ

Table 3より、DHA系フィルムは他の耐熱フィルムと比べ、弾性率 (Modulus)・強度 (Strength) が共に低い (柔らかい)。一方、破断伸び (Elongation) は比較的大きい。このことから、DHA系フィルムは一般的な耐熱フィルムより「しなやか」

なフィルムと言える。実際にPE-1およびPA-1のフィルムを折り曲げても、折り目が白化することはなく、また容易には割れたり裂けたりしない。折り紙のように「鶴」を折ることもできる (Fig. 9)。

5.2 高い耐熱性

Table 3より、ガラス転移温度 (Tg) はPE-1が278°C、PA-1は350°Cであり、これはAramidフィルムと同様、スーパーエンラフィルムに分類される。また各フィルムの貯蔵弾性率の温度依存性 (Fig. 10) は、PENが130°C付近より、Aramidが200°C付近より急激に弾性率が低下しているのに対し、PE-1およびPA-1は共にTg付近まで弾性率を維持して



Fig. 9 Origami Crane used PE-1 film

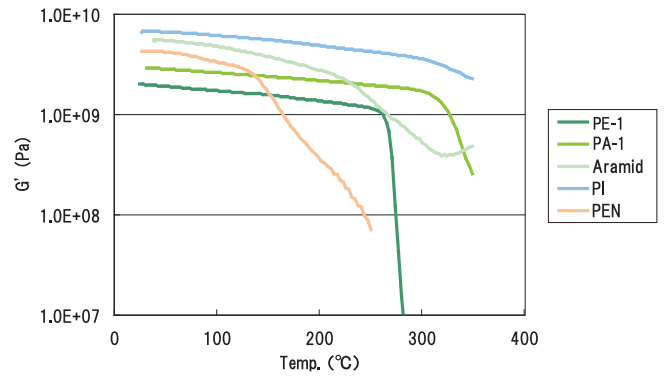


Fig. 10 Temperature dependence of storage modulus of the films

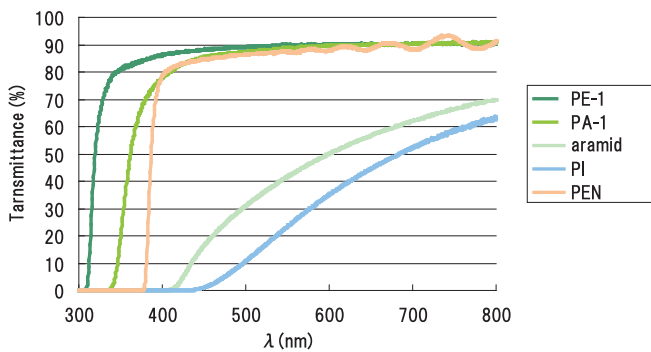


Fig. 11 UV-VIS spectra of the films

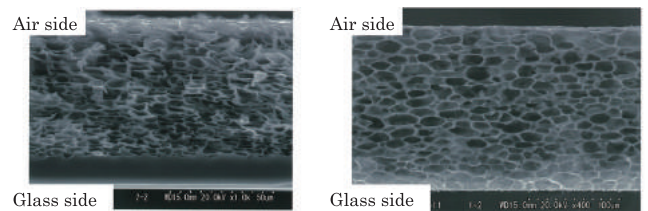


Fig. 12 Scanning electron microscopy Images of side view of films
Left: PE-1 film ,Right: PA-1 film

いる。この結果は、DHA系フィルムが高温でも室温同等の支持性を有することを示している。

5.3 高い光透過性

Table 3およびFig. 11より、全光線透過率 (Transmittance) はPE-1で90%、PA-1では89%であり、AramidやPIさらにはPENよりも高い光透過性を示すことがわかる。また、ヘイズ (Haze) も小さいため、無色透明性が非常に高い。

5.4 低い密度

Table 3より、PE-1の密度 (Density) は1.13 g/cm³、PA-1は1.15 g/cm³であり、Aramid (1.49)、PI (1.47) およびPEN (1.36) に比べて非常に低密度であることがわかる。これは、Fig. 8のCDHA-ClのX線構造解析からポリマー鎖が折れ曲がり、ポリマーフィルム中の自由体積が大きいことが推察できる。

6. 微細構造を有するフィルムへの展開

上記のように、DHA系ポリマーフィルムはしなやか、高耐熱、無色透明そして低密度であることが分かった。次にこのポリマーを用い、微細構造を有するフィルムを作製した。すなわち、フィルムの乾燥過程で生じる自己組織化を用いた多孔質フィルムおよびハニカムフィルムを作製した。

6.1 多孔質フィルム

製膜方法を検討する過程でフィルムが白濁する挙動が観察された。この現象を解析した結果、内部に空孔を有する多孔質フィルムが形成されていることが分かった。断面のSEM (走査型電子顕微鏡) 観察を行ったところ、内部に多孔モルフォロジーが形成されていた (Fig. 12)。また、PE-1多孔質フィルムではガラス界面側に均一層が存在する二層構造 (均一層: 約15 μm, 多孔層: 約65 μm) であるのに対し、PA-1フィルムでは多孔層のみから成ることが分かった。

Table 4 Film properties of the Porous films of PE-1, PA-1

Polymer	PE-1		PA-1			
	Clear Film	Porous Film	Clear Film	Porous Film		
Mechanical Properties (25°C 60%RH)	Modulus	GPa	1.9	0.90	2.6	0.35
	Strength	MPa	100	40	130	14
	Elongation	%	64	37	60	25
Thermal Properties	T _g (tan δ)	°C	278	247	350	325
Optical Properties	Transmittance	%	90	21	90	0.9
Density		g/cm ³	1.13	~0.2	1.15	~0.2
Film Thickness		μm	50	80	50	100

Table 4から、多孔質フィルムにおける密度は約0.2g/cm³であった。これは空隙率が約80%であることを示している。機械特性に関しては強度が低いフィルムであること、また、貯蔵弾性率の温度依存性は透明フィルムと同様にTg付近まで弾性を維持しており、高温でも高い支持性を有することがわかる (Fig. 13)。

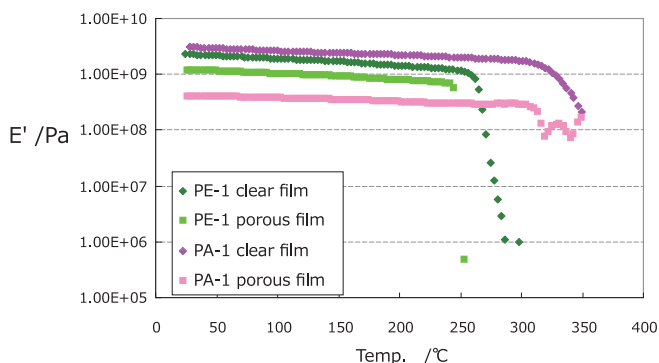


Fig. 13 Temperature dependence of storage modulus of the films

6.2 ハニカムフィルム

ハニカムフィルムは空孔が蜂の巣状に配列されたユニークな構造をもつ多孔質フィルムである。空孔が生成するメカニズムは、製膜過程で発生する凝結水滴がフィルム面内方向に規則的に配列し、それを鋳型とした形状がフィルム面上に形成されるものと考えている⁵⁾。この方法を用いて、PE-1のハニカムフィルムを作製した (Fig. 14)。当該フィルムは、穴径約5 μmの単層と厚さ10 μmの均一層の2層構造から成る。このフィルムにおいてもこれまでの特徴である高い耐熱性を有しており、250℃ 30分の熱処理において形状の変化は見られなかった (Fig. 15)。

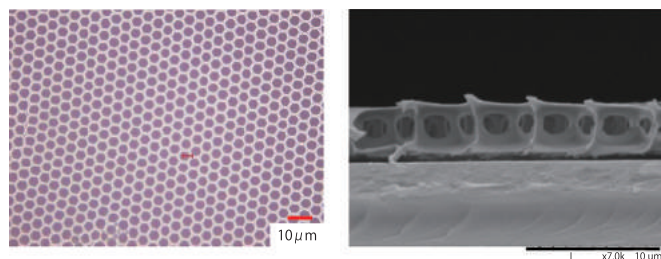


Fig. 14 Scanning electron microscopy Images of PE-1 honeycomb film
Left: Top view, Right: Side view

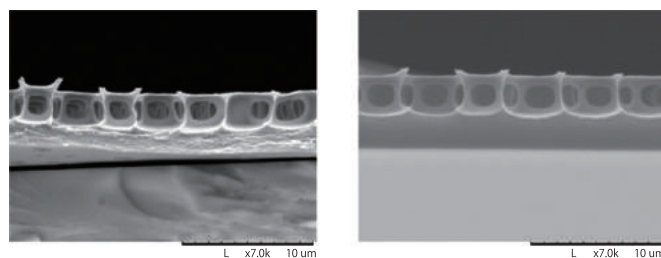


Fig. 15 Scanning electron microscopy Images of PE-1 honeycomb film after heat treatment for 30 minutes at 250 °C
Left: Before, Right: After

7. まとめ

バイオマス資源として非可食であるロジンを選択し、これを出発原料に、多種の無色透明耐熱フィルムを創製した。これらのフィルムは高い耐熱性を有しながら、従来の石油系樹脂にない特徴 (透明性・低密度) を兼ね備えている。現状で不足している性能もあるが、性能向上および機能付与の可能性が十分あると考えている。

混合物である安価なロジンからDHA-Meを高純度ファインケミカルスとして取り出したこと、簡便な方法にてジカルボン酸へ誘導したことにより、ロジンに有する6員3環性テルペン化合物の構造的特徴 (剛直性、高高さ、疎水性、官能基導入など) が最大限発揮されたポリエステルおよびポリアミドを開発した。

今後、この構造的特徴を生かした用途開発を行っていきたい。

参考文献

- 1) バイオプラスチック市場の展望と戦略 2012年版. 矢野経済研究所, 2012, 534p.
- 2) Zinkel D. F.; Russell J., eds. 長谷川吉弘訳. 松の化学 生産・化学・用途 上/下巻. ハリマ化成, 1993
- 3) Wada H. et al., Antiulcer Activity of Dehydroabietic Acid Derivatives. Chem. Pharm. Bull. 1985, 33(4), p.1472-1487.
- 4) 富士フィルム株式会社. 上平茂生, 佐藤幸蔵. デヒドロアビエチン酸誘導体及びその製造方法、並びに12-カルボキシデヒドロアビエチン酸誘導体の製造方法. 特許5738649号. 2015-05-01.
- 5) 岩永宏, 白土健太郎, 山崎英数. 自己組織化を用いたハニカムフィルムの作製と応用. FUJIFILM Research & Development. 2009, no.54, p.38-42.

商標について

- ・本論文中で使われている会社名、システム・製品名は、一般に各社の商標または登録商標です。

高耐久性と環境負荷低減を実現する モノシート型太陽電池バックシートの開発

松永 直裕*, 伊藤 忠**, 白倉 幸夫***, 川島 敦****, 牧野 純一*****

Development of Monosheet-Type Photovoltaic Backsheet for High Durability and Environmental Impact Reduction

Naohiro MATSUNAGA*, Tadashi ITO**, Yukio SHIROKURA***, Atsushi KAWASHIMA****, and Junichi MAKINO*****

Abstract

Fujifilm has developed a highly durable photovoltaic backsheet. This photovoltaic backsheet is composed of a highly durable PET substrate, and a water-based functional layer (weather-resistant layer and EVA adhesive layer) coated onto the PET substrate. This photovoltaic backsheet is capable of ensuring long durability of the solar cell. Its lifetime is approximately 1.5 times longer than that of conventional photovoltaic backsheets, and this photovoltaic backsheet enables the reduction of environmental effects (greenhouse gas emissions, air pollution, resource consumption, and landfill waste) to approximately two-thirds per unit power generation amount in the life cycle.

1. INTRODUCTION

太陽光発電市場は、エネルギー・資源問題や地球環境問題への対応の重要性から急速に拡大しており、2010年の太陽光発電導入規模は20GW/年であったが、2020年には90GW/年に達すると予測されている。太陽光発電市場は、太陽光発電の導入を支援する各国のエネルギー政策に支えら

れ、販売数量は毎年拡大推移しており、世界太陽光発電の需要地は、欧州から、日本・中国等のアジアや米国へと拡大している。

また、太陽光発電市場の拡大に伴い、後述する太陽電池部材であるバックシート需要も拡大しており、2010年のバックシート世界販売量は130百万 m^2 であったが、2020年には480百万 m^2 に達すると予測されている (Fig. 1)¹⁾。

本誌投稿論文 (受理2015年12月8日)

*富士フイルム (株) R & D 統括本部
高機能材料研究所

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

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

***富士フイルム (株) R & D 統括本部
高機能材料研究所
〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

**Highly Functional Materials Research Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8577, Japan

***富士フイルム (株) R & D 統括本部
生産技術センター
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

*** Production Engineering & Development Center
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa
250-0193, Japan

****富士フイルム (株) 富士宮工場
機能性材料技術部
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200

**** Functional Materials Technical Division
Fujinomiya factory
FUJIFILM Corporation
Onakazato, Fujinomiya, Shizuoka
418-8666, Japan

*****富士フイルム (株)
産業機材事業部 産業材料・機器グループ
〒107-0052 東京都港区赤坂9-7-3

***** Industrial Material and Equipment Group
Industrial Products Division
FUJIFILM Corporation
Akasaka, Minato-ku, Tokyo
107-0052, Japan

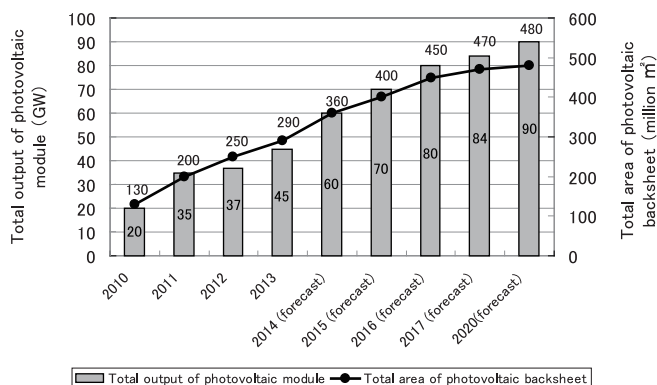


Fig. 1 Change of the world wide photovoltaic module and photovoltaic backseat market

このような市場拡大の背景には、太陽光発電システムが、既存の火力発電などに比べ、発電時に温室効果ガスや化石燃料燃焼に伴う大気汚染物質が発生しないという利点や、太陽光という半永久的に確保可能な自然エネルギーから電力を得られる利点を有しており、石油資源枯渇への対策としての期待が大きい点が挙げられる。例えば、住宅用太陽光発電システムのライフサイクルにおける単位発電量あたりのCO₂発生量は、多結晶Si系太陽電池であれば、日本平均電力の約1/7～1/8以下に低減できるとの報告がある²⁾。

今後、より一層の環境負荷低減に向け、太陽電池の材料となる物質（化石資源・希少金属など）の消費量や廃棄物の発生量を低減すべく、太陽電池の耐用年数の向上が望まれている。

