

FUJIFILM

ISSN : 0915-1478
CODEN : FFRDEK 52, 1-159 (2007)

**FUJIFILM
RESEARCH &
DEVELOPMENT**

No.52-2007

富士フイルム研究報告



刊行の趣旨

この冊子には富士フイルム株式会社および関連会社で行なった研究・開発の成果を掲載する。銀塩写真，印刷，電子映像をはじめとするイメージング分野，磁気記録，光ディスクなどの記録メディア分野，ディスプレイ・電子材料分野，光学デバイス分野，メディカル・ライフサイエンス分野，情報システム・ソフトウェア分野に関する報文や総説が主な掲載内容である。本誌に投稿された書き下ろし論文は英文抄録を付して掲載し，既発表の論文は原稿をそのまま転載する。巻末には，2006年11月までにJDream IIのJSTPlusファイルに採録された印刷発表論文のリストを載せる。

編集にあたっては，内容を読者に正確に伝達することを第一とする。このため，内容に関係のない用字や記載法などで完全には統一されていない点があるかもしれないが，その点をご了解願いたい。

PURPOSE OF PUBLICATION

This publication incorporates the results of research and development carried on in the laboratories and subsidiaries of FUJIFILM Corporation. It includes papers and reviews related to imaging technologies such as silver halide photographic materials, printing materials and electronic cameras, data recording technologies such as magnetic recording media and optical discs, organic material design technologies such as materials for display and electronic device, optical design technologies, medical and life science technologies, information system and software development technologies, and so on. Original papers submitted to this journal are published in the Japanese language with an opening English language abstract, and papers which have already been printed in other scientific journals are reproduced from said journals in unmodified form. After the main texts listed are printed papers which have been found in the JDream II -JSTPlus file until November, 2006.

Editorial policy intends that content be accurately provided to the reader. Indulgence is begged for character usage and entry methodologies in materials not directly related to the subject at hand which may result in some lack of unity in expression.

© FUJIFILM Corporation. 2007

Published by Integrated Intellectual Information Division,
Research & Development Management Headquarters,
FUJIFILM Corporation.

Minamiashigara, Kanagawa 250-0193 Japan

巻頭言

富士フイルム株式会社
取締役・常務執行役員
R&D 統括本部長 池上 眞平



「富士フイルムグループが目指す“第二の創業”」には、“先進・独自の技術”の開発、およびこれらをベースにした事業発展/新規事業開拓が必須であることは言うまでもありません。銀塩感光材料分野においては競合相手の数は少なかったが、“デジタル化で変貌した事業分野におけるさらなる発展”，および“新事業分野への進出”の成功の条件は、数多くの競合相手に優位を保ち続け得る強靱な枠組みを構築することにより、全ての研究者が高い目標に果敢に挑戦し、さらに大きく成長することを加速することです。

“材料/ハード/ソフトの組み合わせによる消費者/顧客への価値の最大化”がますます重要になっており、富士フイルムグループのユニークな強みである、「有機化学/無機化学/メカトロ/精密デバイス/ソフトウェア/生産技術等の幅広い分野のコア技術保有」をフルに活かすべきです。

第一ステップは、「顕在/潜在市場ニーズを満たすシステム全体像を描くためのシステム設計、およびこの結果を反映したシステムエレメント（材料/ハード/ソフト等）の課題設定」を踏まえた、開発のGo/No Goの判断です。第二ステップは、各システムエレメントのコンカレントな技術開発、およびすり合せによるシステム開発です。

ノーベル賞級の大きなブレークスルーでさえ、ほぼ同時に複数の研究者が同様な着想に到達した事例に事欠きません。われわれの課題と類似の課題にチャレンジしている競合相手がいるという前提で、“グローバルレベルの技術進歩のシナリオ”を描いた上で、“先行する/エッジが利いたR&D戦略”を構築する必要があります。言うまでもなく、大学/公的研究機関/他企業とのコラボレーションの積極的な活用によるR&D生産性向上を図るべきです。

常識を覆すことによって科学は進歩してきました。言い換えると、科学は多くの“仮説”の上になり立っています。「現象の直接観察を怠らず、“仮説”を検証するための実験結果を真摯に受け止め、都合の悪いデータに徹底的に食い下がる執念が、ブレークスルーにつながった事例」は多々あります。ブレークスルーが、“後輩が先輩を越える機会”となるとともに、“R&D全体の地力強化”につながるのです。

また、共有した開発ゴールを踏まえた、自分の専門分野に対するこだわりを捨てた異分野の専門家とのコラボレーションが、“シナジー効果を活かした開発”を成功に導きます。その時の都合で分類されたに過ぎない、技術の専門分野へのこだわりを捨てることが、“融知・創新”の第一歩です。さまざまな分野の研究者/技術者間で、“互いに活かし/活かされる”チームワークの強化が必要ですが、このために、“Look Through/Think Through/Carry Through/Verify Through”（見抜く/考え抜く/遣り抜く/検証し抜く）により、本質を捉えたAggressiveなR&D遂行を強く期待します。

社長のメッセージ“叡知・勇気・創造・希望”を肝に銘じ、「第二の創業」および「富士フイルムグループのR&D地力の強化」に研究者全員でチャレンジしましょう。

富士フィルムグループのR&Dの中核基地

富士フィルム 先進研究所 スタート

平成18年4月12日、神奈川県足柄上郡開成町に「富士フィルム先進研究所」が開所しました。この研究所は、全社横断的な先進的な研究、新規事業／製品の基盤となるコア技術の開発を行い、新たな顧客価値の創出を強力に推進する“エンジン”の役割を担います。



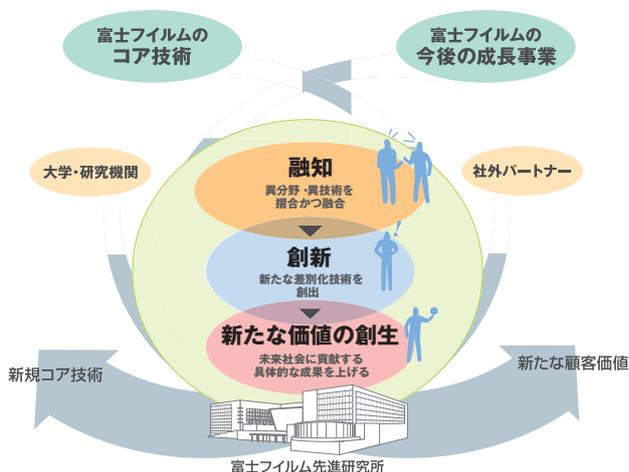
組織の壁を取り払い、異分野の研究者の協働による差別化技術の創出を更に加速

中期経営計画「VISION75 (2006)」における重点課題のひとつに、「研究開発投資の更なる重点化による将来を担う新規事業・新規製品の早期創出」があります。これを実現するための先を見据えた研究開発の中核に位置付けられているのが「富士フィルム先進研究所(先進研)」です。先進研は、「先端コア技術研究所(先端研)」、「有機合成化学研究所(合成研)」と、新設された次世代のマーケティング技術を研究開発する「アドバンストマーケティング研究所(AM研)」の3つのコーポレートラボ、今後の重点分野であるヘルスケア事業の強化・拡大を担う「ライフサイエンス研究所(LS研)」、及びそれらを支える基盤技術センター群(解析技術センターなど)、更に複数のプロジェクトチームから構成されています。

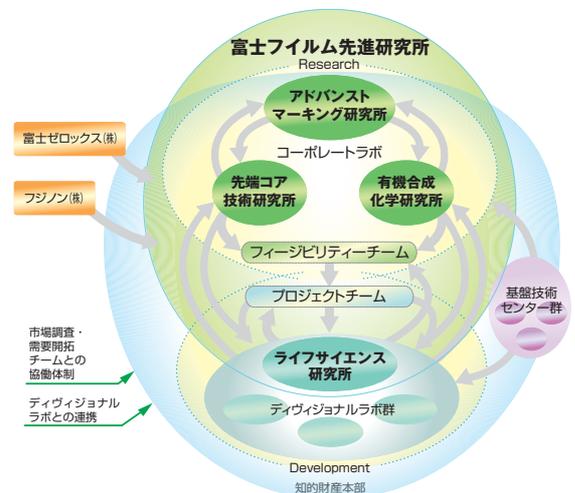
この研究所の役割は、富士フィルムの将来を担う技術や製品を開発することを目的とした独創的な先端技術の研究をすることです。富士フィルムグループがこれまでに培ってきた多様なコア技術を更に深耕／発展させると同時に、これらを融合させて新たな価値を創造することにより、この役割を果たすことができます。

これを実現するため先進研は“開かれた場”をコンセプトに設計・組織されています。先進研内だけではなく、富士フィルム全体、フジノン(株)や富士ゼロックス(株)などの富士フィルムグループ会社、そして、外部の研究機関や大学との協働を積極的に推進していきます。

■富士フィルム先進研究所の役割



■富士フィルム先進研究所と各研究所の連携



富士フィルム先進研究所と今後のR&D

当社は、現在を「第二の創業」と位置付けており、その中で、R&Dは大きな役割と期待を背負っています。取締役・常務執行役員 R&D統括本部長 池上 眞平さんに、当社の研究開発のあり方、抱負について伺いました。

—当社のR&Dは「コーポレートラボ」と「ディヴィジョナルラボ」がありますが、それぞれどういう位置付けでしょうか？

R&Dは、時間軸の観点でみたとき、大きく2つに分けられます。短・中期的に事業を更に発展／拡大させていくことを目的とし、事業部に直結した「ディヴィジョナルラボ」と、長期的な観点で富士フィルムの土台となる基盤技術を研究開発する「コーポレートラボ」です。技術が激しく進歩、変化している中、先進研は、自分たちで新しい技術を開発し、将来の糧を作る中心的な役割であると位置付けています。

—先進研はどのように活動していくのですか？

先進研の4つの研究所において先を見据えた差別化技術を開発すると同時に、先進研は「技術のポテンシャルを見極めるためのフィジビリティチーム」や「要素技術開発のためのプロジェクトチーム」の活動の場となります。富士フィルムグループの研究者から選抜されたメンバーが協働することにより、これらの活動の成果の最大化を図ります。こうした“融知・創新”を通じて、新規事業・新製品の種を創出していきます。

—具体的には、どのような方法でやっていくのですか？

先端的・独創的な技術を創り出すにあたって、先進研では、自分で目標を設定し、自分で評価するプロセスを用いています。そのときに大事なのが、多面的に評価することです。例えば、“技術的に正しいやり方でやっているか？”“市場ニーズに照らしてやっているか？”“知的財産という観点を忘れていないか？”など、一つのことをあらゆる面から評価していきます。また、仕事のマイルストーン（道筋・やり方・達成するためのポイント）をきちんと決めてスタートすることで、研究における重点課題が明確にできます。このような基本に忠実な進め方を徹底することにより、研究の生産性を一層高めることができます。