この太陽電池の耐用年数に大きく関与する部材として、太陽電池バックシートがある。太陽電池バックシートは、太陽電池モジュールの裏面に使用され、太陽電池セルを風雨や紫外線等から保護している。また、太陽電池モジュールの軽量化のために高分子フィルムが使われている。

従来の太陽電池バックシートは、一般的なPETを支持体とし、耐候性フィルム、封止材EVA易接着フィルムからなり、PET支持体を挟み込む形で貼り合わせた構成である。このため、長期間にわたる屋外の厳しい環境下でのPET支持体の劣化によるヒビ割れなどによって、太陽電池セルの寿命が低下するリスクがあり、太陽電池の耐用年数向上の観点で、その解決手段が強く求められていた。また、従来のバックシートは、環境負荷の大きな有機溶剤やフッ素樹脂を多く用いて生産されており、この観点での環境負荷低減を実現する生産プロセスが求められていた。

以上のような背景から、われわれは、太陽電池モジュールの耐用年数向上による環境負荷低減、および太陽電池バックシートの生産プロセス革新による環境負荷低減を目的に新規太陽電池バックシートの開発を行った。

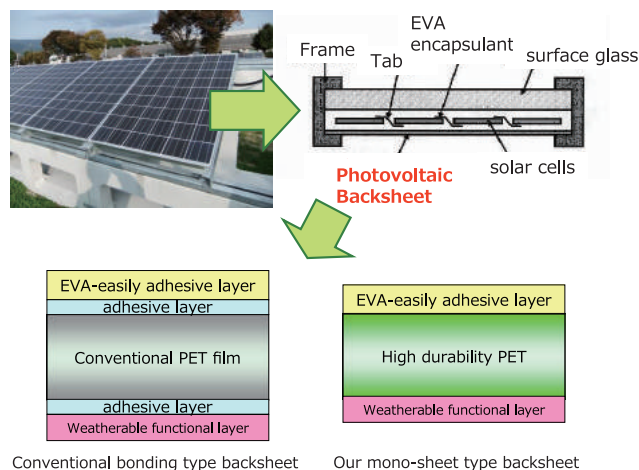


Fig. 2 Photovoltaic module and constitution image of our photovoltaic backseat

2. DEVELOPMENT and TECHNIQUE

われわれは、超高耐久PET支持体により、太陽電池モジュールの耐用年数を向上させ、同時に、環境負荷の大きい有機溶剤を無くし、オール水系の耐候性樹脂層とEVA易接着層の一貫塗布による生産プロセス革新によって、高耐久性と環境負荷低減を実現する太陽電池バックシートの開発に成功した³⁾。

Fig. 2に、通常使われている太陽電池モジュールの断面、および従来の貼り合わせ型バックシートと、今回開発したモノシート型バックシートの構成イメージを示す。

太陽電池モジュールは、表側から、ガラス、EVA（エチレン酢酸ビニル共重合体）封止材、太陽電池セル、太陽電池バックシートから構成されており、本太陽電池バックシートは、超高耐久PET支持体に、耐候性機能層とEVA易接着層を塗設した構成になっている。

以下に、新たに開発した高耐久性モノシート型太陽電池バックシートに搭載した技術について説明する。

2.1 超高耐久PET支持体技術（太陽電池モジュールの耐用年数向上による環境負荷低減）

超高耐久PET支持体技術は、PETの加水分解反応の原因となるPET分子の末端カルボキシル基の極少化技術（一次構造制御）と、加水分解しにくい分子配向制御技術（高次構造制御）の2つから構成される。これらの構造制御は、PET樹脂の重合処方最適化と固相重合、および新規に開発した製膜プロセス技術により実現した。

2.1.1 PET分子の末端カルボキシル基の極少化技術（一次構造制御）

PETの加水分解反応は、Fig. 3で示す反応式で進行するが、末端のカルボン酸がエステルの加水分解反応の酸触媒としてPETの加水分解を促進し、この加水分解によって、PETの分子量が低下して、力学強度の低下を引き起こす。このため、

末端のカルボン酸を低減することで PET の耐加水分解性を向上させることが可能となる。

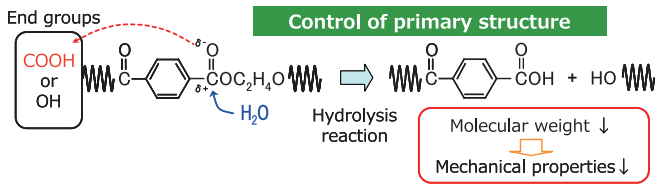


Fig. 3 Hydrolysis reaction of the PET

超高耐久性PETに使用するPET樹脂は、熔融重合と固相重合の2段階で作製する。熔融重合では、従来から使われているSbのような重金属触媒ではなく、環境に優しく、かつ高触媒活性な新規軽金属キレート化合物を採用した。この触媒と、他の添加剤類との組み合わせにより、末端カルボキシル基を低減させ、高耐熱性を有するPET樹脂を実現した。加えて、このPET樹脂を固相重合させることで、高分子量化と同時に末端カルボキシル基を極小化した（従来比約1/3）。このPETは、Fig. 4に示すように湿熱試験後の破断伸度保持率を従来比で約10倍に向上している。

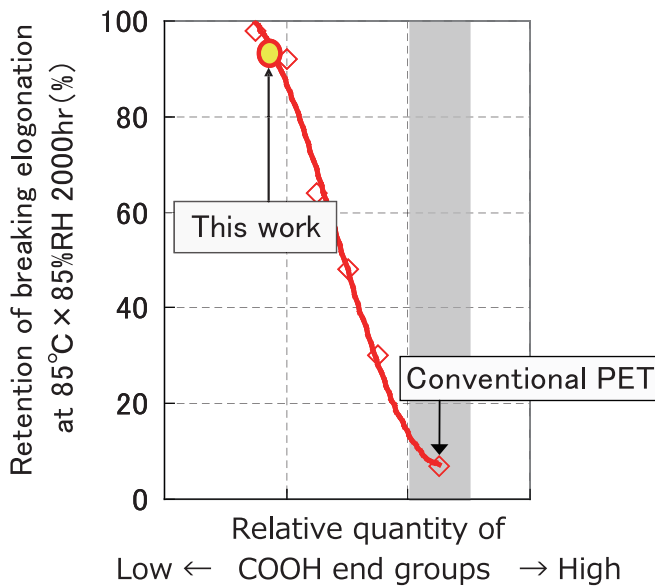


Fig. 4 Change of retention of breaking elongation of PET after humidity and heat test by the control of primary structure of PET

2.1.2 分子配向制御（高次構造制御）

さらに、PETの耐久性を向上させるために行ったPETの高次構造制御について説明する。一般によく知られているように、PETは非晶部と結晶部から成り、運動性の高い非晶部が加水分解されやすくなる。このため、PETを高延伸することで、この非晶部を高配向にし、PETのガラス転移温度（Tg）を高くした結果、運動性を低減させて耐加水分解性を向上させること成功した。Fig. 5に高延伸PETの生産イメージを、Fig. 6に高延伸PETによる湿熱試験後の破断伸度保持率の改良効果を示す。

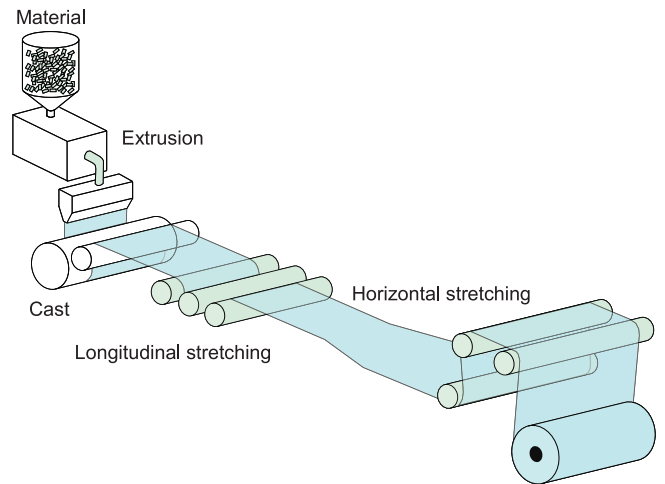


Fig. 5 Production image of high orientated PET

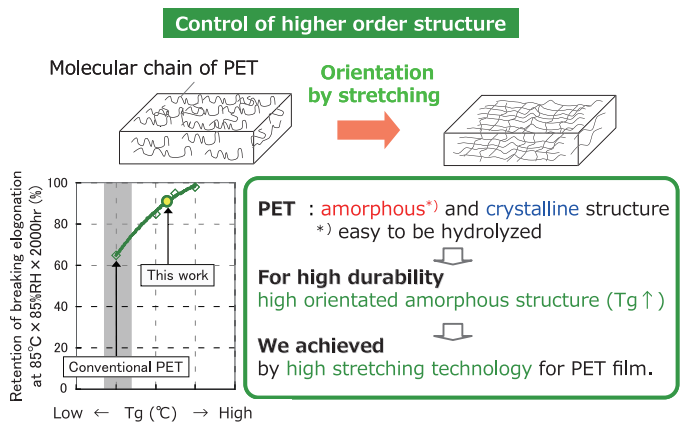


Fig. 6 Change of retention of breaking elongation of PET after humidity and heat test by the control of higher order structure of PET

なお、Fig. 5において、PETは押出機内でスクリーにより熔融、押し出され、回転ドラム上にキャストされシート状とし、縦方向、次いで横方向に延伸することでフィルム化する。本プロセスにおいて、独自の専用スクリーや精密温度制御等を盛り込むことで、熔融押し出し時のPETの劣化による末端カルボキシル基の増加を従来プロセスの約1/3以下に抑制している。

2.2 耐候性機能層/EVA易接着層技術（太陽電池用バックシートの生産プロセス革新による環境負荷低減）

前述のFig. 2に示したように、従来の太陽電池バックシートは、一般のPET支持体に、フッ素樹脂からなる耐候性フィルムや封止材EVA易接着フィルムを貼り合わせて作製している。

一方、われわれは、従来のバックシートに対し、PET支持体上にこれらの機能を有する層（耐候性機能層/EVA易接着層）をオール水系塗布で設け、有機溶剤の排出がなく、環境負荷の大きいフッ素樹脂の使用量を削減し、かつ貼り合わせ工程がない、環境負荷を大きく低減可能な太陽電池バックシートを開発した。

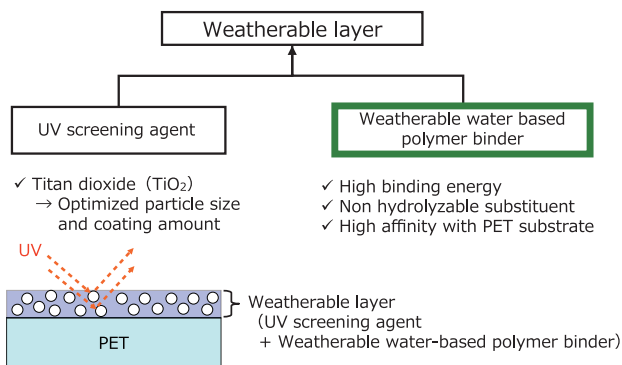


Fig. 7 Design concept of weatherable functional layer

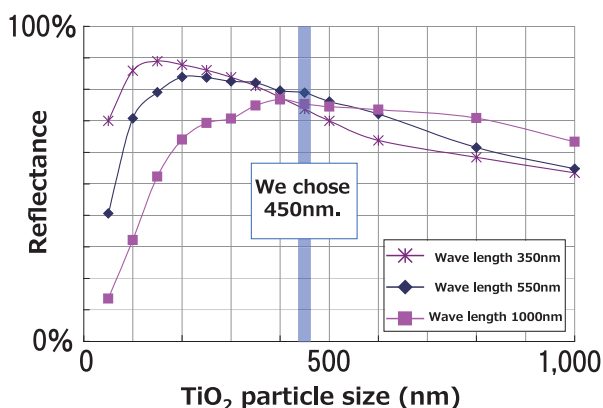


Fig. 9 Relationship between TiO₂ particle size and reflectance by using optical simulation

2.2.1 耐候性機能層技術

耐候性層に必要な、UV遮蔽剤と耐候性水系バインダーの設計について、Fig. 7に示す。

UV遮蔽剤は、Fig. 8に示すように、結晶Si太陽電池の分光感度が高い可視域～近赤外域の反射（発電効率）が最大となるように設計する必要がある。UV遮蔽剤に酸化チタンを用い、この反射率が最大となる酸化チタン（TiO₂）の粒子径を光学シミュレーションにて導出した結果、約450nmとなった（Fig. 9）。この最適粒子径で、UV遮蔽に必要な酸化チタン塗設量を決定した。

次に、前述のTiO₂を包含する、耐候性水系バインダーの選択について説明する（Fig. 10）。

まず、UV光耐性は、自然光の最大UV波長の光エネルギー411kJ/molよりも、高い結合エネルギー構造を持つバインダーの観点から、Si-Oを選択した。また、湿熱経時での耐加水分解性については、エステルのような加水分解しやすい構造を持たない、PET基材と親和性の高いバインダーを設計した。これらによって、環境負荷の大きいフッ素樹脂の使用量を大きく削減することに成功した。

前述の耐候性水系バインダー技術によって得られた耐候性機能層の性能を、耐久性加速試験後のクロスカットテープ法で密着評価した。

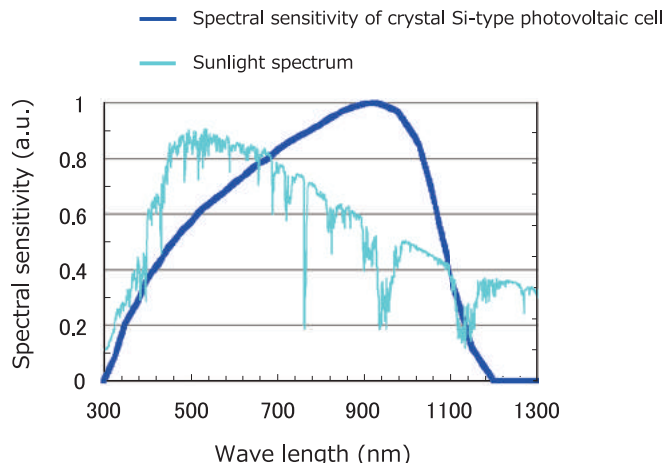


Fig. 8 Spectral sensitivity of crystal Si-type photovoltaic cell

Weatherable water-based polymer binder

(1) UV resistance

- ✓ polymer binder, which has a higher binding energy than the maximum light energy of natural UV light

	Binding energy [kJ/mol]		Binding energy [kJ/mol]
C-H	416	O-O	145
C-C	357	C-F	489
C-O	329	Si-O	444

Maximum light energy of natural UV light : **411 kJ/mol**

(2) Hydrolysis resistance (Heat and humidity resistance)

Hydrolysis linking agents (ex.)

<easily> ester > <hardly> urethane > amide

↓

✓ We designed the polymer binder, without hydrolyzable substituents.