—今後のR&Dにおける重点分野はどんなところですか？

富士フィルムグループの技術やビジネスの強みを生かせる分野、または今持っている能力を発展させれば強みとなり得る分野が重点分野の候補です。他の要素も考慮して決定した重点分野にチャレンジしていきます。

このとき大事なのが、自分たちのポテンシャルを客観的に評価すること、市場ニーズを的確に捉えることです。これらを照らし合わせて、技術開発の目標を決めることは、先進研にとって大事なことです。

—今後のR&Dの方向性は？

ディヴィジョナルラボと事業部は縦軸で結ばれていますが、コーポレートラボ、基盤技術センター群、ディヴィジョナルラボとR&D統括本部は横軸で結ばれています。縦軸機能と横軸機能がバランスよく協働することにより、研究の生産性を高めることができます。

また、自分の研究課題の遂行に没頭する研究者のみに富士フィルムグループの技術の俯瞰的な把握を求めるのは酷です。横軸機能の大切な役割は、富士フィルムグループの技術の俯瞰的な把握を踏まえた全体最適化です。そのために技術戦略部メンバーのみではなく、私自身も現場の研究者との本音の対話を大切にします。対話の結果を効果的な技術開発と人材育成に現場と協働して反映させていきます。また、事業戦略、R&D戦略及び知財戦略間の連携の更なる強化を図ります。

“社外に開かれたR&D”の推進も重要です。特に国内外の企業・大学との協働を積極的に行うことにより、差別化技術開発を更に加速します。

取締役・
常務執行役員
R&D統括本部長
池上 眞平さん



富士フィルム先進研究所のワークプレイス

先進研のスローガン「融知・創新」による新たな価値の創生”を具現化するため、研究者自らが創案した設計思想が各所に盛り込まれています。



情報共有の場

回廊の一部のスペースは、いつでも対話や議論が行えるようにしています。生きた情報が常に行き交い、新たな技術情報や発想を得て、先端研究の促進につなげます。



知識交流の場

多数の書籍・専門誌から情報を得、深く思考でき、異分野・異技術の研究者が出会い、触れ合う空間。技術の本質をカタチで見せる展示や、隣接する大会議室と一体化して先端技術の講演会が行われるなど技術分野を越えた探求心の刺激・充足を図る研究所の“ハブ”の役割を果たします。

富士フィルム先進研究所の象徴的なモニュメント



中庭の「極」

鋭いエッジを持った2つの造形は、先鋭化した異技術を象徴しており、「融知・創新」による新たな価値創生につながる差別化技術を創出しようとのメッセージが感じられます。



メインアプローチとエントランスの「ミネルバの女神像」と「翼」

ローマ神話の「知性」「学問」「技術」の神であると同時に「戦い」の守護神でもある女神ミネルバ(ギリシャ神話ではアテナ)は、来るべき新しい世界での戦いに備えて翼を飛ばし、その文明を総括してまとまった知恵にしたといわれています。これらのモニュメントには、これまで培った技術を先進研が総括して新しい世界で戦う尖兵になるという思いが込められています。



エントランスの「叡知・勇気・創造・希望」

新しいFUJIFILMの創生に向けた古森社長の直筆メッセージ。叡知に基づく真理の探究、勇気ある挑戦による新たな価値創造、そして切り拓かれる未来への希望が、研究者自身の成長だけでなく、当社と社会の発展へと繋がっていくことが期待されています。

富士フィルム研究報告

第 52 号

目 次

原 著

有機光電変換膜を積層した CMOS イメージセンサー	井浜三樹男, 高田俊二	3
高感度・高彩度カラーリバーサルフィルム「PROVIA 400X」の開発 植田文教, 後藤正敏, 桑島 茂, 原口暢之, 森村公保, 豊田雅義, 福沢 裕, 池田秀夫		7
高性能, 高堅牢, 昇華転写 (D2T2) 方式用色素の開発	御子柴 尚	11
大量の DSC 撮影画像からの自動選択を可能とする画像評価技術“iAgent”の開発 野中俊一郎, 松井優子, 内田充洋, 羽田典久		17
柱状結晶を有する蒸着型イメージングプレート (FOCUSED PHOSPHOR PLATE-200) の開発 岩渕康夫, 田崎誠二, 安田裕昭, 高須厚徳, 磯田勇治, 柏谷 誠, 細井雄一		22
アスタキサンチンナノ乳化物の開発—安定性向上と吸収効率向上	小川 学, 佐藤雅男, 鈴木啓一	26
アスタキサンチン含有化粧品の開発 川淵達雄, 久保利昭, 織笠 敦, 青木摩利男, 中村善貞, 松本浩隆, 小川 学, 永田幸三, 須藤幸夫		30
無処理サーマル CTP 版材「PRO-T (国内名称 ET-S)」の開発	小田晃央, 光本知由, 遠藤章浩, 國田一人, 大橋秀和	34
動画シミュレーションによる液晶 TV の動画性能検討	山岸庸恭, 田辺泰士, 磯 秀康	38
光誘起型二軸性コレステリック液晶の光学特性モデルに関する研究	網盛一郎, 鈴木聡美	42
バリウムフェライト磁性体を用いた塗布型磁気記録媒体の高密度化研究 野口 仁, 永田武史, 松本彩子, 遠藤 靖, 原沢 建, 小柳真仁, 阿部直人, 斉藤真二		47
表面グラフトポリマーを使った高密着微細配線の形成	川村浩一, 佐藤弘司, 加納丈嘉, 鶴見光之	51
ダイコーティングにおけるビード上流側内部流動が下流側メニスカスに及ぼす影響	奥田敦子	55

転 載

新しい耐光性オキソノール色素: オキソノール陰イオンと 4,4'-ビピリジニウム陽イオンから成り有機ガラスを形成する塩 稲垣由夫, 森寫慎一, 割石幸司, 斎藤直樹, 秋葉雅温		59
1H-ピロロ [1,2-b] [1,2,4] トリアゾール系新規シアンカプラーの開発 嶋田泰宏, 伊藤孝之, 前田英樹, 松岡光進, 佐藤幸蔵		62
アシルアセトアニリドアゾメチン色素の理論的研究: 電子吸収スペクトル特性と分子構造の関係	市嶋靖司, 小林英俊	77
画像保存におけるガス耐性評価法	金沢幸彦, 芝原嘉彦	87
アダプストヒストグラム判別器と形状係数最適化によるロバスト性の高い Active Shape Model の実現 李 元中, 伊藤 渡		92
知的支援のための胸部 X 線画像における肋骨認識	境田英之, 大沢 哲, 志村一男	99
酵母表面に発現した <i>Rhizopus oryzae</i> リパーゼの有機溶媒中で増強された酵素活性: 有機溶媒中での生体触媒としての可能性 白神清三郎*, 川上雅之, 石黒正路*, 植田充美*		110
活性型マトリックスメタロプロテイナーゼ-7 (マトリライシン-1) の局在解析のための in situ zymography の開発 根守良一, 山本正義, 片岡史夫*, 橋本学爾*, 荒勝 浩, 潮見隆之*, 岡田保典*		114
CIECAM02 を用いた視野角特性評価手法の提案	三森悠太郎, 山田 誠, 宮崎桂一	122
大型 LCD-TV に適した新規表面フィルム	松永直裕, 加藤進也, 荒井 勉, 伊藤 忠	126
FePt および FePtCu ナノ粒子における相変態過程の TEM その場高分解能観察 仲西正寿, 古澤元一, 脇 幸吉, 服部康志, 上野武夫*, 佐々木勝寛*, 黒田光太郎*, 坂 公恭*		130
ArF 液浸欠陥に影響を及ぼす材料・プロセス要因の検討 漢那慎一, 稲部陽樹, 山本 慶, 福原敏明, 樽谷晋司, 神田博美, 和田健二, 児玉邦彦, 下島孝二		136

印刷発表リスト		144
---------------	--	-----

* 印は富士フィルム株式会社以外の研究者または共同研究者

FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT

No. 52

CONTENTS

Originals

CMOS Image Sensor with Stacked Organic Photoelectric Conversion Layers	Mikio IHAMA and Shunji TAKADA	3
High Speed Color Reversal Film "Fujichrome PROVIA 400X" with High Color Saturation and Improved Image Structure	Fumitaka UEDA, Masatoshi GOTO, Shigeru KUWASHIMA, Nobuyuki HARAGUCHI, Kimiyasu MORIMURA, Masayoshi TOYODA, Hiroshi FUKUZAWA, and Hideo IKEDA	7
Development of High Performance and High Light-fast Dyes for D2T2 System	Hisashi MIKOSHIBA	11
"iAgent", an Image Recommendation/Rating Technique Enabling Automatic Selection among a Large Number of DSC Image	Shunichiro NONAKA, Yuko MATSUI, Mitsuhiro UCHIDA, and Norihisa HANEDA	17
Development of Vapor Deposition Type Imaging Plate (FOCUSED PHOSPHOR PLATE-200) with Columnar Crystal Structure	Yasuo IWABUCHI, Seiji TAZAKI, Hiroaki YASUDA, Atsunori TAKASU, Yuji ISODA, Makoto KASHIWAYA, and Yuuichi HOSOI	22
Development of Astaxanthin Nano Emulsion with Improved Shelf Life and Enhanced Absorbability	Manabu OGAWA, Masao SATO, and Keiichi SUZUKI	26
Development of Astaxanthin-based Cosmetics	Tatsuo KAWABUCHI, Toshiaki KUBO, Atsushi ORIKASA, Mario AOKI, Yoshisada NAKAMURA, Hirotaka MATSUMOTO, Manabu OGAWA, Kouzou NAGATA, and Yukio SUDO	30
Development of Process-less Thermal CTP Plate "PRO-T"	Akio ODA, Tomoyoshi MITSUMOTO, Akihiro ENDO, Kazuto KUNITA, and Hidekazu OHASHI	34
Moving Picture Simulations with for Image-Blurring-Free LC TVs	Nobuyasu YAMAGISHI, Yasushi TANABE, and Hideyasu ISHIBASHI	38
Study on the Models for Optical Properties of Photo-Induced Biaxial Cholesteric Liquid Crystals	Ichiro AMIMORI and Satomi SUZUKI	42
Study on High Recording Density of Barium-Ferrite Particulate Media	Hitoshi NOGUCHI, Takeshi NAGATA, Ayako MATSUMOTO, Yasushi ENDO, Takeshi HARASAWA, Masahito OYANAGI, Naoto ABE, and Shinji SAITO	47
Surface Graft Polymer Interlayer as a Means of Improving Adhesion of Copper for Fine-pitch Printed Wiring Boards	Koichi KAWAMURA, Hiroshi SATO, Takeyoshi KANO, and Mitsuyuki TSURUMI	51
Effect of the Liquid Flow inside the Upstream Coating Bead on the Downstream Meniscus in Die Coating	Atsuko OKUDA	55

Reprints

A new class of light-fast oxonol dyes: organic-glass forming salts of oxonol anions and 4,4'-bipyridinium cations	Yoshio INAGAKI, Shin-ichi MORISHIMA, Koji WARIISHI, Naoki SAITO, and Masaharu AKIBA	59
A Novel Heterocyclic Cyan Dye-forming Coupler for Color Photographic Use: Synthesis of 1H-Pyrrolo [1,2-b][1,2,4] triazole	Yasuhiro SHIMADA, Takayuki ITO, Hideki MAETA, Kousin MATSUOKA, and Kozo SATO	62
Theoretical Study on Acylacetanilide Azomethine Dyes: A Relationship between Electronic Absorption Properties and Molecular Structures	Seiji ICHIJIMA and Hidetoshi KOBAYASHI	77
Gas-Fastness Evaluating Methods for Image Stability	Yukihiko KANAZAWA and Yoshihiko SHIBAHARA	87
Robust Active Shape Model Using AdaBoosted Histogram Classifiers and Shape Parameter Optimization	Yuanzhong LI and Wataru ITO	92
Rib shape recognition in lung x-ray images for intelligent assistance	Hideyuki SAKAIDA, Akira OOSAWA, and Kazuo SHIMURA	99
Enhanced Reactivity of <i>Rhizopus oryzae</i> Lipase Displayed on Yeast Cell Surfaces in Organic Solvents: Potential as a Whole-Cell Biocatalyst in Organic Solvents	Seizaburo SHIRAGA*, Masayuki KAWAKAMI, Masaji ISHIGURO*, and Mitsuyoshi UEDA*	110
Development of in Situ Zymography to Localize Active Matrix Metalloproteinase-7 (Matrilysin-1)	Ryoichi NEMORI, Masayoshi YAMAMOTO, Fumio KATAOKA*, Gakuji HASHIMOTO*, Hiroshi ARAKATSU, Takayuki SHIOMI*, and Yasunori OKADA*	114
A practical method for evaluating viewing angle characteristics based on CIECAM02	Yutaro MITSUMORI, Makoto YAMADA, and Keiichi MIYAZAKI	122
New Surface Film Suitable for Large Size LCD- TVs	Naohiro MATSUNAGA, Shinya KATO, Tsutomu ARAI, and Tadashi ITO	126
<i>In-situ</i> HREM Observation of Phase Transformation Process in FePt and FePtCu Nanoparticles	Masatoshi NAKANISHI, Gen-ichi FURUSAWA, Kokichi WAKI, Yasushi HATTORI, Takeo KAMINO*, Katsuhiro SASAKI*, Kotaro KURODA*, and Hiroyasu SAKA*	130
Materials and Process Parameters on ArF Immersion Defectivity Study	Shinichi KANNA, Haruki INABE, Kei YAMAMOTO, Toshiaki FUKUHARA, Shinji TARUTANI, Hiromi KANDA, Kenji WADA, Kunihiko KODAMA, and Koji SHITABATAKE	136
Published Papers List		144

* Co-researcher outside FUJIFILM Corporation

有機光電変換膜を積層した CMOS イメージセンサー

井浜 三樹男*, 高田 俊二*

CMOS Image Sensor with Stacked Organic Photoelectric Conversion Layers

Mikio IHAMA* and Shunji TAKADA*

Abstract

Digital still cameras overtook film cameras in the Japanese market already in 2000 in terms of sales volume owing to their versatile functions. However, color films are still superior to digital image sensors in image-capturing capabilities such as sensitivity and latitude. In this paper, we attribute the cause for the high performance of color films to their multi-layered structure, and propose a solid-state image sensor with stacked organic photoelectric conversion layers each having narrow absorption bands provided on CMOS read-out circuits.

1. はじめに

大石によればカラー写真の歴史は、大きな技術革新を伴った3つの世代から成り立っている¹⁾。第1世代は加色法を用いた3板方式のアナログカラー写真であり、一般的には普及しなかった。第2世代は現在の減色法を用いたアナログカラー写真であり、青緑赤の3原色の光に選択的に感光する層を積層したカラーフィルムにより像が捉えられ、現像により補色であるイエロー、マゼンタ、シアンの色素像が形成される。ラボ網を含めたプリントシステムの充実により、顧客が満足できる大きな市場を形成するに至った。そして、まさに第3世代が現在急激な進歩を遂げているデジタルスチルカメラによるデジタルカラー写真であり、CCDイメージセンサーとCMOSイメージセンサーがその技術の中心的役割を担っている。第3世代のデジタルスチルカメラの販売額は、日本市場において2000年に第2世代のフィルムカメラを追い越した。

デジタルスチルカメラは、利便性において圧倒的な優位性を有している。しかしながら、カラーフィルムの感度、ラチチュードなどの撮像能力は依然としてデジタルイメージセンサーよりも優れている。われわれは、このカラーフィルムの高い撮像能力は感光材料の縦型多

層構造にあると考察した。そして、この結論をもとに、有機光電変換膜を CMOS 信号読み出し回路上に多層積層した新しい固体撮像素子を提案する。

2. 固体撮像素子の構造とその限界

第3世代の CCD と CMOS は、イメージセンサーとしての能力を現在競っている。しかしながら、信号電荷の転送、読み出し構造に両者の差があるものの、像を捉えるフォトダイオードの構造は基本的に同じである。Fig. 1 に典型的な CCD の断面構造を示す。

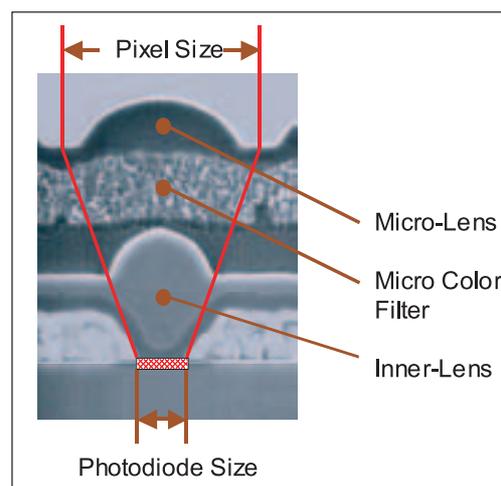


Fig. 1 Scanning electron micrograph of the cross section of a typical mega-pixel CCD image sensor.

規則正しく平面に並んだ画素上に、例えば、ベイヤー配列に従ってカラーフィルターが配置されている。カラーフィルターを通過した光のみがフォトダイオードに吸収され、光電変換されるために、青緑赤からなる

本誌投稿論文 (受理 2006 年 11 月 24 日)

*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

光の3原色のうち2原色がカラーフィルターに吸収されて像形成に寄与せず浪費されることになる。さらには、規則正しく平面に並んだカラーフィルターに起因するモアレを取り除くために光学ローパスフィルターが必要であり、結果的にデジタルスチルカメラの解像度の低下を招いている。

各画素に入射する光を捕捉し、光電変換を行なうフォトダイオードの面積が画素面積よりも小さいために、フォトダイオードに光を集光するためのマイクロレンズやインナーレンズが各画素に配置されている。しかしながら、イメージセンサーチップの小型化の要求に対して、微細化により横方向の画素サイズを小さくできても縦方向のマイクロレンズとフォトダイオードの距離が小さくできないために、集光効率は微細化に伴い減少することになる。結果として、CCDとCMOSは画素に入射しカラーフィルターを透過した光の半分程度しかフォトダイオードに届かないという問題に直面している。さらに、斜め方向から入射した光に対しては色シェーディングの問題も存在する。以上の状況から判断すると、高感度と高画質が両立できる最小画素サイズには限界があると判断できる。

3. カラーフィルムの縦型多層構造

われわれは、カラーネガフィルムの感度とラチチュードはデジタルスチルカメラよりも優れていることを、2002年にそれらの撮像能力の比較検討結果から報告した²⁾。Fig. 2に典型的なカラーネガフィルムの断面構造を示す。

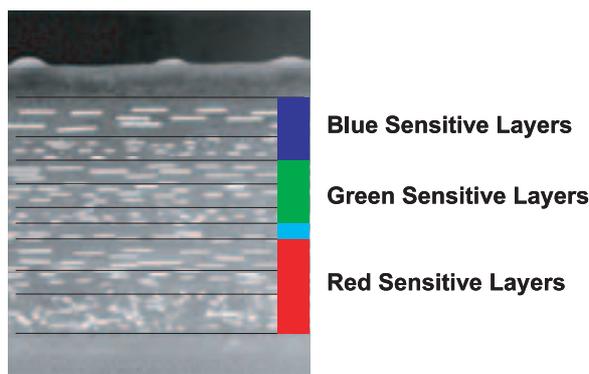


Fig. 2 Scanning electron micrograph of the cross section of a color negative film.

カラーネガフィルムは支持体上に青光、緑光、赤光に感光する材料層の縦型多層構造から成り、各感光層はおおの、さらに高感度層、中感度層、低感度層の縦型多層構造から成っている。これが光に対する広いラチチュードを有している理由である。各感光層は微小なハロゲン化銀粒子を分散したゼラチン膜から構成されているが、光を吸収するのはハロゲン化銀粒子上に自己組織化して吸着した鋭い吸収帯を有する増感色素J会合体であり、この増感色素J会合体が各感光層の感光性に対応して、青光、緑光、赤光のいずれかの1原

色を吸収し、他の2原色を下層に透過する構造を有している。従って、光の3原色が浪費されることなく有効に像形成のために活用されることになる。光励起された増感色素はハロゲン化銀粒子に電子を注入し、銀イオンと結合することにより銀クラスターからなる潜像が形成されて、ハロゲン化銀粒子が現像可能となる。カラー写真感光材料の縦型多層構造は連続同時多層塗布という技術により実現でき、高感度と広いラチチュードを可能としている。

4. 縦型多層構造の固体撮像素子への展開

CCDとCMOSのフォトダイオードを形成するシリコンの光吸収は、青光から近赤外光にまで連続的に広がっているために、カラー撮像には光の3原色に対応する3種類のカラーフィルターがどうしても必要である。この問題を回避するためには、3原色のうち1原色の光のみを選択的に吸収、光電変換し他の2原色の光を透過することができる光電変換膜を開発し、それらを3層縦型積層し、各光電変換膜により発生した信号電荷を読み出すことができる回路と結合させる必要がある³⁾。3原色に対応する3層の縦型積層光電変換膜、および信号電荷読み出しのためのCMOS回路から成る新しい固体撮像素子をFig. 3に示す⁴⁾。本構造では、原理的に光の3原色は100%有効に活用でき、かつ各画素の有効撮像領域を100%にすることが可能である。

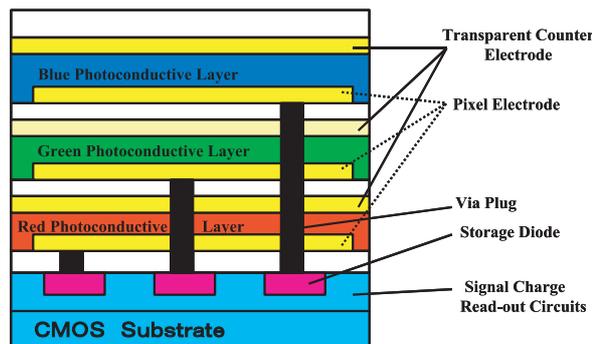


Fig. 3 Illustration showing the cross section of the proposed stack type solid-state image sensor composed of three photoconductive layers and a silicon device to read-out signal charges.