Fig. 10 Design concept of binder in weatherable functional layer

	Our mono-sheet type	Conventional bonding type I	Conventional bonding type II
Heat/Humidity test @120°C×100%RH ×60hr.	Good	Bad	Bad
UV resistance test @65°C×50%RH ×UV75mW/cm ² ×1000hr.	Good	Good	Bad/Yellowing

Fig. 11 Cross-cut adhesion test after accelerated durability (heat/humidity and UV resistance) test

クロスカット法は、ナイフで基盤の目の切込みを入れて、その上にテープを貼って剥がすことでフィルムの密着性を評価する方法である。

Fig. 11に示す通り、120°C、100%RH、60時間の湿熱試験、65°C、50%RH、UV光75mW/cm²、1000時間の耐光試験においても、従来の貼り合わせ型バックシートに比べ、本太陽電池バックシートは、変色もなく、優れた密着性能を有していることがわかる。

2.2.2 EVA 易接着層技術

前述の通り、従来の太陽電池バックシートは、封止材EVA易接着フィルムをPET支持体に貼り合わせる工程が必要であったが、環境負荷低減の観点から、本バックシートは、貼り合わせ工程を不要にするモノシート型とした。

モノシート型にするためには、封止材EVAとの接着、PETとの接着の2つの機能が必要であることから、EVA易接着層バインダーとして、それぞれ、接着仕事、破断伸度の観点で探索し、特定のオレフィン系バインダーを選択した。

上記で選択したオレフィン系バインダーを用いたEVA易接着層を搭載した本太陽電池バックシートは、Fig. 12に示す通り、湿熱試験後も封止材EVAとの高い密着力を維持していることがわかる。

		Our mono-sheet type	Conventional bonding type I	Conventional bonding type II
Adhesive strength (N/mm) @Glass/EVA Peeling test	Condition1	9.4	9.5	6.3
	Condition2	8.9	0 fracturing	0 fracturing

Condition1 : Fresh
Condition2 : 120°C×100%RH×60hr

Fig. 12 Adhesive strength evaluation between the EVA easily adhesive layer and the EVA

3. RESULT and DISCUSSION

前述した技術を搭載した、本太陽電池バックシート、および既存の太陽電池バックシートを用いて作製した太陽電池モジュールに対し、125°C、100%RH、96時間の湿熱耐久試験を行った結果をFig. 13に示す。本バックシートを用いた太陽電池モジュールは、PETの湿熱劣化に伴うクラックが全く発生しておらず、他のバックシートに比べて、耐久性が高いことがわかる。

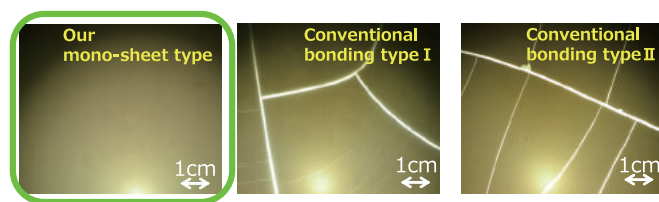


Fig. 13 Appearance of photovoltaic module after accelerated durability (humidity and heat ;125°C × 100%RH × 96hr) test observed by the photograph under high output lamp

さらに、Fig. 14は、本太陽電池バックシートを用いた太陽電池モジュールに対して、85°C、85%RHでの湿熱試験での太陽電池モジュールの出力 (Pmax) の時間変化を示す。本太陽電池バックシートを用いた太陽電池モジュールは、初

期の発電性能を長期間維持し、耐用年数が従来比約1.5倍に向上していることが分かる。

これは、従来品の耐用年数が20年相当であれば、30年相当に向上することを意味している。

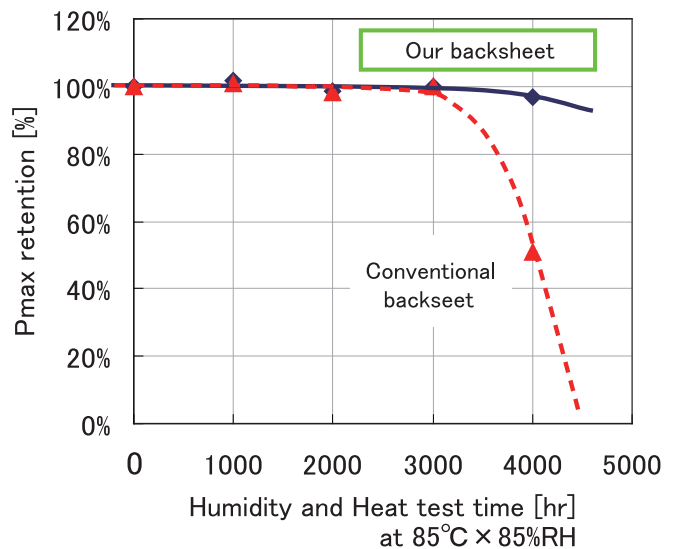


Fig. 14 Change of generated maximum power (Pmax) of photovoltaic module after accelerated durability (humidity and heat ;85°C × 85%RH) test

今回開発した高耐久モノシート型太陽電池バックシートを用いた太陽電池は、従来型のバックシートを用いたものに対して、約1.5倍の耐用年数の向上が可能であり、太陽光発電システムのライフサイクルにおける単位発電量あたりの環境負荷²⁾(温室効果ガス、大気汚染、資源消費、埋立廃棄物)を約2/3に削減可能である。

また、バックシート単体の環境負荷の観点でも、本バックシートは、超高耐久PET支持体に耐候性機能層やEVA易接着層をオール水系塗布プロセスにより付与したモノシート型の構成であるため、従来の貼り合せ型バックシートのような貼り合せ工程が不要で、廃材の発生がなく、製造プロセスでの有機溶剤廃液や排気ガスの発生がほとんどない。このため、バックシート単体での比較でも、本バックシートは、従来型のバックシートと比べ、CO₂排出量を約1/4に削減可能であり、環境負荷低減に貢献している。

さらに、本太陽電池バックシートは、第三者認証機関で以下の①～③の認証を取得しており、高い信頼性を実現できることが認められている。

- ① 通常認証の3倍の過酷条件で評価される、TÜV SÜDでの、本太陽電池バックシートを用いた太陽電池モジュールのプレミアム認証。
- ② 太陽電池バックシートとしてのJETの部材認証。
- ③ TÜV SÜD, TÜV Reinlandでの太陽電池バックシートとしての部分放電電圧1000V試験。

Application of this technology to other fields

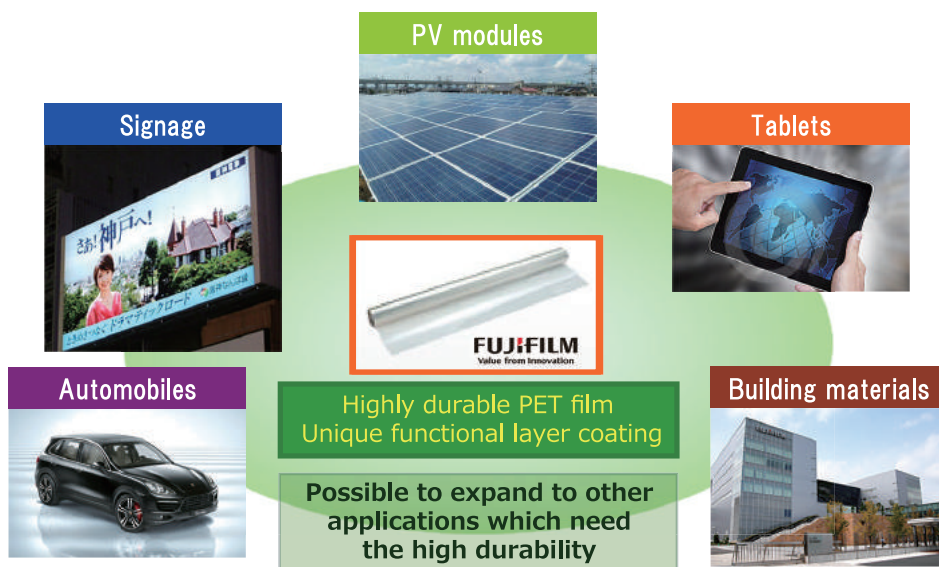


Fig. 15 Possibility of Application of this technology to other fields

4. CONCLUSION

参考文献

最後に、これまで説明してきた技術内容および成果についてまとめる。

(1) 環境負荷の低減

超高耐久PET技術、水系塗布の耐候性技術を駆使した、高耐久性モノシート型太陽電池バックシートの開発により、

- ・太陽電池モジュールの耐用年数を、従来比約1.5倍に向上させ、生産に関わるCO₂排出量を従来比約2/3に削減することを可能した。
- ・太陽電池バックシート自体の生産に関わるCO₂排出量を、従来バックシート比約1/4に削減することを可能にした。

(2) 技術、研究の発展性

今回開発した、超高耐久PET支持体技術、水系塗布の耐候性技術は、太陽電池バックシートだけでなく、タブレット、建材、自動車、サイネージ等の他の用途への展開が可能であり、高耐久性付与や環境負荷低減等に大きく期待される (Fig. 15)。

現在、当社の太陽電池バックシートは、日本国内で一貫製造した後、太陽電池の主力生産地である中国を中心に販売を開始しており、本バックシートを搭載した太陽電池が全世界に向けて出荷されている。本バックシートの高い耐久性、信頼性が、多数の顧客から好評を得ており、その販売数量を大きく伸ばしている。今後、さらに顧客の期待や要望に応えるべく、性能向上を追及していきたい。

最後に、本研究を進める上で、ご指導頂いた方々および本材料の開発に携わり、ご協力頂いた方々に厚く感謝いたします。

- 1) 大阪マーケティング本部第三事業部 調査・編集. 太陽電池関連技術・市場の現状と将来展望. 2014年版, 富士経済, 2014, 224p.
- 2) みずほ情報総研. “平成19年度—平成20年度成果報告書 太陽光発電システム共通基盤技術研究開発 太陽光発電システムのライフサイクル評価に関する調査研究報告書”, NEDO成果報告書, 新エネルギー・産業技術総合開発機構. 2009,(報告書年度 2007-2008: 管理番号 20090000000073).
- 3) 山崎一樹, 白崎裕一, 川島敦, 白倉幸夫, 伊藤忠. 第3回 JACI/GSC シンポジウム予稿集. 東京, 2014-5-22/23. 新化学技術推進協会.

商標について

- ・本論文中で使われている会社名, システム・製品名は, 一般に各社の商標または登録商標です。

「アスタリフトホワイトパーフェクトUVクリアソリューション」の開発

村口 太一*, 金久 真由子*, 田代 朋子*, 平山 平二郎**,
吉田 那緒子***, 境野 佳樹*

Development of “ASTALIFT White Perfect UV Clear Solution”

Taichi MURAGUCHI*, Mayuko KANEHISA*, Tomoko TASHIRO*, Heijiro HIRAYAMA**,
Naoko YOSHIDA***, and Yoshiki SAKAINO*

Abstract

We have launched the multifunction ultraviolet (UV) clear essence product “ASTALIFT White Perfect UV Clear Solution”, which includes our original UV filter (designated as “D-UV guard”) created by hybridizing a UV diffuser and a UV absorber, resulting in the only UV filter currently available that can completely protect against long wavelength UVA (370-400 nm). All UVA wavelengths (320-400 nm) are known to cause features of skin photo-aging, such as age spots, wrinkles, sagging, and discolorations. long wavelength UVA (370-400 nm) not only easily penetrate through the glass windows in buildings and cars but also cannot be completely blocked by the conventional UV filters that protect human skin from UV radiation that causes skin dermal collagen modification via reactive oxygen species (ROS) production mediated by endogenous porphyrins. “ASTALIFT White Perfect UV Clear Solution” has both a great texture and high UV protection capacity. A newly developed visualization system named “One Shot UV-Visible Spectroscopic OCT” has successfully verified that the D-UV Guard thoroughly blocks UVA (370-400 nm) penetration into human skin.

1. はじめに

富士フィルムは、写真の開発で培った「ナノテクノロジー」「コラーゲン研究」「抗酸化技術」「光解析・コントロール技術」を4つのキーテクノロジーとして、スキンケアブランド「アスタリフト」シリーズを展開している。2015年3月、アスタリフトホワイトシリーズよりUVクリア美容液兼化粧下地「パーフェクトUVクリアソリューション」を上市した(Fig. 1)。本製品は、女性の65%以上が感じている「紫外線ケアしているにもかかわらず日焼けした(≡いつのまにか日焼けした)」(Fig. 2)という悩みに応えるために、今まで十分に防ぐことができなかった長波側UVA(370-400nm, 以下

UVA₃₇₀₋₄₀₀)を防御することを可能にした製品である。

本報告では、UVA₃₇₀₋₄₀₀が肌のくすみを悪化させるメカニズムおよび新たに開発した2種類の可視化システムについて報告する。

2. 防ぎきれていないUVA₃₇₀₋₄₀₀

近年、光老化(シミ, シワ)予防の観点で、紫外線の中でもより皮膚奥に入るUVA領域を防御する必要があることが広く認識されてきている。化粧品に配合可能な紫外線吸収剤は1種類で全ての領域の紫外線をカットすることが難しく、2種類以上を組み合わせることで広い波長領域での紫外線防

本誌投稿論文(受理2015年12月7日)

*富士フィルム(株) R & D統括本部

医薬品・ヘルスケア研究所

〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

*Pharmaceutical & Healthcare Research 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

解析技術センター

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

** Analysis Technology Center

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

画像技術センター

〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

*** Imaging Technology Center

Research & Development Management Headquarters

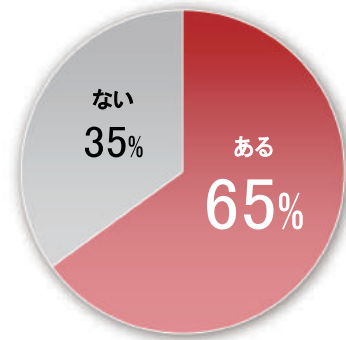
FUJIFILM Corporation

Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa

258-8538, Japan



Fig. 1 ASTALIFT White Perfect UV Clear Solution



日焼け止めで紫外線対策をしていたはずなのに焼けたことがある
(女性 9,788 名を対象とした自社調査)

Fig. 2 A questionnaire asked: "Do you feel that the color of your skin changes even when you are using a sunscreen?" (The in-house investigation. N = 9788)

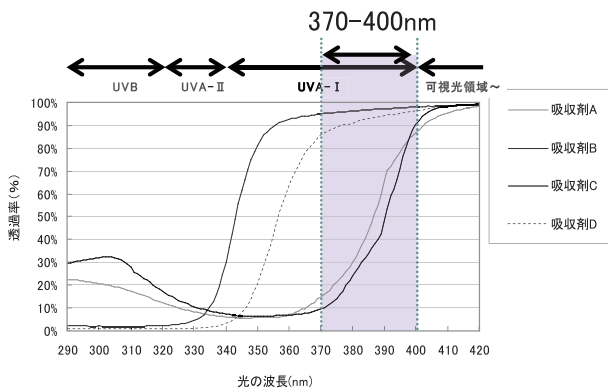


Fig. 3 The degree of transmittance exhibited by conventional ultraviolet absorbers