本構造を実現可能とするための光電変換膜の候補として、薄膜有機層、色素増感TiO₂焼結微粒子層、ならびにCdS、Siなどの無機材料からなる量子ドット層について比較検討を行なった。その結果、薄膜有機層が色選択できる鋭い分光特性を有しているという点から縦型多層構造を実現するための光電変換膜として最も適していると結論した。

5. 有機光電変換膜を積層したCMOSイメージセンサーの試作

提案した縦型多層構造の固体撮像素子の原理検証を

目的として、薄膜有機層からなる有機光電変換膜を1層積層したCMOSイメージセンサーを試作し、単色撮像センサーとしての機能検証を行なった。Fig. 4に有機光電変換膜の断面構造とCMOS基板の信号読み出し回路を示す。

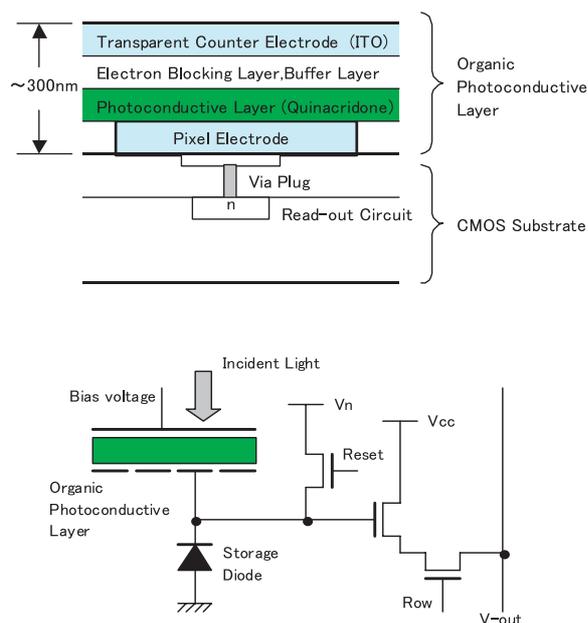


Fig. 4 Schematic diagram of the monochromatic CMOS image sensor with an organic photoconductive layer and a signal charge read-out circuit.

CMOS基板はTSMCにて試作を行ない、薄膜有機層は真空加熱蒸着法により、透明電極はスパッタリング法により成膜した。入射光はITOから成る透明対向電極、電子ブロッキング層、キナクリドン有機光電変換膜、ITOから成る透明画素電極の順に通過する。通過した光が、直接シリコン基板内に到達しないようにCMOS基板の絶縁膜中に遮光膜を設けてある。3原色のうち、緑光のみがキナクリドン有機光電変換膜により吸収される。Fig. 5にキナクリドン薄膜の吸収スペクトルを示す。

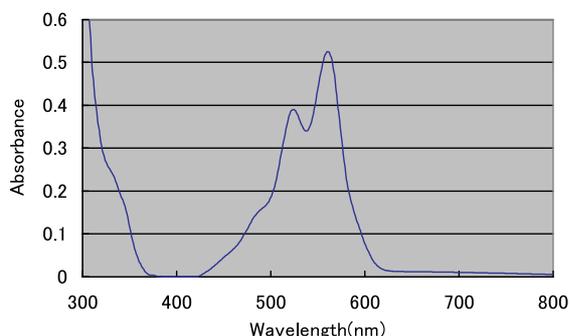


Fig. 5 Absorption spectrum of a thin layer of quinacridone.

キナクリドン薄膜は緑光域に鋭い吸収帯を有しており、青光、赤光に対しては透明である。透明対向電極と透明画素電極の間には電圧が印加されており、有機

光電変換膜で生成した信号電荷はビアプラグを通してCMOS基板中の蓄積ダイオードに移される。そして、3トランジスタ方式のCMOS信号読み出し回路により像再生のために読み出される。

Fig. 6に試作したイメージセンサーチップのアセンブリー品の写真を示す。

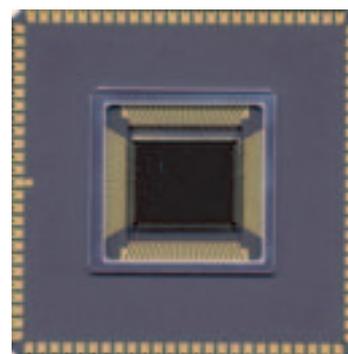


Fig. 6 Photograph of the assembled image sensor chip experimentally produced in this study.

イメージセンサーの仕様は、画素数 120×160 、画素サイズ 20×20 ミクロン、読み出し速度30フレーム/秒である。Fig. 7に試作したイメージセンサーによる撮像例を示す。



Fig. 7 Image of a Japanese doll captured by the image sensor experimentally produced in this study.

画素数に対応した十分な解像力を有する画像が得られた。光電流値は露光量に応じてほぼ直線的に増加した。動画撮影も可能であり、イメージセンサーとしての基本動作を確認することができた。

6. まとめ

カラーフィルムの高い撮像能力は、感光材料が入射光に対して垂直方向に多層配列しているというユニークな構造に起因している。縦型多層構造は、ハロゲン化銀粒子上に吸着した増感色素J会合体が光の3原色のうち1原色のみを選択的に吸収し、他の2原色は透過するという特徴に基づいている。われわれは、1原色のみを吸収し、他の2原色を透過する薄膜有機層から成る有

機光電変換膜を開発した。そして、CMOS読み出し回路上の縦型多層構造固体撮像素子を提案した。有機光電変換膜を1層積層した単色光CMOSイメージセンサーを試作し、撮像基本動作を確認できた。

謝 辞

有機光電変換膜についての協働研究に対し、NHK技術研究所の谷岡博士、相原博士に感謝します。CMOS回路設計に対し、静岡大学の川人教授に感謝します。

参考文献

1) Yasushi Oishi. "Technical Innovations Determining Main Stream of Modern Color Photography". The Preprint Book of the Autumn Conference of Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn., Nov. 2004, Kyoto, Japan. p.19.

2) Mitsuhiro Uchida ; Shunji Takada. "Image capturing ability and image quality of AgX and CCD camera systems". Proceedings of International Congress of Imaging Science, May 2002, Tokyo. p.120-121.

3) S. Aihara; Y. Hirano; T. Tajima; K. Tanioka; M. Abe; N. Saito. "Wavelength selectivities of organic photoconductive films: Dye-doped polysilanes and zinc phthalocyanine / tris-8-hydroxyquinoline aluminum double layer". Appl. Phys. Letters. 82, 511-513 (2003).

4) Masato Taniguchi; Shunji Takada. "Multilayer deposition multipixel image pickup device and television camera". Fuji Photo Film, US Patent Application 20050205958. 2005.

高感度・高彩度カラーリバーサルフィルム 「PROVIA 400X」の開発

植田 文教*, 後藤 正敏**, 桑島 茂**, 原口 暢之**,
森村 公保***, 豊田 雅義****, 福沢 裕**, 池田 秀夫*****

High Speed Color Reversal Film “Fujichrome PROVIA 400X” with High Color Saturation and Improved Image Structure

Fumitaka UEDA*, Masatoshi GOTO**, Shigeru KUWASHIMA**,
Nobuyuki HARAGUCHI**, Kimiyasu MORIMURA***, Masayoshi TOYODA*****,
Hiroshi FUKUZAWA**, and Hideo IKEDA*****

Abstract

Fujichrome PROVIA 400X, which was released in last February by FUJIFILM Corporation, is the highest among ISO 400 color reversal films in image-structural qualities and color saturation as well as long-term image stability. These new features have been realized by the following state-of-the-art innovative technologies ; Epitaxial Sigma Crystal technology, Pure, Stable & High-performance dye-forming Coupler technology, and Multi-Color-Correction Layers technology.

1. はじめに

ネイチャー用途の高彩度のリバーサルフィルムは、風景や花の写真を撮る写真愛好家に支えられて、デジタルカメラが普及し始めた2000年以降でも根強い人気がある。一方、ISO400以上の高感度域のフィルムは手ぶれなどの失敗が少なく、比較的暗い雰囲気の中でも撮影できるため、アマチュアでも扱い易い利点があるが、これまで高彩度なフィルムはISO100以下の感度のものしかなく、感度と画質・彩度の両立が望まれていた。

これらの声に応えるため、富士フィルムは新高感度カラーリバーサルフィルム フジクローム PROVIA 400X



Photo 1 Fujichrome PROVIA 400X.

を発表した。本稿では、PROVIA 400Xの特長と新フィルムの開発を可能にした技術内容について報告する。

本誌投稿論文 (受理 2007年1月11日)

*富士フィルム(株) R&D統括本部 ライフサイエンス研究所
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-11-46

*Life Science Research Laboratories, Research & Development
Management Headquarters, FUJIFILM Corporation
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

**富士フィルム(株) R&D統括本部 イメージング材料研究所
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

**Imaging Materials Research Laboratories, 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 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

****富士フィルム(株) R&D統括本部
フラットパネルディスプレイ材料研究所
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

****Flat Panel Display Materials Research Laboratories
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
エレクトロニクス材料研究所
〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000

*****Electronic Materials Research Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Kawashiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan

2. 高感度リバーサルフィルム開発の意義

ネイチャー用途の高彩度のリバーサルフィルムは、風景や花の写真を撮る写真愛好家に支えられて、デジタルカメラが普及し始めた2000年以降でも根強い人気がある。これは、カラーリバーサルフィルムの持つハイライトからシャドウ域まで精密に制御された階調から得られる、広いダイナミックレンジの調子再現性、インターレイヤー効果による彩度強調と、ピュアな色材発色による鮮やかな色再現性、高い像構造画質に支えられる高品位な画像がユーザーに受け入れられていることを示している。

また、写真を作品として残すことを考えているユーザーにとって、カラーリバーサルフィルムは、デジタルカメラのデータがバーチャルな数値データであるのに対して、実体としてのオリジナル画像が存在すること、画像がすぐ見ることのできる状態のまま長期保存できること（デジタルデータは保存するメディアが急速に陳腐化して使えなくなる可能性がある）から、より安心して使えるシステムとして信頼が高い。

一方、ISO400以上の高感度域のフィルムは、Fig. 1に示すように感度が高い方が手ぶれや被写体ぶれによる失敗が少なく、また、比較的暗い雰囲気の中でも撮影できるため、撮影領域が広がるメリットがある。

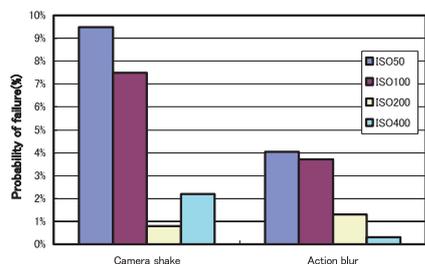


Fig. 1 Failure probabilities due to camera shake and action blur.