- A: Diethylamino hydroxybenzoyl hexyl benzoate
- B: Ethylhexyl methoxycinnamate
- C: Butyl methoxydibenzoylmethane
- D: Polysilicone-15

御機能を付与している¹⁾。また、酸化チタンなどの紫外線散乱剤では、長波長側まで防御しようとする、白浮きするなどの問題があった。一般的に入手できる化粧品用途の紫外線吸収剤の透過率を評価した結果、370nm以降の紫外線を十分に防ぐことができず (Fig. 3), われわれはこの領域 (370-400nm) の紫外線に着目した。

太陽光におけるUVA₃₇₀₋₄₀₀はUVA全体の約50%を占める²⁾。実際に屋内等でのこの領域の紫外線がどの程度当たっているかを確認するため、一般的な建物用ガラスの透過率測定を行った (Fig. 4)。すると、この領域の透過率は80%以上であり、屋内であってもガラスを介してUVA₃₇₀₋₄₀₀が降り注いでいることが分かった。

3. 日常でさらされているUVA₃₇₀₋₄₀₀の可視化

屋内や車内のUVA₃₇₀₋₄₀₀照射量は、日当たりや光の反射によっても大きく変化する。そこでわれわれは *in situ* でUVA₃₇₀₋₄₀₀を測定するための新たなシステムを開発した。本システムはUVA₃₇₀₋₄₀₀領域だけを通すバンドパスフィルターを搭載した特殊なカメラを用いて画像を撮影し、UVA₃₇₀₋

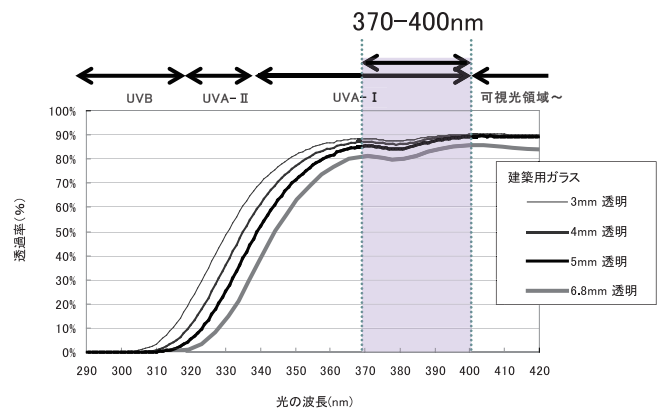


Fig. 4 The transmittance of architectural glass



Fig. 5 *In situ* imaging of long wavelength UVA (370-400 nm) inside a car near the window

400の強度分布を可視化するものである。車中を撮影した場合、厚みがあり紫外線吸収層をもつフロントガラスからはUVA₃₇₀₋₄₀₀は透過していないが、サイドガラスからは透過している様子が観察できた (Fig. 5上)。さらにオフィス環境を測定した結果、UVA₃₇₀₋₄₀₀が窓からの透過だけでなく、白

い壁や衣類から反射する様子を観察した (Fig. 5下)。これらの結果から、直射日光が当たらない屋内等においても、UVA₃₇₀₋₄₀₀にさらされていることが明らかとなった。既存の化粧品用途の紫外線防御剤では十分に防ぐことができていないこの領域の紫外線が「いつのまにか日焼け」に繋がることが示唆された。

4. UVA₃₇₀₋₄₀₀は肌のくすみを加速させる

UVA₃₇₀₋₄₀₀に関して、即時黒化の報告はあるものの、長期的な肌色の変化について詳細な解析は行われていなかった。そこでわれわれは、「真皮の色変化＝くすみ」に注目し、メカニズム解析を実施した。真皮のくすみのメカニズムとして、皮膚内にもともと存在する生体内色素が紫外線のエネルギーにより、周辺にある細胞膜などの脂質などを酸化し、生成した過酸化脂質代謝物がコラーゲン等のたんぱく質に結合し着色させることが知られている。真皮を構成するコラーゲンの半減期が約15年と長いため、生成した着色コラーゲンが代謝されず、真皮のくすみは改善が遅いという特徴がある。

UVA₃₇₀₋₄₀₀についても活性酸素の生成に伴うコラーゲンの着色が起こるか検証を行った。まず、370-400nmに吸収を有する皮膚に存在する生体内色素に385nmの紫外線を照射し、一重項酸素の発生量を比較した。その結果、『ポルフィリン』が高頻度に一重項酸素を発生させることがわかった。そこで、ポルフィリン存在下で脂質(リノール酸)とコラーゲンを混合した溶液にUVA₃₇₀₋₄₀₀を照射した結果、照射量依存的に着色コラーゲンが生成することが分かった (Fig. 6)。つまり、UVA₃₇₀₋₄₀₀も「真皮くすみ」を加速させることが示唆された。

5. UVA₃₇₀₋₄₀₀を防御できる「D-UVガード」処方開発

肌に悪影響を及ぼすUVA₃₇₀₋₄₀₀だが、この領域の紫外線を十分に防ぐことができる化粧品用途紫外線吸収剤は無かった。そこで、われわれは有機吸収剤と無機散乱剤をハイブ

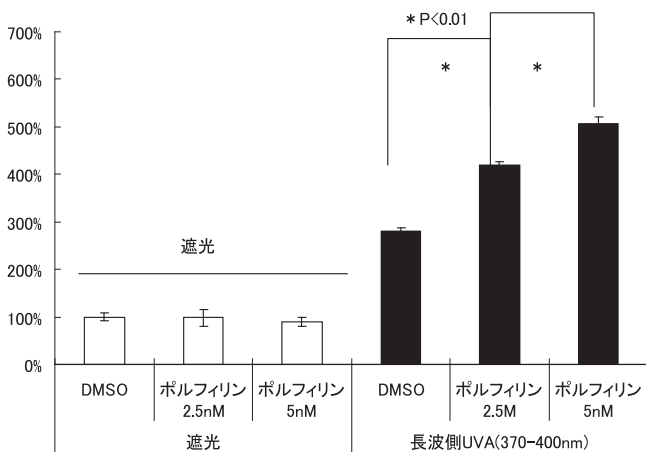


Fig. 6 Amount of collagen adducts by aldehydic lipid peroxidation products

リッドしUVA₃₇₀₋₄₀₀を効率的に防御可能な『D-UVガード』を安定的に配合した製剤処方を開発した。単に有機吸収剤と無機散乱剤を混合した場合はUVA₃₇₀₋₄₀₀領域の防御の効果は少ないが、ハイブリッド化することで吸収波長を長波化でき、370-400nm領域を防御可能となった (Fig. 7)。

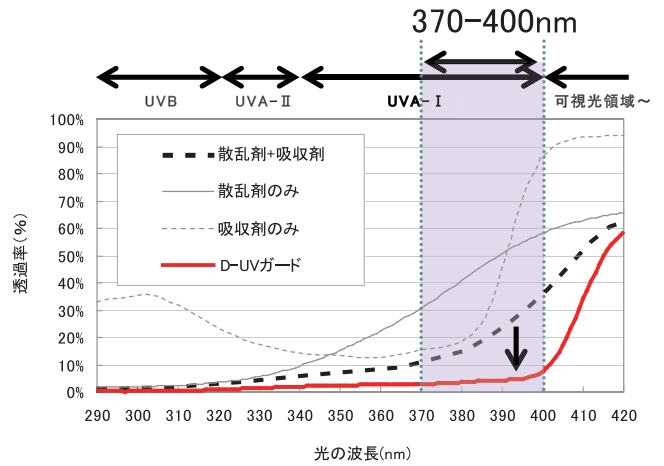


Fig. 7 The spectra of "D-UV guard"

6. 皮膚へ透過するUVA₃₇₀₋₄₀₀の可視化

紫外線防御剤の製剤処方開発には、年齢や肌質が異なる皮膚における光の侵入と防御を評価できる簡便な測定法が必要であった。しかし、既存技術では皮膚を採取し測定する方法しか無く、侵襲的なため実用性が低かった³⁾。そこでわれわれはUVA₃₇₀₋₄₀₀光を用いた光干渉断層計(OCT: Optical Coherence Tomography)を新たに開発した。一般のOCTは皮膚を透過しやすい赤外線光を用いて内部構造の情報を得る測定法だが、われわれは任意の波長域の光を用いて断層画像を撮像する装置を開発し、ファンデーションの開発などに活用してきた^{4) 5)}。今回、光源をUVA₃₇₀₋₄₀₀領域に拡張し計測した結果、真皮層まで本紫外線が到達している様子を初めて可視化できた。さらに、D-UVガード塗布した場合、この紫外線の肌への侵入を完全に防いでいることを確認した (Fig. 8)。本測定を活用することで、今まで知り得なかった塗布量と実際の光の到達度に関係や肌質が異なる人での評価などが可能となった。

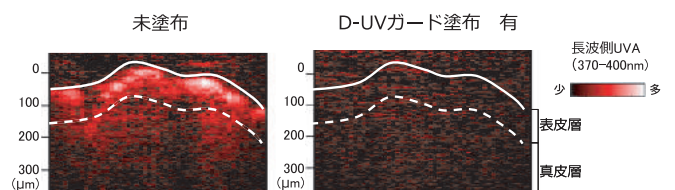
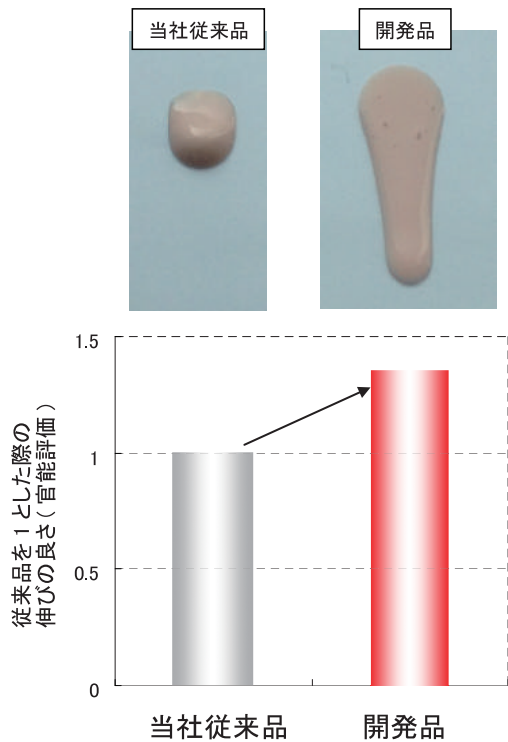


Fig. 8 Verification of "D-UV guard" ultraviolet and visible light one-shot spectral domains using optical coherence tomography



パーフェクト UV クリアソリューションの伸びの良い使用感

Fig. 9 Sensory evaluation of texture

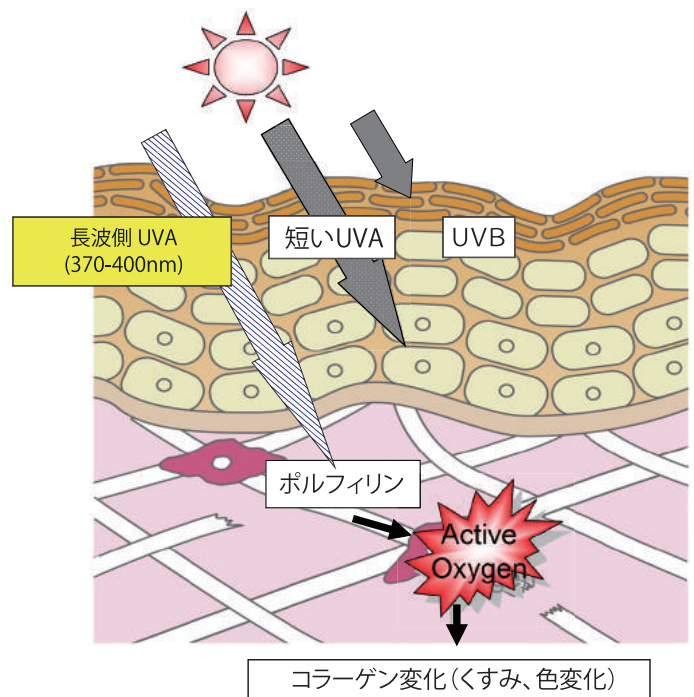


Fig. 10 Mechanism of dermal color changes induced by long wavelength UVA (370-400 nm)

7. 使い続けたくなる使用感設計

いつの間にかさらされるUVA₃₇₀₋₄₀₀を効果的に防ぐ化粧品は、日常生活で常時使用することが重要である。今回開発した「パーフェクトUVクリアソリューション」は日焼け止め効果だけでなく、独自開発の美白有効成分「ナノAMA」や肌色をトーンアップする独自光学粉体「ライトアナライジングパウダー」を配合した製品である。特に紫外線の強くなる夏場でも、汗にも強く、かつ軽い使用感で使い続けられる伸びの良い使用感に設計した (Fig. 9)。

8. おわりに

最近では高SPF/PA値をもつUV製品が多く上市され、使用者も自分の生活スタイルに合わせて製品を選択し必要なケアを行っている。それにもかかわらず、65%の女性が夏の終わりに「いつの間にか日焼け＝なかなか改善しない肌色の変化」を感じていた。われわれは、既存のUV製品では十分に防ぐことができず、容易に建物や車のガラスを透過するUVA₃₇₀₋₄₀₀に着目し、ターンオーバーの遅い真皮のくすみを生じるメカニズムの一端を明らかにした (Fig. 10)。さらに、独自の処方技術によりUVA₃₇₀₋₄₀₀を効率的に防御可能な化粧品を開発し、実際の肌での防御効果をOCT技術により可視化することに成功した。今後もわれわれが保有する光学・画像解析・計測技術を積極的に化粧品分野に活用し、富士フィルムならではの機能性化粧品の開発に取り組みたい。

参考文献

- 1) 實川節子. FRAGRANCE JOURNAL. 2013, 41(9), p.18-24.
- 2) 辻本吉寛, 今村祐嗣. 木材学会誌. 2006, 52(3), p.145-152.
- 3) Bruls, Wiel AG. et al. Photochemistry and Photobiology. 1984, 40(4), 485-494.
- 4) 中村崇市郎, 平山平二郎. 第39回光学シンポジウム講演予稿集. 東京, 2014-6-26/27. 日本光学会.
- 5) 中村崇市郎, 平山平二郎. 第61回応用物理学会春季学術講演会「講演予稿集」. 相模原, 2014-3-17/20. 17a-E6-2.

商標について

- ・「アスタリフト」「ASTALIFT WHITE PERFECT UV CLEAR SOLUTION」「D-UVガード」「ナノAMA」は富士フィルム(株)の登録商標です。
- ・その他、本論文中で使われている会社名、システム・製品名は、一般に各社の商標または登録商標です。

機能性化粧品「アスタリフトジェリーアクアリスタ」リニューアル開発

中畝 明菜*, 河野 貴胤*, 北岡 弘行*, 杉島 明典**, 大村 現**, 織笠 敦*,
景山 茂樹*, 柳 輝一*, 境野 佳樹*, 永田 幸三*

Development of the Renewed Functional Skin Care Product “ASTALIFT JELLY AQUARYSTA”

Akina NAKAUNE*, Takatsugu KAWANO*, Hiroyuki KITAOKA*, Akinori SUGISHIMA**,
Gen OMURA**, Atsushi ORIKASA*, Shigeki KAGEYAMA*, Terukazu YANAGI*,
Yoshiki SAKAINO*, and Kozo NAGATA*

Abstract

We have developed the renewal product of “ASTALIFT JELLY AQUARYSTA”, which contains our unique nanoscale dispersion called “human-type nano-acylceramide”. Acylceramides are essential components of the long periodicity phase (LPP) lamellar structures of intercellular lipids localized in the stratum corneum. These molecules are important for skin permeability barrier maintenance. The amount of skin acylceramides gradually decreases with aging, which may contribute to age-associated skin drying. Here we developed 20 nm diameter “human-type nano-acylceramide” and confirmed that this dispersion both accelerates the restoration of surfactant-damaged LPP lamellar structures and improves skin barrier functions. Finally, we demonstrated that the application of “ASTALIFT JELLY AQUARYSTA” makes skin appearance like “Attractive Elegant skin”.

1. はじめに

われわれは、写真分野で培ったコラーゲン研究、抗酸化技術、ナノ化技術、光解析技術など「美しい写真をつくる」技術を「美しい肌をつくる」ために応用し、機能性化粧品の開発を進めてきた。2010年、さまざまな肌トラブルの発端になる肌の乾燥を根本から改善するスペシャルケアアイテムとして独自のナノ乳化に成功した「ヒト型ナノセラミド」配合のアスタリフトシリーズ「ジェリーアクアリスタ」を発売した。それから5年を経て、2015年9月、肌が本来もつ保湿・バリア機能をさらに追及し、「進化したセラミド技術」を盛り込んだ「ジェリーアクアリスタ」をリニューアル発売した (Fig. 1)。

本報告では、当リニューアルで新規配合した「ヒト型ナノアシルセラミド (ヒト型アシルセラミドのナノ分散液)」の肌に対する有効性研究について報告する。



Fig. 1 The renewed ASTALIFT JELLY AQUARYSTA

本誌投稿論文 (受理2015年12月2日)

*富士フイルム (株) R & D 統括本部

医薬品・ヘルスケア研究所

〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

*Pharmaceutical & Healthcare Research Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8577, Japan

**富士フイルム (株) R & D 統括本部

解析技術センター

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

**Analysis Technology Center

Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa
250-0193, Japan

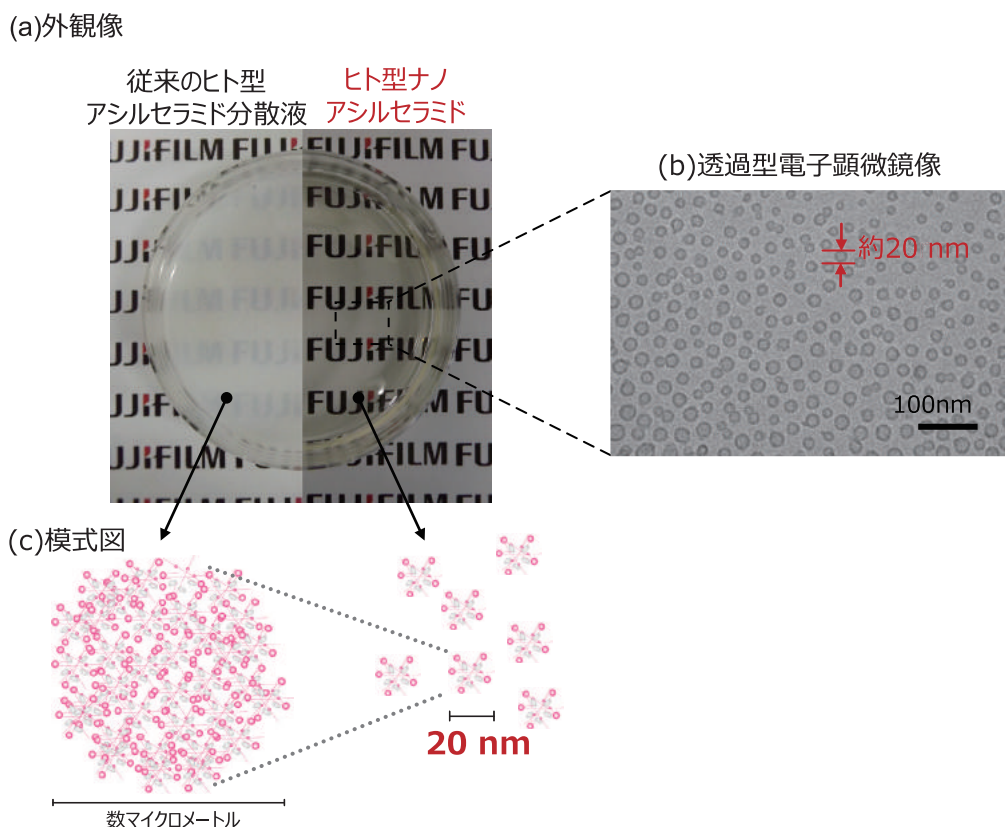


Fig. 4 (a) Appearance images, (b) transmission electron microscope (TEM) image, and (c) schematic diagrams of human-type acylceramide dispersion

は、このような生体内に存在するセラミドと同様の構造を有するセラミド（以下、「ヒト型セラミド」と呼ぶ）の他、その配糖体やセラミド類似物質も用いられている。モデル角層脂質を用いて、セラミド類似物質、ラセミ体、ヒト型セラミドのバリア機能を比較したところ、ヒト型セラミド以外のセラミドでは、バリア機能を低下させる場合もあることが報告されており¹¹⁾、セラミドが角層細胞間脂質成分としてバリア機能に寄与するにはその立体構造が重要であることが示唆されていた。そこで、われわれは、LPP構造修復が最も期待できる「ヒト型アシルセラミド」を選択した。

ヒト型アシルセラミドの角層浸透性を上げるために、われわれはナノサイズで均一に分散した水系のナノ分散液を作製することとした。しかし、ヒト型アシルセラミドは従来から配合しているヒト型セラミドよりアシル鎖が長いこと、溶解性が低く結晶性が高いことから、水系への配合はより困難であった。われわれは独自のナノ分散技術を用いて、従来のヒト型アシルセラミド分散液（粒径数 μm ）と比較し、透明な外観を擁し、平均粒径約20nmの均一な水系ナノ分散液を作製することに成功した（Fig. 4）。

3.2 「ヒト型ナノアシルセラミドの」角層浸透性評価

次に、作製した「ヒト型ナノアシルセラミド」が狙い通り、角層に浸透するのを確認した。ヒト抽出皮膚に「ヒト型ナノアシルセラミド」、もしくは従来型ヒト型アシルセラミド分散液をそれぞれ塗布し、閉塞6時間静置後、テープストリッピングにて角層の2~6層目を回収し、LC-MSにて定量した。いずれの層においても「ヒト型ナノアシルセラミド」の方が

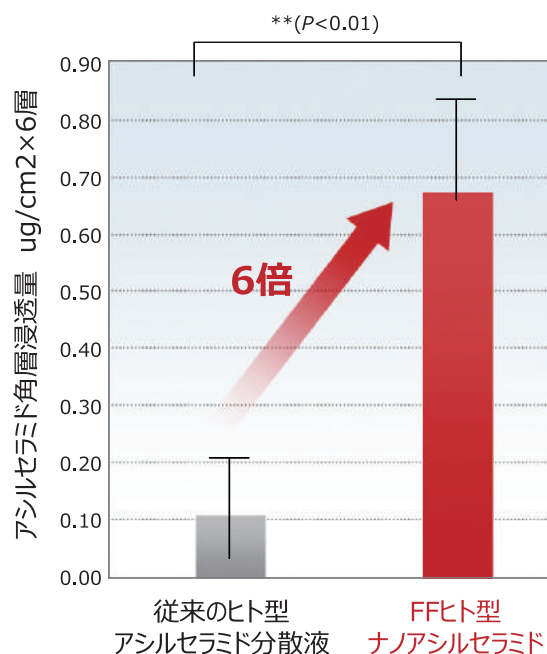


Fig. 5 Enhancement of permeability to stratum corneum (SC) by "human-type nano-acylceramide"

角層浸透量は有意に多く、トータルで約6倍浸透量が向上することを確認した（Fig. 5）。

3.3 「ヒト型ナノアシルセラミド」のLPP構造修復効果

角層に浸透したヒト型アシルセラミドがLPP構造を修復するのを確認した。培養表皮モデルの角層側から1%ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）水溶液を15分間添加し、「ダメー

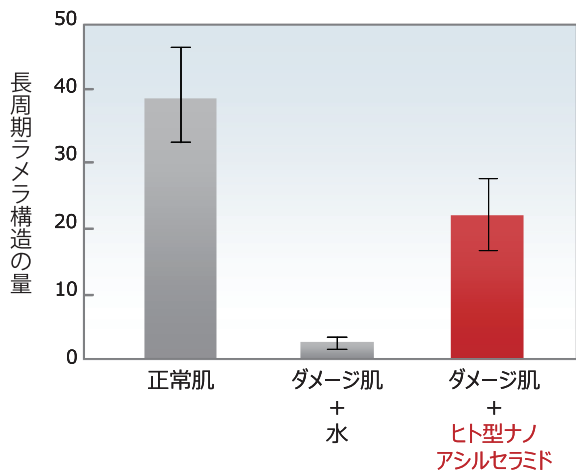


Fig. 6 LPP structure restoration effect by application of “human-type nano-acylceramide” to sodium dodecyl sulfate (SDS)-treated SC

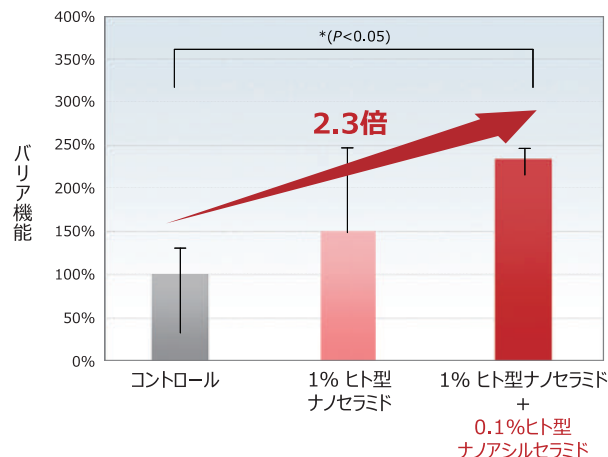


Fig. 8 Enhanced improvement of skin barrier function by “human-type nano-acylceramide”

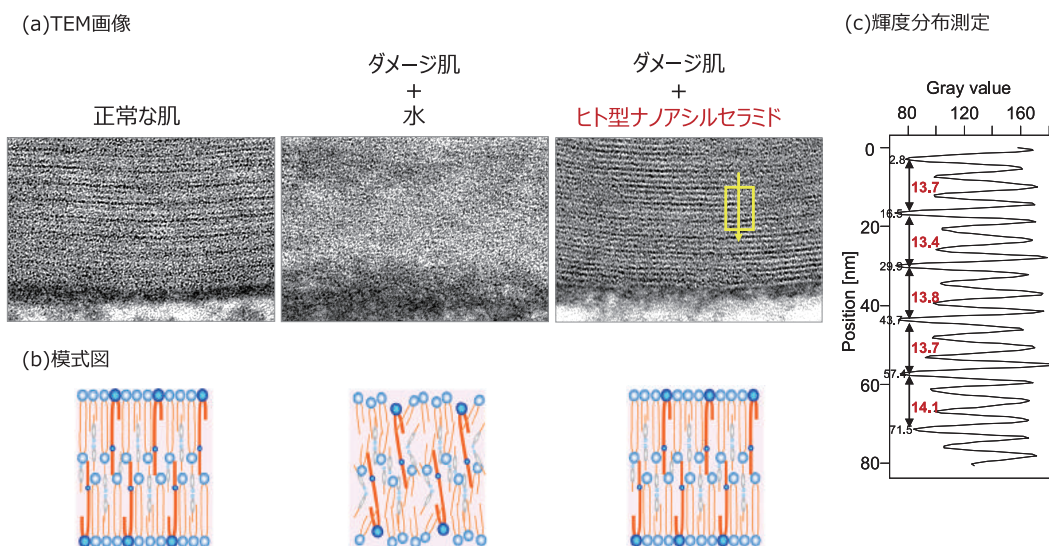


Fig. 7 (a) Observation of LPP structure restoration effect by application of “human-type nano-acylceramide” to SDS-treated SC by TEM (a) TEM images, (b) schematic diagrams, and (c) the gray scale scanned in the yellow box (a)

「ヒト型ナノアシルセラミド」もしくは水（コントロール）を角層側から添加し、2日間培養を続けた。トリプシン処理により剥離した角層を、22℃、50%相対湿度環境下に24時間静置後、小角X線回折（SAXS）測定に用い、LPP構造に相当する回折ピークの面積からLPP量を求めた（Fig. 6）。SDS処理により減少したLPPは「ヒト型ナノアシルセラミド」の適用で修復されることを見出した。

次に、TEMでの観察を行った。LPPは四酸化オスミウム、四酸化ルテニウムで染色すると、約13 nmの周期性をもった白黒の縞模様として観察されることが知られている¹²⁾。この方法を用いて、SAXS測定と同条件で作製したサンプルにて、TEM観察を行った。SDS処理なし（Fig. 7a左）では鮮明な縞模様が観察されたのに対し、SDS処理を行うと、縞模様が消失した（Fig. 7a中央）。さらに、「ヒト型ナノアシルセラミド」を適用したモデルでは再び規則的な縞模様が復元した（Fig. 7a右）。この規則的な縞模様の輝度分布を解析し、約13 nmの繰り返し構造であることを確認した（Fig. 7c）。Fig. 7bにこのときの分子構造変化を模式的に示した。

このように、SAXS測定で定量的に得られた結果と一致する「ヒト型ナノアシルセラミド」のLPP構造修復効果を視覚的にも捉えることができた。

これまでにアシルセラミドの外用モデルでLPP構造修復を確認できた例はなく、われわれは初めてLPP構造が修復可能な外用製剤「ヒト型ナノアシルセラミド」の開発に成功した。

3.4 「ヒト型ナノアシルセラミド」のバリア機能効果

培養表皮モデルの角層側に当社従来開発1%「ヒト型ナノセラミド」と新規開発0.1%「ヒト型ナノアシルセラミド」を添加し、2日間培養した。その後、角層上の余剰な溶液を除去し、経上皮電気抵抗値（TER）を用いてバリア機能を測定した。バリア機能は、1%「ヒト型ナノセラミド」単独添加と比較し、0.1%「ヒト型ナノアシルセラミド」と併用することでさらに向上し、コントロール（水適用）に対して約2.3倍にまで増強させることができた（Fig. 8）。