しかし、カラーリバーサルフィルムでは低感度のフィルムが主流となっている。これは、高感度リバーサルフィルムは相対的に彩度が低いものしか存在しないこと、感度が高くなると粒状性が悪化し画質が下がることが原因であり、感度と画質・彩度の両立が望まれていた。

以上のニーズに応えるべく、富士フィルムはISO 400の感度で、ISO100並みの彩度と粒状度を併せ持つカラーリバーサルフィルム Fujichrome PROVIA 400Xを開発した。

3. PROVIA 400Xの特長

PROVIA 400X (RXP) は、前タイプのRHPⅢより乳剤の感度/粒状比を改良し、さらに、Velvia100などの高彩度技術を取り入れることにより高感度と高彩度を両立させた。

3.1 感度・像構造画質

新規開発のエピタキシャルシグマクリスタル技術により、乳剤粒子を極限まで微粒子化して感材の像構造

画質が大きく進歩した。Fig. 2に示すように、PROVIA 400XのRMS粒状度はISO400カラーリバーサルで最高の11を達成した。これは、ISO100のフィルムの画質に迫るレベルである。

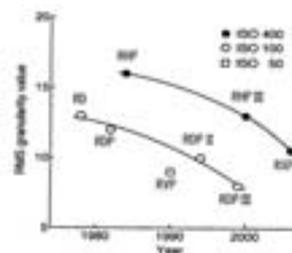


Fig. 2 Improvement in RMS granularity value of Fujichrome films.

3.2 色再現性

Velvia100, 100F, ASTIA100Fで導入した、新カップラーへの置き換えと多重色補正層技術によって高彩度を実現し、ISO 200以上の高感度感材の中で最も鮮やかなフィルムとなった。

PROVIA 400Xと現行感材の色度図の比較をFig. 3に示す。

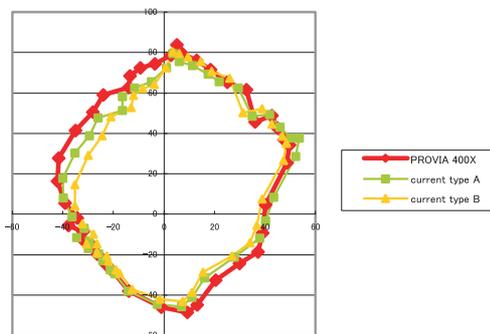


Fig. 3 Comparison of the color reproduction performances between PROVIA 400X and some currently used color reversal films.

また、当社独自の多重色補正層技術により、インターレイヤー効果をハイライト領域に重点的にかけることによって肌色のマゼンタおよびイエロー濃度を増加させ、シアン濃度を低減させて滑らかで美しい肌色再現を実現した。PROVIA 400Xは、風景撮影に適した高彩度を実現すると同時に、ポートレートにも適した肌色再現性も併せ持つユニークな特性を有している。

3.3 画像堅牢性

新カップラーの導入によって、暗保存性が大幅に改良された。日本の平均的な気候である25℃70%RH保存で、約100年間は充分鑑賞可能な状態を保つと予想され（高温強制テストからのアレニウス予測 Fig. 4）、低湿（40%）保存ではさらに長期保存が可能である。

また、光堅牢性も、相対的に劣っていたマゼンタ色素の堅牢性が新マゼンタカップラーの採用によって約2倍に改良され、これまで以上の耐光性を実現した。

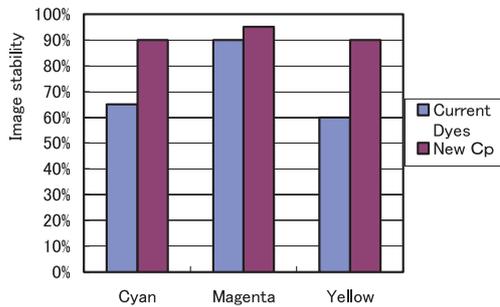


Fig. 4 Dye image stability achieved with use of new couplers.

4. 高感度・高彩度を実現した技術

PROVIA 400X に搭載した技術は以下の通りである。

- (1) エピタキシャルシグマクリスタル (ESC) 技術
- (2) 残色低減化技術
- (3) 高彩度・高堅牢カプラー (PSHC 技術)
- (4) 多重色補正層技術 (MCCL 技術)

4.1 エピタキシャルシグマクリスタル技術

PROVIA 400X では、以下の技術で乳剤粒子を極限まで微粒子化することにより、ISO400 にして ISO100 のリバーサルフィルムに迫る粒状性を実現した。

4.1.1 粒子の構造

高い像構造画質を実現するためには、粒子の大サイズ化を伴わない高感度化技術が必要であり、そのためには粒子一個一個の光吸収効率を上げることが有効である。ハロゲン化銀粒子の光吸収効率向上には、粒子の高アスペクト比化による粒子表面積の増加とそれに伴う増感色素吸着量の増大が有効であることが知られている。

従来の乳剤はアスペクト比4程度の粒子であったが、新開発の粒子はアスペクト比を約18程度まで増大させた基盤を使用し、そのコーナー部分にエピタキシャル接合粒子を成長させた (Photo 2)。

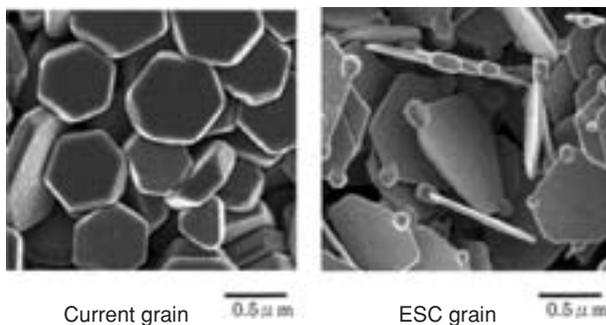


Photo 2 Comparison of grain structure between the current grain and Epitaxial Sigma Crystal (ESC) grain.

粒子基盤のアスペクト比の増大は、粒子成長中の厚み方向への成長因子 (ヨード局在相) を取り除くことにより実現した。

従来知られているエピタキシャル接合粒子は、AgCl を多く含有するものであったが、粒子の安定性 (製造

過程での変動、感材保存中の変質、処理液組成依存性など) の問題を克服するために AgCl を含まない組成とした。これは、基盤とエピタキシャル接合粒子の Cl 含有率が大きく異なると、熱力学的に不安定となることを考慮したためである。

ただし、AgCl を使用しない場合、エピタキシャルの粒子コーナーへの生成は非常に困難になる。われわれは、サイトダイレクター (増感色素) の被覆率と吸着性を高い精度で制御し、エピタキシャル接合粒子を安定に生成させることに成功した。

4.1.2 高感化のメカニズム

高感化は、高アスペクト比化による光吸収効率アップにより実現している。ただし、高アスペクト比化を達成するためにヨード局在相を取り除いているため、粒子に転位がなくなり潜像形成効率が損なわれる。これは、転位が一時電子トラップとして働いて光電子と色素正孔の再結合を防止していたためである。また、転位が粒子表面につき当たった部分に好ましい感光核形成サイトを提供する作用もある。新規開発の粒子は、この転位の機能をエピタキシャル粒子を導入することによって転位の機能を代替することに成功した。

エピタキシャル粒子を基盤に導入することにより、感光核が増感色素の存在しないサイトに形成され、効率的に光電子を取り込むと共に、色素正孔による再結合を防止して潜像形成効率を上げる働きをしていると考えている (Fig. 5)。

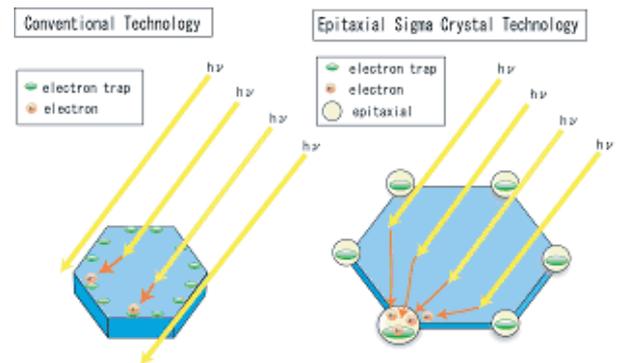


Fig. 5 Model for the improvement in latent image formation efficiency.

実際に、エピタキシャル平板の現像途中の粒子写真 (Photo 3) を見ると、現像銀がエピタキシャル接合部分から選択的に出ている様子が観察された。

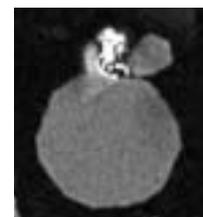


Photo 3

4.2 残色低減技術

エピタキシャルシグマ粒子をはじめとする高アスペクト比平板乳剤を導入すると、増感色素量が増加し、残色が悪化する。リバーサルフィルムは、残色がそのままオリジナル画像の色かぶりとなって現れるため、残色を低減させる技術の開発が必須となった。

残色の解析を行なったところ、増感色素がカプラーを溶かして分散した油滴に取り込まれ、現像後も残っていることがわかったため、油相表面を覆って色素が取り込まれにくくなる化合物を新規開発し導入した。

これにより、約25%の残色低減を達成し、残色を問題のないレベルにすることができた。

4.3 高彩度・高堅牢カプラーの導入

PROVIA 400Xで搭載したイエロー、マゼンタ、シアンカプラーは、副吸収の少ない吸収スペクトルを有する。これらの新カプラーを用いることにより、色再現域が広がり原色の彩度が向上した (Fig. 6)。

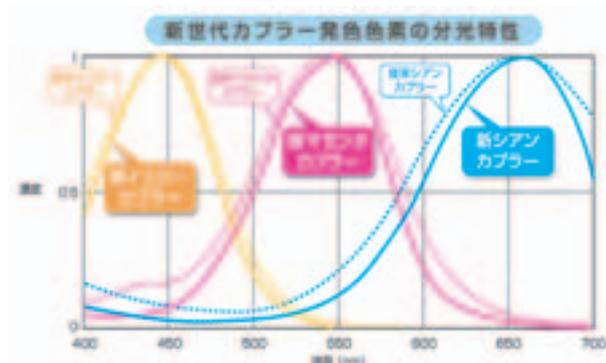


Fig. 6 Spectral Characteristics of the dyes chromogenically derived from the new couplers.