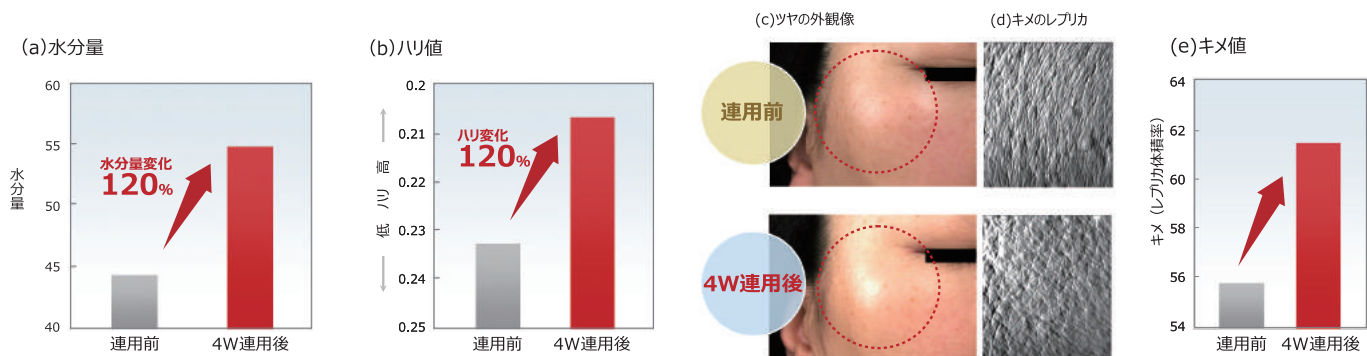


Fig. 9 Change in skin condition of (a) water content, (b) firmness, (c) glossy appearance, (d) replica images of grit, and (e) grit quantification

4. 「ジェリーアクアリスタ」製剤の効果

「進化したセラミド技術は“魅映え”を変える」を商品コンセプトに、肌が本来もつバリア機能をさらに追及し、従来配合の「ヒト型ナノセラミド」に加え「ヒト型ナノアシルセラミド」を配合したのがリニューアルした「ジェリーアクアリスタ」である。

「ジェリーアクアリスタ」のヒト皮膚への効果を検証するため、40歳以上55歳未満の日本人女性45名での試験を実施した。1日2回朝晩、28日間の連用前後に皮膚水分量、ハリ、キメ状態など測定を実施した。連用前後の比較で、皮膚水分量およびハリ値は有意な改善が見られた。特に、乾燥群9名（連用前の皮膚水分量が50以下）において、顕著な改善効果が認められた（Fig. 9a, b）。また、キメ状態を表すキメレプリカ体積率も有意に改善した（Fig. 9c）。以上のように、「ジェリーアクアリスタ」の28日間連用により肌が潤い、ハリが増し、キメが整うことが示された。肌の改善例として、Fig. 9d, eに頬部のキメレプリカ像と外観像を示す。連用前のキメは不明瞭で一方に流れていたが、連用後はいろいろな方向のキメが明瞭になり、キメが整った肌に特徴的な多くの小さな三角形が見られるようになった（Fig. 9d）。また、連用後は全体的に頬部が明るくなり、ツヤが増し、見た目のハリ感などの「魅映え」が改善した（Fig. 9e）。

5. まとめ

「ジェリーアクアリスタ」のリニューアルでは乾燥の根本改善を目指し、肌が本来もつバリア機能をさらに追及した。その結果、写真技術で培ったナノ分散技術を応用した「ヒト型ナノアシルセラミド」により角層のLPP構造を修復させることに初めて成功した。それは、肌機能を改善させるだけでなく、見た目にも変化がわかるスキンケアとして確かな効果を提供できるものである。

今後も、このような富士フィルムの独自技術を駆使し、お客様にこれまでにない新たな価値、確かな効果実感を提供できる機能性化粧品の開発を続けていきたい。

参考文献

- 1) 芋川玄爾. “セラミド”. 最新皮膚科学大系 第7巻 角化異常性疾患. 中山書店, 2002, p.68-75.
- 2) Gerhard, Grubauer et al. The Journal of Lipid Research. 1989,30(1), p.89-96.
- 3) Bouwstra, JA. et al. The Journal of Lipid Research. 1998, 39(1), p.186-196.
- 4) Bouwstra, JA. et al. Acta Dermato-Venereologica, Supplementum. 2000, 80(208), p.23-30.
- 5) Van Smeden, J. et al. Biochimica et Biophysica Acta. 2014, 1841(3), p.295-313.
- 6) Imokawa, Genji et al. Journal of Investigative Dermatology. 1991, 96(4), p.523-526.
- 7) Rogers, J. et al. Archives of Dermatological Research. 1996, 288(12), p.765-770
- 8) Ishikawa, Junko et al. Archives of dermatological research. 2013, 305(2), p.151-162.
- 9) Bouwstra, Joke, A. et al. Biochimica et Biophysica Acta. 2006, 1758(12), p.2080-2095.
- 10) Schreiner, Volker et al. Journal of investigative dermatology, 2000, 114(4), p.654-660.
- 11) 石田賢哉. セラミド 基礎と応用 ここまできたセラミド研究最前線. セラミド研究会, 食品化学新聞社, 2011, p.149-161.
- 12) Bouwstra, J.; G. Gooris; Maria, Ponc. Journal of biological physics, 2002, 28(2), p.211-223.

商標について

- ・本論文中で使われている会社名、システム・製品名は、一般に各社の商標または登録商標です。

印刷発表リスト

題 目	著 者	報 告 誌
再生医療産業化に向けた企業の取り組み	吉岡 康弘	循環器再生医療研究会 . 17th, p.8. (2013)
レーザー内視鏡によるヒト消化管腫瘍の低酸素イメージング	山口 博司 落合 淳志 * 他	JSMI Rep. 6(2), p.60. (2013.05.20)
Comparison of sound speed and fat deposition in the rat liver using a new ultrasound system	KATSUYAMA Kimito HARA Shoji KUMAGAI Hideki* 他	日本小児栄養消化器肝臓学会雑誌 . 27, p.174. (2013.09.06)
5環性トリテルペンのメラニン分解促進作用	本間 俊之 景山 茂樹 永田 幸三 大村 現	SCCJ 研究討論会講演要旨集 . 73rd, p.20-21. (2013.11.29)
ナノ粒子化したセラミドによる皮膚バリア機能改善効果の向上	中畝 明菜 荒河 純 森 久容 景山 茂樹 永田 幸三 織笠 敦	SCCJ 研究討論会講演要旨集 . 73rd, p.24-25. (2013.11.29)
デュアルモードトモシンセシスによる臨床性能評価	千代 知成 荒井 毅久 遠藤 登喜子 * 他	日本乳癌学会学術総会プログラム・抄録集 . 22nd, p.303. (2014)
医師の思考を効果的にサポートする類似症例検索システム「SYNAPSE Case Match」の開発と商用化	大沢 哲 久永 隆治 井上 泰助 星野 貴 志村 一男 *	Med Imaging Technol (Web). 32(1), p.26-31 (J-STAGE). (2014)
塗布膜の乾燥技術・乾燥欠陥の実例	片桐 良伸	化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集 (CD-ROM). 46th, ROMBUNNO. ZF1P02. (2014)
可視レーザー対応高感度光重合開始系— α -アミノケトン増感助剤—	國田 一人 曾呂利 忠弘	日本印刷学会誌 . 51(5), p.347-353 (J-STAGE). (2014)
可視レーザー対応高感度光重合開始系—トリメチルシリルメチル基で置換された新規メロシアン増感色素—	國田 一人	日本印刷学会誌 . 51(5), p.354-359 (J-STAGE). (2014)
High-sensitivity low-coherence dynamic light scattering and particle sizing for nanoparticles (II): SM-fiber probe system applied to dense particle suspensions	NAKAMURA Sohichiro SATO Yuki ISHII Katsuhiko*	Proc SPIE. 9232, 92320I.1-92320I.5. (2014)

題 目	著 者	報 告 誌
Measurement of dispersion of nanoparticles in a dense suspension by high-sensitivity low-coherence dynamic light scattering	NAKAMURA Sohichiro SATO Yuki ISHII Katsuhiko*	Proc SPIE. 9232, 92320J.1-92320J.6. (2014)
Highly Sensitive α -Acryloxymethacrylate Cross-linking Agents with High Curability in the Presence of Atmospheric Oxygen	KUNITA Kazuto	J Photopolym Sci Technol. 27(6), p.677-684. (2014)
Novel Trialkoxy-Substituted Onium Salts as Highly Sensitive and Stable Photoinitiators Reactive to IR Laser	KUNITA Kazuto OOSHIMA Yasuhito OOHASHI Hidekazu	J Photopolym Sci Technol. 27(6), p.695-702. (2014)
多機能付与した可視レーザー対応高感度光重合開始系— α -アミノオキシムエーテル増感助剤—	國田 一人	日本印刷学会誌. 51(6), p.450-456 (J-STAGE). (2014)
Zinc promotes non-rapid eye movement sleep in mice	SAITOU Hitomi CHERASSE Yoan* 他	日本生化学会大会 (Web). 87th, 2P-450 (WEB ONLY). (2014)
セントラルネクロシスを回避する新たな細胞移植形態 CellSaic ～ブロック形状による違い～	岩澤 玲子 中村 健太郎 佐々木 翼 吉岡 康弘	日本分子生物学会年会プログラム・要旨集 (Web). 37th, 1P-0619 (WEB ONLY). (2014)
Novel EUV resist materials design for 14nm half pitch and below	TSUBAKI Hideaki TARUTANI Shinji FUJIMORI Toru TAKIZAWA Hiroo GOTO Takahiro	Proc SPIE. 9048(Pt.1), 90481E.1-90481E.10. (2014)
Negative tone development process for ArF immersion extension	KOSHIJIMA Kosuke SHIRAKAWA Michihiro KAMIMURA Sou KATOU Keita	Proc SPIE. 9235, 923500.1-923500.6. (2014)
肌の分光断層画像—ワンショット可視分光 OCT の開発—	中村 崇市郎 平山 平二郎	Opt Des. (55), p.16-21. (2014)
不活化全粒子インフルエンザワクチンを内包したマイクロニードルアレイによる免疫誘導特性の評価	来馬 浩二 島田 俊雄 小山田 孝嘉 迫田 義博* 他	日本ワクチン学会学術集会プログラム・抄録集. 18th, p.91. (2014)
キナクリドン顔料の FMO — TDDFT 計算 — 励起エネルギーに影響を及ぼす要因解析 -	福永 宏雄	CICSJ Bull (Web). 32(1), p.23 (J-STAGE). (2014)
単層分散ナノ平板微粒子を用いるメタマテリアル—近赤外選択反射フィルム—	谷 武晴	日本化学会講演予稿集. 94th(1), p.151. (2014.03.12)

題 目	著 者	報 告 誌
Blue LASER Imaging(BLI) を搭載した内視鏡システム	森本 美範	日本レーザー医学会誌 . 35(1), p.69-73. (2014.05.15)
新しい画像強調内視鏡 技術解説 新しい画像強調内視鏡 BLI(Blue LASER Imaging)	久保 雅裕 蔵本 昌之	消化器内視鏡 . 26(5), p.698-699. (2014.05.25)
Impact of surface ligands on the photocurrent enhancement due to multiple exciton generation in close-packed nanocrystal thin films	ONO Masashi KIKUCHI Makoto TANAKA Atsushi SUZUKI Masayuki NISHIHARA Taishi* 他	Chem Sci . 5(7), p.2696-2701. (2014.07)
昇華型熱転写記録材基礎	寺嶋 尚久	日本画像学会技術研究会論文集 . 120th, p.9-15. (2014.08.19)
2013年のカメラ FUJIFILM インスタントカメラ「チェキ」instax mini90 ネオクラシック」の開発	田坂 恒	日本写真学会誌 . 77(3), p.226-228. (2014.08.25)
コロイド量子ドット薄膜におけるマルチエキシトン生成: 表面配位子の効果	小野 雅司 菊池 信 田中 淳 鈴木 真之 西原 大志 * 他	応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 (CD - ROM). 75th, ROMBUNNO.17P-A28-3. (2014.09.01)
コロイド量子ドット薄膜におけるマルチエキシトン生成: エキシトンダイナミクスとキャリア生成	小野 雅司 西原 大志 * 他	応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 (CD - ROM). 75th, ROMBUNNO.17P-A28-4. (2014.09.01)
Development of a Fluorescent Probe Providing Nonlinear Response through Intramolecular Electron Transfer	TANABE M. MOCHIZUKI K.* 他	応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 (CD - ROM). 75th, ROMBUNNO.18A-C4-9. (2014.09.01)
高速有機整流素子と有機 CMOS リングオシレータを用いた RF 変調回路	宇佐美 由久 金岡 祐介 * 他	応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集 (CD - ROM). 75th, ROMBUNNO.18P-A4-14. (2014.09.01)
ポータブル撮影を支える画像処理技術	山田 雅彦	日本診療放射線技師会誌 . 61(9), p.1129. (2014.09.01)
水滴の自己組織化を利用したハニカム状高分子フィルムの線欠陥とその制御	山崎 英数 伊藤 晃寿 藪 浩 * 他	高分子学会予稿集 (CD - ROM). 63(2), ROMBUNNO.1V05. (2014.09.03)

題 目	著 者	報 告 誌
富士フィルムの研究開発における分析・解析の役割	渡邊 裕幸 岩木 健 網本 直也 中邑 友美* 他	日本分析化学会年会講演要旨集 . 63rd, p.7. (2014.09.03)
デジタル画像処理による散乱線除去処理を用いた被曝線量低減の試み	岩木 健 網本 直也 中岡 照郎* 他	日本放射線技術学会雑誌 . 70(9), p.1058. (2014.09.20)
小サイズ FPD を用いた新生児胸部撮影における線量低減に向けた検討	岩木 健 鳴海 和秋* 他	日本放射線技術学会雑誌 . 70(9), p.1067-1068. (2014.09.20)
富士フィルムにおける高速・高画質インクジェット枚葉印刷機 (Jet Press720 シリーズ) 開発	森田 直之	日本画像学会技術研究会論文集 . 121st, p.7-15. (2014.09.26)
An IMPDH inhibitor FF-10501 affects proliferation and differentiation of human erythroid progenitors	SAITO Motoki MAEKAWA Toshihiko ICHHI Michiko* 他	臨床血液 . 55(9), p.1261. (2014.09.30)
胸部 X 線画像における経時差分技術の内容と効果について	河西 将範	日本農村医学会雑誌 . 63(3), p.301. (2014.09.30)
Photolithographic patterning of organic photodetectors with a non-fluorinated photoresist system	KAMOCHI Yoshitaka KOYAMA Ichiro IWAI Yu MALINOWSKI Pawel E.* 他	Org Electron. 15(10), p.2355-2359. (2014.10)
マンモグラフィ検査における最適な (乳房) 圧迫への試み~第 2 報 12 × 24 サイズ「FS(Fit Sweet) 圧迫板」の使用経験	村本 綾子 根本 夕紀* 他	日本乳癌検診学会誌 . 23(3), p.503. (2014.10.20)
トモシンセシスと追加撮影の所見表示能の検討	荒井 毅久 千代 知成 遠藤 登喜子* 他	日本乳癌検診学会誌 . 23(3), p.515. (2014.10.20)
透明高屈折率新規モノマーの開発と光学部材への応用	石山 あゆみ 師岡 直之 大林 達彦 塚田 芳久	ポリマー材料フォーラム講演予稿集 . 23rd, p.207. (2014.10.22)
光誘起電荷分離を利用した非線形発光プローブの開発	田邊 守 望月 健太郎* 他	Optics & Photonics Japan 講演予稿集 (CD-ROM). 2014, ROMBUNNO.5PD5. (2014.10.24)