新カプラーの発色色素は構造的に変形を受けづらく、そのために副吸収の少ない色相を呈するものと考えている。

また、新カプラーの発色色素はきわめて暗保存堅牢性に優れている。従来のカラーリバーサル画像は、特にイエローとシアンの暗保存性が劣っていたが、新カプラーの採用で暗保存性が大幅に改良された。

4.4 多重色補正層技術

PROVIA 400Xでは、直接、画像形成に寄与せずインターレイヤー効果を強調するための第4 (緑感性)、第5 (青感性)、第6 (赤感性) 感色性層を導入した (Fig. 7)。

各色補正層は、その層自体は発色せず、現像時に他の感色性画像形成ターゲット層に対し現像抑制 (インターレイヤー効果) を与えることによって、濃度増加を引き起こし彩度を高める。これらのインターレイヤー効果強調層が与える抑制 (濃度増加) を、画像形成層のハイライト領域に特化して作用するように設計することで、高彩度と良好な肌色再現性を実現した。

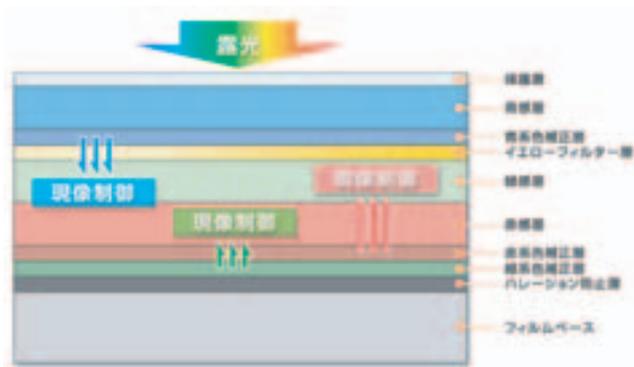


Fig. 7 Multi-Color-Correction Layers technology.

5. おわりに

本報告のPROVIA 400Xは、画期的な新規技術を搭載し、富士フィルムの写真技術の粋を結集した究極の撮影感材である。高感度ながら高彩度・高画質を実現するPROVIA 400Xは、手持ちでの撮影シーンを飛躍的に増やし、写真表現の幅も広げ、今まで以上に撮影の楽しさを体感できる。デジタルカメラ全盛の昨今ではあるが、リバーサルフィルムの持つ立体感や画質など優れた特長と、それを支持するユーザーの方々に喜んでもらい永く使っていただけるに足る性能が実現できたと自負している。新しいリバーサルフィルムの開発を通し、人間の喜びも悲しみも愛も感動もすべてを表現する写真文化の発展に少しでも貢献できれば幸いである。

最後に、本研究を進める上でご指導いただいた方々、ご協力いただいたすべての方々に感謝致します。

参考文献

- 1) Y. Miyamoto et al. U. S. Patent 6, 720, 134.
- 2) N. Matsuda; M. Kuramitsu; S. Kuwashima; S. Bando. IS&T's 13th International Symposium on Photofinishing Technologies, Final Program and Proceedings. 5 (2004).
- 3) 倉光ほか. 富士フィルム研究報告. No.49 (2004).

(本報告中にある“PROVIA”, “Fujichrome”, “ASTIA”, “FUJIFILM”は富士フィルム(株)の商標です。)

高性能, 高堅牢, 昇華転写 (D2T2) 方式用色素の開発

御子柴 尚*

Development of High Performance and High Light-fast Dyes for D2T2 System

Hisashi MIKOSHIBA*

Abstract

We have developed a three primary color dye set for D2T2 (Dye Diffusion Thermal Transfer) systems, featuring good transfer nature, high color purity as well as light fastness, etc.

As the yellow dye, we chose an aminopyrazole azo dye (APA-dye), which has excellent transfer nature, high light-fastness and color purity. It was found that introduction of an electron-withdrawing group into an APA-dye can improve light fastness and also optimize the absorption maximum wavelength.

As the magenta dye, pyrazolotriazole azomethine dye (PT-dye) was chosen, which is used in photographic color printing papers. We have found that, with the higher oxidation potential of a PT-dye, the higher is its light fastness, and further that its bulkiness positively correlates with light-fastness. Practically useful light-fast PT-dyes were developed by the application of the know-how on the magenta dyes for photographic color paper with respect to the light stabilization mechanism with consideration of the difference in the two systems.

As the cyan dye, phenol indoaniline dyes (PI-dyes) were chosen, which are also used in photographic color printing papers. By optimizing the substituent group of the acyl group in the coupler part of the phenol indoaniline dye, we have developed a cyan dye with excellent light-fastness.

1. 初めに

昇華転写方式 (D2T2 方式: Dye Diffusion Thermal Transfer system の略: 以後, D2T2 方式と表記する) は, 今日非常に普及した, 簡便, 高精彩のフルカラー画像形成法であり, 家庭用カラープリンター, 店頭即時用プリンター, ID カード作製機, アミューズメント用プリンターなどに採用されている¹⁾。当社は, D2T2 プリンターの黎明期から本方式に使用される画像形成用色素の開発, 実用化を行なってきた²⁾。現在は, 色素自体の外販を目的として色素の開発を継続している。

当社の D2T2 用色素は, 銀塩写真の技術を活かし, D2T2 方式用に発展させたもので, 数々の特長を有している。本報告では, 当社色素の科学技術的な背景, 特長, 開発時に見出した知見について解説する。

2. D2T2 方式

2.1 D2T2 方式の画像形成原理

D2T2 方式の熱転写の原理を示す¹⁾ (Fig. 1)。色素とバインダーとから成る色素供与層を, 薄手のシートに塗設したインクシートと, 転写してくる色素を受容するポリマーから成る受像層をシート上に塗設した受像紙を重ね合わせ, インクシートの背面からサーマルヘッドを当てて熱を印加する。サーマルヘッドの発熱により, 色素供与層, 色素受像層ともに高温になり, 色素の拡散係数が急激に増加し, 色素の濃度勾配をドライビングフォースとして, 色素が分子状態で色素供与層から色素受像層へ熱拡散転写する。

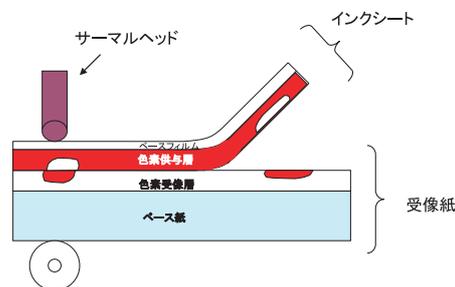


Fig. 1 Image formation in D2T2 System.

本誌投稿論文 (受理 2007 年 1 月 18 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

2.2 D2T2用色素に求められる機能と物性

上記の記録メカニズムから、優れたD2T2用色素として要求される性能項目を以下に挙げる。かっこの中は、関連する色素の物性である。

- ① 画像濃度が高いこと（熱転写性）
- ② 画像形成時間が短いこと（熱転写性）
- ③ 画像がボケないこと（定着性）
- ④ 画像の保存性に優れること（光，熱堅牢性）
- ⑤ 高彩度（分光吸収特性）
- ⑥ インク化適性（溶解性）

これらの要求項目を、高いレベルで満足する3原色の色素の開発が必要とされている。必要とされる物性をすべて満足させることは簡単ではない。例えば、熱転写性を向上させる目的で色素の分子量を低下させた場合、画像の定着性は低下する傾向にある。本報告では、紙面の制限があり、すべての項目に関して報告することができない。今回は特に、上記の中でも達成が困難であり、中心的な議題となっている色素の光堅牢性に焦点を当てて報告する。

3. 当社D2T2用色素の開発

当社の開発した3原色（イエロー，マゼンタ，シアン）の色素に関して、順に解説を行なう。3原色の色素の外観，構造（一般式），酢酸エチル中の希薄溶液での吸収特性を示す²⁾ (Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4)。



Fig. 2 Appearance of the Fuji dye sets for D2T2 system.

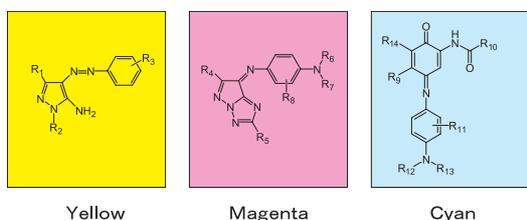


Fig. 3 Chemical formulas of the Fuji dyes for D2T2 system.

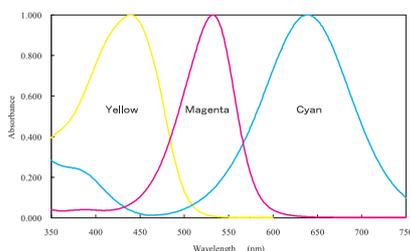


Fig. 4 Absorption spectra of the Fuji dyes for D2T2 system (ethyl acetate solution).

3.1 イエロー色素の開発

D2T2用の色素のイエロー色素として、アゾ系，メロシアン系，キノフタロン系，ジシアノスチリル系が上市されている¹⁾。イエロー色素は共役系が短いため、一般的な傾向として、マゼンタおよびシアン色素と比較してモル吸光係数が低く、十分な転写濃度を得ることがむずかしい。そのため、高い転写濃度を得るためには、熱転写性が高いことが重要である。

われわれは、アゾ系色素に属するアミノピラゾールアゾ (aminopyrazole azo) 色素（以後，APA-色素と略す）を選択した (Fig. 5)³⁾。イエロー領域に吸収を有するアゾ色素は種々の構造の色素が知られているが、それらの中でも、APA-色素は長波側の吸収帯のすそ引きがシャープで優れており、また、熱転写性も優れている。開発の課題は、吸収極大の長波長化と光堅牢性の両立であった。

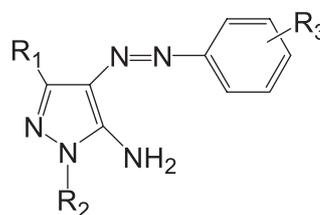


Fig. 5 Chemical formula of the Fuji yellow dye for D2T2 system.

3.1.1 APA-色素のp-位の置換基と吸収極大波長の関係

まず、APA-色素の構造と吸収特性の関係を検討した。APA-色素のジアゾ成分の置換基（G）と酢酸エチル希薄溶液中での吸収極大波長の関係を示す (Fig. 6)。横軸は、置換基の電子的性質の尺度としてHammettの置換基定数 σ_p 値を用いた。APA-色素のジアゾ成分上の置換基が電子吸引性であるほど、吸収極大波長が長波長化する。最も電子吸引性が大きなニトロ基（-NO₂）を選択すれば、APA-色素はイエロー色素として最適な波長まで長波長化することがわかった。

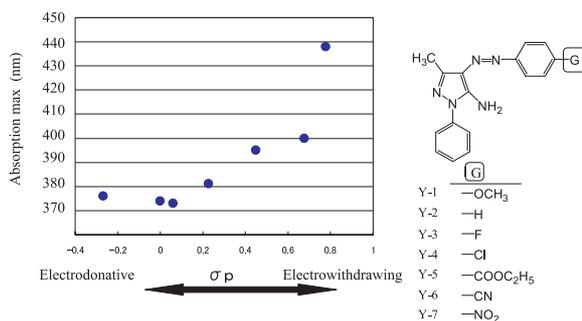


Fig. 6 Absorption maxima of APA-dyes in ethyl acetate.