題 目	著 者	報 告 誌
デジタルラジオグラフィにおける透過画像の像質改善に関する実験 その1	成川 康則 大岡 紀一 *	日本非破壊検査協会講演大会講演概要集 . 2014, p.109-110. (2014.10.28)
リコンビナントコラーゲン技術を用いた再生医療への取り組み	吉岡 康弘	月刊メディカル・サイエンス・ダイジェスト . 40(12), p.606-609. (2014.10.30)
Light-Induced Cytosolic Activation of Reduction-Sensitive Camptothecin-Loaded Polymeric Micelles for Spatiotemporally Controlled in Vivo Chemotherapy	KOORI Hiroshi YEN Hung - Chi* 他	ACS Nano . 8(11), p.11591-11602. (2014.11)
Designing Camera Spectral Sensitivities for UHD TV	SAITA Arihiro MASAOKA Kenichiro* 他	SMPTE Motion Imag J. 123(8), p.26-32. (2014.11)
ここまで来た!熱電変換 エネルギーハーベストを目指したフレキシブル有機熱電変換材料	青合 利明	高分子 . 63(11), p.793-794. (2014.11.01)
BIOBUSINESS series 1 カラー写真フィルムで培った技術の化粧品・医薬品・再生医療への展開	吉岡 康弘	バイオサイエンスとインダストリー . 72(6), p.498-512. (2014.11.01)
光散乱制御のためのニューテクノロジー 銀ナノ粒子の光散乱制御技術とその応用	谷 武晴	光学 . 43(11), p.505-509. (2014.11.10)
第一原理分子動力学計算によるリチウムイオン電池添加剤 FEC の還元分解反応	奥野 幸洋 後潟 敬介 袖山 慶太郎 * 他	電池討論会講演要旨集 . 55th, p.382. (2014.11.19)
枚葉インクジェット印刷機 (JetPress720S) 向けヘッドおよびヘッドメンテナンス技術	三田 剛 中沢 雄祐 菱沼 慶一 品田 英俊	Imaging Conf Jpn Fall Meet. 2014, p.43-44. (2014.11.21)
金増感の発明と写真産業へのインパクト	大石 恭史	日本写真学会誌 . 77(4), p.311-317. (2014.11.25)
誘電損失法によるハロゲン化銀微結晶の空間電荷層の研究 (I) イオン伝導度の銀イオン空孔支配領域を有する2重構造粒子の誘電損失応答	山下 清司 大島 直人 高田 俊二 *	日本写真学会誌 . 77(4), p.318-326. (2014.11.25)
銀塩感光材料に記録された放射線飛跡の蛍光標識化による検出 (3) 蛍光発光メカニズムの解析	大石 恭史 水口 剛太郎 * 他	日本写真学会誌 . 77(4), p.359. (2014.11.25)
中国特許ステータス情報 中国特許のステータス情報の実態とその精度の検証	田畑 文也 水町 保宏 * 他	情報プロフェッショナルシンポジウム予稿集 . 11th, p.121-126. (2014.12.01)

題 目	著 者	報 告 誌
韓国特許調査手法の検討：ハングルキーワード検索を併用した網羅性向上手法の検討	田畑 文也 前田 佳治* 他	情報プロフェッショナルシンポジウム予稿集．11th, p.127-132. (2014.12.01)
Automated Detection of Arterial Wall Boundary Based on Multiscale Dynamic Programming for Elasticity Imaging	MIYACHI Yukiya HASEGAWA Hideyuki* 他	超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム講演予稿集．35th, p.539-540. (2014.12.03)
高記録密度テープシステムにおける位相同期方式の検討	武者 敦史 清水 治 仲村 泰明* 他	電子情報通信学会技術研究報告．114(355(MR 2014 28 - 39)), p.23-27. (2014.12.04)
A novel image toggle tool for comparison of serial mammograms: automatic density normalization and alignment—development of the tool and initial experience	FUKUDA Wataru HONDA Satoshi* 他	Jpn J Radiol. 32(12), p.725-731. (2014.12.25)
Comparing measurement methods of cell-viability in LabCyte CORNEA-MODEL24	KASAHARA Toshihiko TAHARA Haruna ENDO Mai* 他	Altern Anim Test Exp. 19(Supplement), p.169. (2014.12.31)
Novel techniques for the prediction of skin sensitization using compound concentrations 2 orders of magnitude less than those used in conventional methods	YAMAMOTO Yusuke KASAHARA Toshihiko HIOKI Takanori FUJITA Masaharu JIMBO Yoshihiro	Altern Anim Test Exp. 19(Supplement), p.191. (2014.12.31)
Carbonaceous Oxygen Reduction Catalyst Formed from Phthalonitrile Derivatives Using Cobalt Chloride as Template Source	TANABE Jun TAKAHASHI Hiroyuki INOUE Hiroaki IGARASHI Tatsuya ONO Michio MARUYAMA Jun* 他	J Electrochem Soc. 162(4), F442-F448. (2015)
Effect of dietary astaxanthin on UVA-induced skin photoaging in hairless mice	SATO Hitomi KOMATSU Toshiyuki* 他	日本栄養・食糧学会大会講演要旨集．(12th Asian Congress of Nutrition), p.246. (2015)
デュアルモードトモシンセシスの乳がん画像診断への適用法の検討	千代 知成 荒井 毅久 遠藤 登喜子* 他	日本乳癌学会学術総会プログラム・抄録集．23rd, p.275. (2015)
法規制および法規制対象外のヘルスソフトウェアの取扱いについて	土居 篤博	医用画像情報学会雑誌 (Web). 32(2), p.32-37 (J-STAGE). (2015)

題 目	著 者	報 告 誌
アンケートにより得られた受診者の要望と対策	藤田 譲司 村上 洋子 * 他	総合健診 . 42(1), p.235. (2015.01)
新しい迅速診断法—銀増幅イムノクロマトグラフィ— 法を用いたインフルエンザ診断システム	片田 順一 和田 淳彦 三田村 敬子 * 他	インフルエンザ . 16(1), p.49-56. (2015.01.01)
放射光と中性子を用いた有機材料の構造解析	古屋 和彦	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジ ウム予稿集 . 28th, p.39. (2015.01.10)
ガスバリア 有機 / 無機積層構造を用いた透明バリア フィルム	鈴木 信也	成形加工 . 27(2), p.61-64. (2015.01.20)
Optimization of dual-energy subtraction chest radiog- raphy by use of a direct-conversion flat-panel detector system	IWAKI Takeshi FUKAO Mari* 他	Radiol Phys Technol. 8(1), p.46-52. (2015.01.20)
Effects of alkali-metal block layer to enhance Na diffu- sion into Cu(in,Ga)Se ₂ absorber on flexible solar cells	MORIWAKI Kenichi NOMOTO Maki MUKAI Atsushi SATO Keigo KOBAYASHI Hiroyuki ISHIZUKA Shogo* 他	Sol Energy Mater Sol Cells. 133, p.21-25. (2015.02)
新たな細胞移植技術 "CellSaic" の臍島皮下移植への応用	岩澤 玲子 中村 健太郎 佐々木 翼 石井 善雄 吉岡 康弘	日本臍・臍島移植研究会プログラム・抄録集 . 42nd, p.75. (2015.02)
フラットパネルディテクタ 2015 FUJIFILM DR CALNEO の新シリーズ『CALNEO Smart』に搭載された技術に ついて	高見 実	映像情報 Medical. 47(2), p.138-141. (2015.02.01)
新規画像処理「Virtual Grid 技術」の紹介	川村 隆浩 内藤 慧 山田 雅彦	日本診療放射線技師会誌 . 62(2), p.190-196. (2015.02.01)
Central necrosis を回避する細胞移植形態 "CellSaic" ～ Scaffold 形状による違い～	中村 健太郎 岩澤 玲子 佐々木 翼 石井 善雄 吉岡 康弘	再生医療 . 14, p.211. (2015.02.01)

題 目	著 者	報 告 誌
CellSaic 技術の臍島移植応用～臍島の皮下移植の実現を目指して～	岩澤 玲子 中村 健太郎 佐々木 翼 石井 善雄 吉岡 康弘	再生医療 . 14, p.211. (2015.02.01)
Simultaneous Electrochemical Analysis of Hydrophilic and Lipophilic Antioxidants in Bicontinuous Microemulsion	NISHIMI Taisei KURAYA Eisuke* 他	Anal Chem. 87(3), p.1489-1493. (2015.02.03)
リニアテープシステム用大容量媒体の研究	原澤 建 小柳 真仁 清水 治	電子情報通信学会大会講演論文集 (CD - ROM). 2015, ROMBUNNO.CS-3-1. (2015.02.24)
銀ナノ石畳構造を利用した新規反射防止構造	安田 英紀 谷 武晴 納谷 昌之 松野 亮	応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 (CD - ROM). 62nd, ROMBUNNO.12A-A12-6. (2015.02.26)
法規制と法規制対象外のヘルスソフトウェアの違い	土居 篤博	日本放射線技術学会総会学術大会予稿集 . 71st, p.124. (2015.02.28)
Verifications of Tomosynthesis Contrast Improvement from Spectrum and Scatter Corrections	MORITA Junya YAMADA Masahiko NAKAYAMA Hiroki SENDAI Tomonari	日本放射線技術学会総会学術大会予稿集 . 71st, p.182. (2015.02.28)
胸部ポータブル画像におけるデジタル散乱線除去処理を用いた被ばく線量低減の試み	岩木 健 檜山 和幸 * 他	日本放射線技術学会総会学術大会予稿集 . 71st, p.265. (2015.02.28)
デジタル散乱 X 線除去処理の腹部骨盤領域への応用	岩木 健 船橋 正夫 * 他	日本放射線技術学会総会学術大会予稿集 . 71st, p.265. (2015.02.28)
マンモトモシンセシスの物理評価に関する検討	吉川 賢治 桑原 孝夫 小石 毅 中山 弘毅	日本放射線技術学会総会学術大会予稿集 . 71st, p.279. (2015.02.28)
Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence	MASUI Kensuke HIRATA Shuzo* 他	Nat Mater. 14(3), p.330-336. (2015.03)
ヘアレスマウスにおいてアスタキサンチンの経口摂取は UVA に誘導される皮膚光老化を抑制する	斎藤 仁美 佐々木 克 * 他	日本農芸化学会大会講演要旨集 (Web). 2015, 3F45P07 (WEB ONLY). (2015.03.05)
進化を続ける磁気テープ～ 1 巻 154TB(テラバイト)の次世代磁気テープ材料～	小柳 真仁	月刊 Material Stage. 14(12), p.47-50. (2015.03.10)

題 目	著 者	報 告 誌
知っておきたいカビ対策のイロハ～図書館現場のIPM～	板橋 祐一 佐野 千絵 * 他	全国図書館大会記録 . 100th, p.127-131. (2015.03.10)
半導体製造用ネガ型有機溶剤現像リソグラフィープロセスの開発	後藤 孝浩 西山 文之 漢那 慎一 椿 英明 白川 三千紘	日本化学会講演予稿集 . 95th(3), p.639. (2015.03.11)
自己組織化を利用した微細構造の生産技術とその応用について	山崎 英数	ポリマーフロンティア 21 講演要旨集 . 2014(6), p.11-15. (2015.03.13)
超音波画像に重畳でき、機能画像診断を可能にする光音響画像化技術の泌尿器科応用	辻田 和宏 広田 和弘 入澤 覚 笠松 直史 石原 美弥 * 他	超音波医学 . 42(2), p.251. (2015.03.15)
繰り込み群法を用いた反応性多成分系に関する流体力学方程式の導出	津村 享佑 菊池 勇太 * 他	日本物理学会講演概要集 (CD - ROM). 70(1), ROMBUNNO.24PCB-7. (2015.03.24)
デジタルインクジェット印刷機「Jet Press 720S」の開発	草苺 努 三田 剛	FujiFilm Res & Dev. (60), p.1-5. (2015.03.27)
超軽量次世代カセット DR「CALNEO Smart」の開発	北田 信 別当屋敷 豪人 清水川 将 田島 崇史 小倉 良介	FujiFilm Res & Dev. (60), p.6-9. (2015.03.27)
ライフサイエンス研究用新世代 CCD イメージャの開発	伊神 盛志 田中 康武 山口 晃 小林 尚志	FujiFilm Res & Dev. (60), p.10-20. (2015.03.27)
新画像処理「Virtual Grid(バーチャルグリッド)技術」の開発 :X 線検査の画質と作業性の向上	川村 隆浩 内藤 慧 岡野 佳代 山田 雅彦	FujiFilm Res & Dev. (60), p.21-27. (2015.03.27)
Quantification of the Respiratory Activity of the Lung using CT Images	橋本 剛幸 梶本 潤 WANG Caihua	FujiFilm Res & Dev. (60), p.28-32. (2015.03.27)

題 目	著 者	報 告 誌
動物用定量免疫測定試薬「富士ドライケム IMMUNO AU カートリッジ vc - TSH,v - COR」の開発	知久 浩之 片田 順一 大原 智也 笠置 典之 和田 淳彦 中村 健太郎	FujiFilm Res & Dev. (60), p.33-38. (2015.03.27)
Development of a Hair Care Product Series, "ASTALIFT SCALP FOCUS"	田代 朋子 村口 太一 金久 真由子 森 幹永 北岡 弘行 ティーレ 智子 小杉 拓治 永田 幸三 杉田 明寛 織笠 敦	FujiFilm Res & Dev. (60), p.39-43. (2015.03.27)
ベースメイクシリーズ「アスタリフト ライティング パーフェクション」の開発	城内 美樹 立石 朋美 中村 和浩 柳 輝一 大軽 郁子 大平 乃梨子 吉田 那緒子 中村 崇市郎 池田 恵梨子 武田 靖子	FujiFilm Res & Dev. (60), p.44-49. (2015.03.27)
N - ビニル化合物を用いた UV インクジェットインクの高機能化について	梅林 励 幕田 俊之 田邊 守 芝本 匡雄 浜本 貴紀	FujiFilm Res & Dev. (60), p.50-53. (2015.03.27)
透湿性被覆資材がトマトの生育環境および初期生育に与える影響	鷺谷 公人 中野 明正 * 他	園芸学研究 別冊 . 14(1), p.125. (2015.03.28)
Nonlinear fluorescence imaging by photoinduced charge separation	TANABE Mamoru MOCHIZUKI Kentaro* 他	Jpn J Appl Phys. 54(4), 042403.1-042403.6. (2015.04)