3.1.2 p-位の置換基と光堅牢性の関係

APA-色素のジアゾ成分上の置換基と転写画像の光堅

牢性の関係を検討した (Fig. 7)。必ずしも相関は良くないが、ジアゾ成分上の置換基の電子吸引力が大きいほど、光堅牢性が高くなる傾向があることがわかった。光褪色反応が、酸化的反応であるためと考えている。

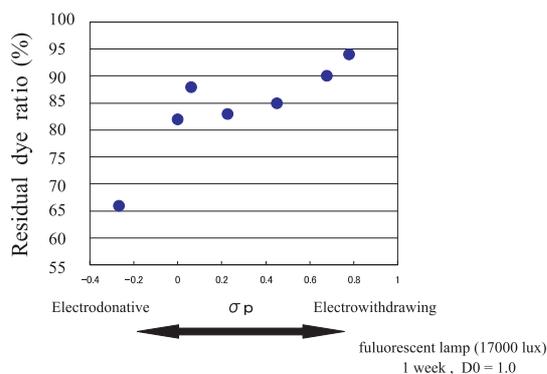


Fig. 7 Light-fastness of APA-dyes.

3.1.3 APA-色素の実用化

以上の検討から、ジアゾ成分の置換基としてp-ニトロ基を選択すれば、幸運なことに色素の吸収極大の最適化と高い光堅牢性を両立できることがわかった。さらに、溶解性、転写性も加味して、ほかの置換基の最適化を行ない実用色素を選定した。D2T2方式では、複数の色素の混合によるインクシート中からの色素の析出防止や、複数の色素の混合比の選択による色味の微調整が行なわれる。そのため、複数のAPA-色素を開発、実用化している。

3.2 マゼンタ色素の開発

D2T2用マゼンタ色素として、ヘテロアゾアニリン系色素、アントラキノン系色素が知られている¹⁾。われわれは、銀塩写真で培った技術を活かし開発を行なうことにした。D2T2用マゼンタ色素として、当社カラー印画紙で実用化されている吸収波形がシャープなピラゾロトリアゾールアゾメチン (pyrazolotriazole azomethine) 色素 (以後、PT-色素と略す) を選択した^{4), 6)}。PT-色素の構造を示す (Fig. 8)。

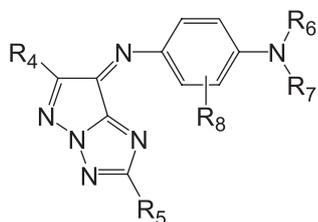


Fig. 8 Chemical formula of the Fuji magenta dye for D2T2 system.

カラー印画紙では、感光材料に含有されているカプラーと、処理液に含有されているカラー現像主薬がカラー現像工程で発色反応を起こし、その結果、PT-色

素を形成する (Fig. 9)。そのため、銀塩写真では、カプラー部、主薬部とも発色反応における反応性を付与するために大きな制約があり、PT-色素の構造は限定されている。一方、これに対して、D2T2方式では、予め、カプラーと現像主薬を反応させて製造したPT-色素自体を利用する。従って、銀塩写真の場合とは異なり、D2T2方式でのPT-色素は、分子設計の自由度が広がる。この自由度を原資に、性能向上を図ることにした。

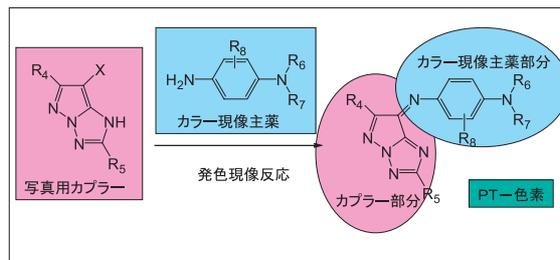


Fig. 9 Formation of a PT-dye via chromogenic development in photographic color printing paper.

3.2.1 光堅牢性の向上

銀塩感光材料で用いられている単純な構造のPT-色素について、D2T2方式での評価を行なったところ、優れた転写性を示した。しかし、光堅牢性は予想外に低いものであった。そのため、PT-色素の実用化には、光堅牢性の改良が最大の課題となった。

(1) PT-色素の酸化電位と光堅牢性の関係

まず、PT-色素の酸化電位と光堅牢性の関係について検討した。構造の点で多様な置換基を有する多数のPT-色素を合成し (Table 1)、その光堅牢性を評価した。そして、PT-色素の酸化電位とD2T2受像紙上での光堅牢

Table 1 Structure of the PT-dyes Investigated in the Study.

Dye No.	R4	R5	R6	R7	R8 ^{*)}
M-1	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₃
M-2	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-OCH ₃
M-3	-CH ₃		-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H
M-4	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOOCH ₃	-H
M-5	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-H
M-6	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	-H
M-7	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-H
M-8	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	-H
M-9			-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	-H
M-10	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H	-F
M-11	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CN	-NHCOOCH ₃
M-12			-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CN
M-13			-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CN	-H

*) : アゾメチン基のo-位に置換している。

性の関係をまとめた (Fig. 10)。その結果、酸化電位が貴である色素ほど光堅牢性が高いことがわかった⁵⁾。このことは、受像紙中のPT-色素の光褪色反応が酸化的な反応であることを示唆しており、カラー印画紙中で生成するPT-色素が酸化的な褪色であることを示唆する報告と合致している⁶⁾。色素の酸化電位を向上させるためには、現像主薬部分に電子吸引性基を導入することが有効であった^{5b)}。しかし、電子吸引性基の導入は、吸収極大波長の短波長化を招いた。そのため、短波長化を打ち消すためにカプラー部分 (R₄) にフェニル基を導入することによって、所望の吸収極大波長へ調整することができた⁸⁾。

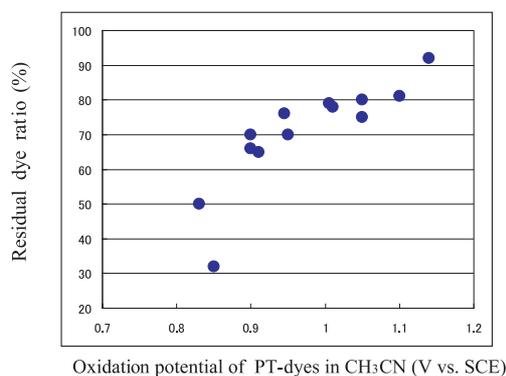


Fig. 10 Relationship between the light-fastness and oxidation potential of PT-dyes (on the image-receiving sheet, exposed to a fluorescent lamp (17000 lux) for 1 week at D₀ = 1.0).

(2) PT-色素の立体障害性と光堅牢性の関係

D2T2方式における、PT-色素の置換基の立体障害の程度と光堅牢性について検討した。その結果、相関が認められ、ほぼ同電位の色素間では、カプラー部置換基 (特にR₄) の立体障害の程度が大きいほど、光堅牢性が高いことがわかった⁴⁾, ^{5a)}。

また、この検討の際、置換基がフェニル基である場合に、結合位のo-位に置換基を導入すると、吸収がシャープ化する現象を得た⁷⁾。われわれは、この知見を利用し、実用PT-色素のカプラー部の置換基として、嵩高く光堅牢性に優れ、吸収波形がシャープなo-塩化フェニル基を選択した⁸⁾。

3.2.2 PT-色素への光褪色防止剤連結の効果

カラー印画紙では、PT-色素専用の有効な光褪色防止剤が開発され、実用化されている (Fig. 11)⁶⁾, ¹⁰⁾。われわれは、この知見をD2T2方式に応用することを目的に、受像層への光褪色防止剤の添加実験を行なった⁹⁾。しかし、褪色防止効果は低いものであった。これは、カラー印画紙では、光褪色防止剤とPT-色素とが高濃度で高沸点有機溶剤に溶けた油滴中に存在するのに対して、D2T2方式の受像層中では、色素と相互作用するに十分な量の褪色防止剤を添加できないためであると考えた。われわれは、簡単な構造の褪色防止基 (メトキシフェノキシ基) をPT-色素の分子内に共有結合で連結することを検討した (Fig. 12)。その結果、効率の良い

褪色防止効果が発現することを確認した⁹⁾。その後、詳細な検討から、褪色防止基の褪色防止効率は、①色素の酸化電位と褪色防止基の酸化電位の差が大きいほど高くなること、②色素部-褪色防止基間距離が短いほど褪色防止効率が高くなることを明らかにした。さらに、分光学的解析から、作用機序について考察を行なった⁹⁾。すでに、PT-色素の光褪色は色素励起2量体からの反応であることが提唱されている¹⁰⁾。D2T2方式においても、光褪色防止基連結PT-色素の場合も同様に、褪色防止基が励起2量体を消光することによって光褪色防止効果が発現していると考えている。

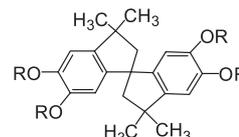


Fig. 11 Chemical formula of the light stabilizer for PT-dyes used in photographic color printing paper.

Dye No.	Ra	R5	Oxidative potential of LS-group in CH ₃ CN *	Residual dye rate ** (%)
M-14	-H	-CH ₃	—	30
M-15	-H		> 1.8	32
M-16	-H		1.75	32
M-17	-H		1.25	85
M-18	-H		1.15	86
M-19		-CH ₃	1.25	86
M-20			1.25	87

L =

*: V vs. SCE
 **: fulluorescent lamp (17000 lux) 1 week, D₀ = 1.0

Fig. 12 Effect of light stabilizing groups introduced in the dye molecule.

3.2.3 PT-色素の分子設計と実用化

これまでに述べたPT-色素の光堅牢性に関する知見を活かし、実用化PT-色素を開発した。実用化PT-色素の分子設計の考え方をまとめた (Fig. 13)。PT-色素の場合も、褪色防止基を導入したタイプと褪色防止基を持たないタイプを含め、複数の色素を実用化している。

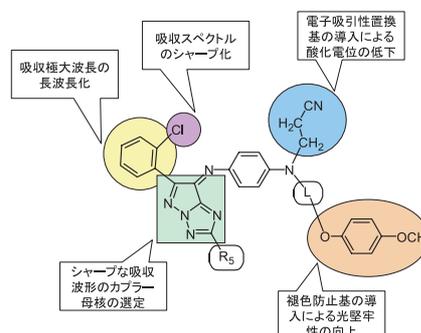


Fig. 13 Molecular design of PT-dye.

3.3 シアン色素の開発

シアン色素としては、主に、アントラキノ系色素、フェノールインドアニリン系色素、ナフトールインドアニリン色素が用いられている¹⁾。われわれは、カラー印画紙で実用化されている、画像形成用シアン色素であるフェノールインドアニリン (phenol indoaniline) 色素 (以後、PI-色素と略す) をD2T2方式に展開する方針で開発に着手した¹¹⁾。PI-色素の構造を示す (Fig. 14)。カラー印画紙のPI-色素とは異なり、大きな構造修飾が可能である点は、PT-色素の場合と同じである。

3.3.1 PI-色素

PI-色素は、写真用カプラーの合成中間体を用いて短工程かつ安価に製造が可能であり、当社はバラエティー豊かな中間体を社内に保有しているといったメリットがある (Fig. 14)。PI-色素の技術課題は、①高い光堅牢性の確保、②多数の置換基 (R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃) の選択による溶解性、転写性の両立と、色相の微調整である。PI-色素の構造修飾を幅広く行ない、光堅牢性、吸収波形、溶解性など、特長のある多数の色素を開発した。

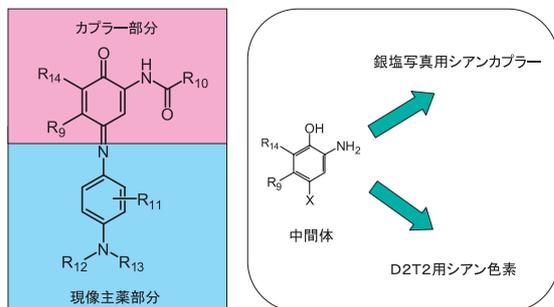


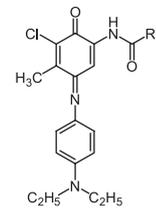
Fig. 14 Relationship among the Fuji cyan dye for D2T2 system, the cyan coupler and the dye resulting from chromogenic development thereof for photographic color printing paper.