題 目	著 者	報 告 誌
85.9Gb/in ² Recording Areal Density on Barium Ferrite Tape	OYANAGI Masahito KURIHASHI Yuichi ISHIOROSHI Takahiro KANEKO Tetsuya SUZUKI Hiroyuki HARASAWA Takeshi SHIMIZU Osamu OHTSU Hiroki NOGUCHI Hitoshi FURRER Simeon* 他	IEEE Trans Magn. 51(4, Pt.1), ROMBUNNO.3100207. (2015.04)
肌の分光断層画像	中村 崇市郎 平山 平二郎	応用物理 . 84(4), p.326-330. (2015.04.10)
当社内視鏡システムにおける画像強調機能の現状と将来展望	久保 雅裕	Gastroenterol Endosc. 57(Supplement 1), p.643. (2015.04.15)
医療・創薬に向けた立体臓器をつくる "臓器づくり" が拓く産業の新たな可能性 1 産業応用～企業の視点から	都築 博彦 吉岡 康弘	実験医学 . 33(8), p.1273-1275. (2015.05.01)
映像情報メディア年報 2015 シリーズ (第 3 回) マルチメディアストレージの研究動向	清水 治 宮下 英一 * 他	映像情報メディア学会誌 . 69(5), p.445-452. (2015.05.01)
水溶性多官能アクリルアミドモノマの開発	天生 聡仁 安田 浩司 北川 浩隆 中村 一平 藤原 淑記	月刊 Material Stage. 15(2), p.71-76. (2015.05.10)
超臨界水熱法による高濃度 Rh ドープチタン酸ストロンチウム微粒子の合成	佐々木 勉 祐谷 重徳 及川 徳樹 鈴木 真之 阿尻 雅文 *	ナノ学会大会講演予稿集 . 13th, p.162. (2015.05.11)
無色透明高耐熱バイオマスポリマーフィルムの開発	上平 茂生 芳谷 俊英 塚田 芳久	高分子学会予稿集 (CD - ROM). 64(1), ROMBUNNO.2PD116. (2015.05.12)
ゲルに固定化された金属ナノ構造体の表面増強ラマン散乱基板への応用	谷 武晴 納谷 昌之 三友 秀之 * 他	高分子学会予稿集 (CD - ROM). 64(1), ROMBUNNO.3PA065. (2015.05.12)
自己組織化を利用したハニカム状高分子フィルムの生産技術とその応用	山崎 英数	成形加工 (年次大会). 26th, p.49-50. (2015.05.27)

題 目	著 者	報 告 誌
バリウムフェライト磁気テープのスペーシングに関する研究	小沢 栄貴 栗橋 悠一 清水 治	電子情報通信学会技術研究報告 . 115(71(MR 2015 1 - 10)), p.25-29. (2015.05.28)
サンスクリーンの新技術と素材開発 最長波紫外線防御剤「D - UV ガード」とその光学的評価系構築	村口 太一 青木 美菜子 平山 平二郎 吉田 那緒子	Fragr J. 43(6), p.31-37. (2015.06.15)
プラズモン共鳴に基づくバイオセンサ	納谷 昌之	光技術コンタクト . 53(6), p.21-27. (2015.06.20)
1 型糖尿病における頸動脈血管弾性率と血糖変動指標の関連性	宮地 幸哉 澤田 正二郎 * 他	日本動脈硬化学会総会・学術集会プログラム・抄録集 (Web). 47th, p.178 (WEB ONLY). (2015.06.25)
表面増強ラマン散乱を用いた代謝物イメージング	塩田 芽実 山添 昇吾 納谷 昌之 大村 光代 * 他	光学シンポジウム講演予稿集 . 40th, p.55-56. (2015.06.25)
ハニカムフィルムを利用したスフェロイドのマイクロパターンニング培養	後藤 俊 伊藤 晃寿 小橋 創一 山崎 英数 中澤 浩二 * 他	HAB 研究機構学術年会プログラム・要旨集 . 22nd, p.104. (2015.06.26)
Automated detection of arterial wall boundaries based on correlation between adjacent receive scan lines for elasticity imaging	MIYACHI Yukiya HASEGAWA Hideyuki* 他	Jpn J Appl Phys. 54(7S1), 07HF18.1-07HF18.11. (2015.07)
デジタル映像の長期保存に於ける磁気テープの活用：現状と将来	江尻 清美	映画テレビ技術 . (755), p.54-55. (2015.07.01)
塗布型バリウムフェライトテープの高密度化研究～面記録密度 123GBPSI を実証したテープメディア技術～	小柳 真仁 諸岡 篤 森 仁彦 栗橋 悠一 多田 稔生 清水 治 鈴木 宏幸 原澤 建	電子情報通信学会技術研究報告 . 115(136(MR 2015 11 - 14)), p.13-17. (2015.07.03)
暮らしの中の光学製品技術開発の潮流 ディスコティック化合物を用いたディスプレイ用光学フィルムの進化	伊藤 洋士	光学 . 44(7), p.267-271. (2015.07.10)
ヒト I 型コラーゲンタイプ RCP, cellnest の開発, 利用事例について	佐々木 翼	Bio Ind. 32(7), p.52-58. (2015.07.12)

題 目	著 者	報 告 誌
「乾燥」製品性能を支配するキーププロセスの進歩 塗布膜の乾燥技術・乾燥欠陥の実例	片桐 良伸	化学工学 . 79(9), p.688-690. (2015.09.05)
医療・医薬, 介護とコンバーティング 透明ガスバリアフィルム「SUPERBARRIER」とハニカムフィルムの医療分野を中心とした応用	山下 仁 伊藤 晃寿 饗場 聡	コンバーテック . 43(9), p.82-86. (2015.09.15)
† Randomness in highly reflective silver nanoparticles and their localized optical fields	Tani, T. Yasuda, H. Naya, M. Naruse, M.* 他	Scientific Reports. 4, 6077. (2014)
† Hypoxia imaging endoscopy equipped with laser light source from preclinical live animal study to first-in-human subject research	Yamaguchi, H. Saito, T. Kaneko, K.* 他	PLoS ONE. 9(6), e99055. (2014)
† High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters	Masui, K. Nakanotani, H.* 他	Nature Communications. 5, 4016. (2014)
† Formation and control of line defects caused by tectonics of water droplet arrays during self-organized honeycomb-patterned polymer film formation	Yamazaki, H. Ito, K. Yabu, H.* 他	Soft Matter. 10(16), p.2741-2747. (2014)
† Transparent near-infrared reflector metasurface with randomly dispersed silver nanodisks	Tani, T. Hakuta, S. Kiyoto, N. Naya, M.	Optics Express. 22(8), p.9262-9270. (2014)
† Micropatterned culture of HepG2 spheroids using microwell chip with honeycomb-patterned polymer film	Yamazaki, H. Gotou, S. Ito, K. Kohashi, S. Goto, Y.* 他	Journal of Bioscience and Bioengineering. (2014)
† Reconstruction of human skills by using PCA and transferring them to a robot	Shimodaira, J. Takeuchi, M.* 他	Journal of Robotics and Mechatronics. 26(1), p.51-58. (2014)
† Recent progress of optical interconnect devices using photonic polymers	Hattori, A. Sato, M. Sugihara, O.* 他	POF 2014 - 23rd International Conference on Plastic Optical Fibers. Proceedings, 87. (2014)

題 目	著 者	報 告 誌
† Filters and films for liquid crystal devices	Ito, Y. Nagatsuka, T.* 他	The Liquid Crystal Display Story: 50 Years of Liquid Crystal R and D that Lead the Way to the Future. p.81116. (2014)
† Consistency and Standardization of Color in Medical Imaging: a Consensus Report	Heki, T. Badano, A.* 他	Journal of Digital Imaging. 28(1), p.41-52. (2014)
† The effects of preparation conditions for a BaNbO ₂ N photocatalyst on its physical properties	Katayama, C. Hisatomi, T.* 他	ChemSusChem. 7(7), p.2016-2021. (2014)
† A catch-up validation study of an in vitro skin irritation test method using reconstructed human epidermis LabCyte EPI-MODEL24	Kasahawa, T. Shibai, A. Kojima, H.* 他	Journal of Applied Toxicology. 34(7), p.766-774. (2014)
† An automated new technique for scoring the in vivo micronucleus assay with image analysis	Shibai-Ogata, A. Tahara, H. Yamamoto, Y. Fujita, M. Satoh, H. Yuasa, A. Hioki, T. Kasahara, T.	Mutagenesis. 29(1), p.63-71. (2014)
† Clinical evaluation of dual mode tomosynthesis	Sendai, T. Kusunoki, T. Arai, T. Endo, T.* 他	Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics). 8539 LNCS, p.536-543. (2014)
† Noble-metal-free sunlight harvesting meta-surface for water evaporation	Hakuta, S. MacDonald, K.F.* 他	Conference on Lasers and Electro-Optics Europe - Technical Digest. 2014-January, 6988275. (2014)
† Development of a prediction method for skin sensitization using novel cysteine and lysine derivatives	Fujita, M. Yamamoto, Y. Tahara, H. Kasahara, T. Jimbo, Y. Hioki, T.	Journal of Pharmacological and Toxicological Methods. 70(1), p.94-105. (2014)
† Advanced magnetic tape technology for linear tape systems: Barium ferrite technology beyond the limitation of metal particulate media	Shimizu, O. Harasawa, T. Noguchi, H.	IEEE Symposium on Mass Storage Systems and Technologies. 6855556. (2014)

題 目	著 者	報 告 誌
† Coronary lumen and plaque segmentation from CTA using higher-order shape prior	Kitamura, Y. Li, Y. Ito, W. Ishikawa, H.* 他	Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics). 8673 LNCS PART 1, p.339-347. (2014)
† Noble-metal-free sunlight harvesting meta-surface for water evaporation	Hakuta, S. MacDonald, K.F.* 他	Optics InfoBase Conference Papers. (2014)
† Micropatterned culture of HepG2 spheroids using microwell chip with honeycomb-patterned polymer film	Yamazaki, H. Gotou, S. Ito, K. Kohashi, S. Goto, Y.* 他	Journal of Bioscience and Bioengineering. 118(4), p.455-460. (2014)
† A new method for measuring the speed of sound in rat liver ex vivo using an ultrasound system: Correlation of sound speed with fat deposition	Katsuyama, K. Hara, S. Yamamoto, H. Kumagai, H.* 他	Ultrasound in Medicine and Biology. 40(10), p.2499-2507. (2014)
† Novel photosensitive organic insulator for high definition FPD applications	Nakamura, H. Kashiwagi, D. Yamada, S. Sakita, K. Kawabe, Y.	Digest of Technical Papers - SID International Symposium. 45(1), p.24-27. (2014)
† Messages: "Work and life": For myself	Naya, M.	Kobunshi. 63(8), p.541. (2014)
† A new achromatic quarter-wave film using liquid-crystal materials for anti-reflection of OLEDs	Takahashi, Y. Furuki, Y. Yoshida, S. Otani, T. Muto, M. Suga, Y. Ito, Y.	Digest of Technical Papers - SID International Symposium. 45(1), p.381-384. (2014)
† Observation of polyphosphate bodies and DNA during the cell division cycle of <i>Synechococcus elongatus</i> PCC 7942	Nitta, K. Seki, Y.* 他	Plant Biology. 16(1), p.258-263. (2014)
† A large-scan-angle piezoelectric MEMS optical scanner actuated by a Nb-doped PZT thin film	Naono, T. Fujii, T. Esashi, M.* 他	Journal of Micromechanics and Microengineering. 24(1), 15010. (2014)

補足

- 1.本リストは、以下の情報源から作成しました。
 - ・ JDream III JSTPlus+JMEDPlus ファイル（株式会社 ジー・サーチ提供）
2014年12月から2015年11月までに収録された当社研究者の論文情報 [転載許可 第B-011号]
 - ・ Scopus（エルゼビア社提供）（左側に†印のついたもの）
2014年の論文情報
- 2.掲載順は、情報源順，発行年月日順です。
- 3.共同研究者名はお一人のお名前のみ掲載させていただいております。（*印は当社以外の共同研究者です。）
- 4.著者名は連名順序に関係なく，当社研究者を先頭部に記載しています。

編集後記

弊社のR&Dの活動状況を紹介する富士フィルム研究報告の第61号を発行する運びとなりました。弊社を取り巻く環境が大きく変化し、それに対応する中、多くの掲載希望がありました。その中から今号は9件の書き下ろし論文、16件の転載論文を選択させて頂きました。ここ10年のトレンドを見ると転載論文の比率が、48, 52, 52, 52, 55, 54, 46, 58, 64, 64%と増加してきています。新規分野、新規事業に取り組むため、オープン、グローバルな展開が必要となり、外部に対する情報発信が増えてきているものと思われます。本誌の書き下ろし論文は弊社Webサイトにも公開されており、誰もがアクセスできる情報発信の場となっています。また、転載論文に関しても元論文の出典が明記されていますのでオリジナルにアクセスすることも容易です。

アカデミアや他企業、さらに行政を取り込んだオープン、グローバルな展開はますます拡大していくでしょう。そのためにも本誌が活用され、新たなイノベーションに向けた一助となることを心より期待しております。

(編集委員長 吉岡 康弘)

	Editorial Board		編集委員		
Editors in Chief	Yasuhiro Yoshioka		委員長	吉岡 康弘	
Editors	Masashi Aoki	Hiroo Takizawa	委員	青木 理史	滝沢 裕雄
	Keitaro Aoshima	Masato Taniguchi		青島 啓太郎	谷口 真人
	Tadashi Inaba	Hiroshi Nagate		稲葉 正	長手 弘
	Yoshiyasu Inami	Satoshi Matsubaguchi		稲見 義靖	松葉口 敏
	Akio Kobayashi	Toshihiro Matsumoto		小林 昭夫	松本 敏裕
	Masaaki Konno	Takeshi Misawa		紺野 雅章	三沢 岳志
	Shin Sato	Kazuki Yamazaki		佐藤 伸	山崎 一樹
	Hiroyuki Suzuki	Hiroyasu Yamamoto		鈴木 宏幸	山本 容靖

- 非売品・無断転載を禁じます。
- 本誌は環境保全・資源確保のため再生紙を使用しております。
- 著者の所属は論文受理日、または論文掲載時のものです。
- 本報告書に記載されている会社名、システム名、製品名は一般に各社の商標または登録商標です。なお、本文および図表中では、「™」、「®」は明記しておりません。
- 本誌掲載の論文は、次のURLでご覧いただけます。 <http://www.fujifilm.co.jp/rd/report/index.html>
<http://www.fujifilm.com/about/research/report/>

富士フィルム研究報告 第61号

平成28年3月28日 発行

編集人 鶴見 光之, 久保田 純, 二村 典枝, 大坪 元至
発行人 柳原 直人
発行所 富士フィルム株式会社
R&D統括本部 足柄図書室
〒250-0193
神奈川県南足柄市中沼210
TEL 0465-73-7180
FAX 0465-73-7933
印刷所 大日本印刷株式会社