3.3.2 カプラー部の置換基の検討

写真用シアンカプラーの研究において、カプラー部6位の置換基 (R₁₄) は、塩素原子であるものが、水素原子であるものと比較して光堅牢性が優れることが知られている。同様の検討をD2T2方式で行なったところ、D2T2方式でも同様の結果が得られたことから、PI-色素開発はカプラー部6位塩素原子置換型色素に絞り込んで開発研究を行なった。

カプラー部のアシル基は、PI-色素の吸収波形に大きく影響する。アシル基がアルキルカルボニル基であるPI-色素は、吸収極大波長が短波長であり、印刷色調の色再現に向く。また、アリールおよびヘテロ環カルボニル基のものは、吸収極大波長が長波長であり、写真の色調の色再現に適した吸収波長である (Fig. 15)。

カプラー部のアシル基の構造とPI-色素の光堅牢性について検討したところ、フリル基、ピリジル基のようなヘテロ環基が、光堅牢性に優れていることを見出した (Fig. 15)。



Dye No.	Rb	Absorption max* (nm)	Residual dye ratio**
C-1		636	91
C-2		638	91
C-3	-CH ₃	625	88

*) in AcOEt

**): fluorescent lamp (17000 lux)
1 week, D0 = 1.0

Fig. 15 Light-fastness of IP-dyes.

3.3.3 PI-色素の実用化

以上の技術的知見から、ユーザーの要望に応えるために分子設計を行ない、複数の色素を開発、実用化している。

4. まとめ

本報告では、フルカラープリンターとして普及が著しい、D2T2方式用の3原色色素に盛り込んだ技術、開発途上に見出した技術的知見について解説した。写真分野で培った分子設計技術、有機合成技術を活かし、新規なD2T2用色素を開発した。特に、カラー印画紙の色素技術は、D2T2方式との技術の類似性より、多くの知見を活かすことができた。一方、D2T2方式は、銀塩写真と異なり、化学変化させずに色素自体を転写させて使用するため、発色工程が必須のカラー印画紙のカプラー開発と比較し、色素分子設計の自由度が大きく、その自由度を原資として色素の性能向上を達成することができた。

社外ユーザーの要望に対応するため、化成品事業部と共同開発を行ない、特長ある多数の色素を開発し外販活動を行なっている。

富士フイルムは、写真技術で培った色素技術を他分野に展開し、ユーザーに満足していただける製品を提供し、社会に貢献し続けることができると確信している。

参考文献

- 1) a) 石津和紀. 日本写真学会誌. 68 (5), 357 (2005).
b) 家重宗典, 坂本健司, 林雅史. 日本写真学会誌. 68 (5), 363 (2005).
- 2) フジックスビデオグラフィック VP-8000, 8100 シリーズのインクシート (1992年発売) に採用した。御子柴尚, 田中貢, 白井英夫, 久保寺征一. 第9回色彩光学コウファレンス要旨集. 9-3 (1992年10月29, 30日, 日本青年館・中ホール)。

-
- 3) 田中貢, 久保寺征一. 富士写真フイルム(株). 感熱転写材料. 特公平7-94182号. 1988-3-4.
- 4) 佐藤幸藏, 中峯猛, 久保寺征一. 富士写真フイルム(株). 感熱転写材料. 特公平7-94180号. 1987-9-3.
- 5) a) 御子柴尚, 田中貢, 久保寺征一. 1997年度日本写真学会年次大会要旨集. C-31 (1997年5月27, 28日, アルカディア市ヶ谷).
b) 田中貢, 久保寺征一, 御子柴尚. 富士写真フイルム(株). 感熱転写材料. 特許第2542921号. 1989-2-8.
- 6) a) 佐藤忠久. 日本写真学会誌. **52** (2), 162 (1989).
b) 佐藤忠久, 川岸俊夫, 古館信生. 有機合成協会誌. **49** (6), 541 (1991).
- 7) 御子柴尚, 田中貢, 久保寺征一. 富士写真フイルム(株). 感熱転写色素供与材料. 特許第2747848号. 1990-8-3.
- 8) 御子柴尚, 臼井英夫. 富士写真フイルム(株). 感熱転写色素供与材料. 特開平5-286268号. 1992-4-8.
- 9) a) 御子柴尚, 田中貢, 久保寺征一. 2000年度日本写真学会年次大会要旨集. C25 (2000年5月22, 23日, 機械振興会館).
b) 御子柴尚, 田中貢, 久保寺征一. 日本写真学会誌. **63** (6), 322 (2000).
- 10) a) N. Furutani; T. Sato; K. Furuya; H. Naruse. Proceeding of the International IS&T East-West Symposium III. C-1 (1992).
b) K. Furuya et. al.. J.Chem. Soc. Perkin trans.. **2**, 531 (1994).
- 11) 御子柴尚, 田中貢, 久保寺征一. 富士写真フイルム(株). 感熱転写色素供与材料. 特公平7-94185号. 1988-10-5.

(本報告中にある“フジックス”は富士フイルム(株)の商標です。)

大量の DSC 撮影画像からの自動選択を可能とする 画像評価技術 “iAgent” の開発

野中 俊一郎*, 松井 優子*, 内田 充洋*, 羽田 典久*

“iAgent”, an Image Recommendation/Rating Technique Enabling Automatic Selection among a Large Number of DSC Image

Shunichiro NONAKA*, Yuko MATSUI*, Mitsuhiro UCHIDA*, and Norihisa HANEDA*

Abstract

Most of captured DSC image data are not outputted with only few being printed in the form of hardcopy. One reason is the time and labor required for selecting frames to be printed. Thus, to promote the use of digital images, we have developed a new image rating technique called “iAgent”. First, DSC users were classified. Among various classes, a class for young family having the youngest child before school age and being the most active DSC user class was chosen in the present study. Their behavior of selecting frames to be printed was analyzed by direct observation and interviews. Basic four steps were extracted and logically implemented into “iAgent”. More than 60% of users are satisfied with the selection result of “iAgent”.

1. はじめに

近年、デジタルカメラ（以下、DSC）の普及に伴い、一般ユーザが撮影する画像のショット数が増大している。一方、撮影された画像の内訳を見ると、従来よりもメモ的な撮影や同一シーンでの念のための撮影などが増えており、総撮影ショット数におけるユーザがプリントなどの利活用を望むショット数が占める比率は大きく低下している。また、DSCを使用した場合、DSC付属の液晶画面もしくはPCの画面などで画像の内容を確認できるため、相対的にプリントの必要性が低下している。

われわれは、このような状況に鑑み、デジタル画像の利活用を促進するための技術として“iAgent”を開発した。iAgentは、デジタル画像の「イベント」「類似性」「人物の顔の情報」「明るさ」「ボケ・ブレ」「色」の観点から、ユーザにとってのデジタル画像の価値を自動評価する技術である。iAgentは、氾濫するデジタル画像の中からユーザが利活用に適した画像を自動的に選択できる画期的技術であり、デジタル時代の画像の利活用における必須技術として位置づけられる。

本報告では、iAgentの開発の背景、開発の手順、技術の詳細と効果、今後の課題について解説する。

2. iAgent開発の背景

近年、DSCの普及に伴い、カメラ1台あたりの撮影ショット数は銀塩カメラ時代と比較して約3倍に増大している。しかし、一方で撮影した画像をただ保存しておくのみで積極的に利活用しないいわゆる「死蔵」されるショット数も増大しており、DSC時代にふさわしい画像の利活用が十分なされているとはいいがたい状況である。

この「死蔵」の大きな原因となっているのが、利活用に好適な画像を選択する手間である。膨大な画像から目的に合致した画像を平易に選び出す手段が事実上存在しないため、画像の利活用が阻害されているのである。DSC撮影画像の利活用に関するユーザ行動の例として、DSC撮影画像のプリント行動に関するユーザ調査結果をFig. 1に示す。Fig. 1からわかるように、プリント意向があるユーザは全体の約7割を占めるが、そのうち約半数が「プリントすべき画像を選択する手間」の障壁のためにプリントを行なわないでいる。

この状況を打破するために、ユーザに立ち代った画像の自動選択という機能提供が必要である、との仮説を立て、われわれはiAgentの開発に着手した。

本誌投稿論文（受理2006年12月4日）

*富士フイルム（株）R&D統括本部
ソフトウェア開発センターインキュベーション部
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-13-45

*Business Incubation Division
Software Development Division
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

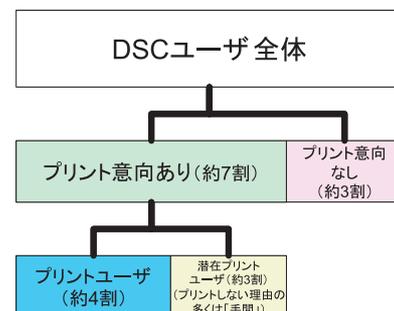


Fig. 1 Classification of DSC users.

3. iAgent 開発の進め方

われわれは、画像の自動評価技術 iAgent の開発を決意したが、撮影者に立ち代って自動で画像に評価点を付けることは不可能な課題であると考えられていた。ユーザによって画像選択の基準は当然異なり、また、利用目的やほかの画像との相互関係によっても選択結果は異なるはずである。

そこで、iAgent を開発するにあたり、一般ユーザがプリント画像を選択するプロセスを観察し、その選択ロジックを自動化するという手順を取るとともに、対象とするターゲット層を絞り込んだ技術検討を行ない、めどがついた後に対象を広げていくという手法を取ることにした。今回の開発では、DSC の利用度が最も大きいヤングファミリー層（末子が未就学）をターゲットにした。

まず、ユーザがプリント画像を選択するプロセスについて行動観察と聞き取り調査を行なった。その結果、プリント画像選択のプロセスには共通の手順があることがわかった。その手順は、以下の通りである。

- 1) 画像を何らかの基準でグループ分けする
- 2) グループの中から重要なグループを選択する
- 3) 重要なグループに含まれる画像の中から失敗写真や不要な画像を候補からはずす
- 4) 候補に残った写真の中から好適な写真を選ぶ

また、上記手順の 1) のグループ分けは、まれに、「被写体」が基準として用いられる場合を除いて、ほとんどの場合、「イベント」を基準に階層的に分類されることがわかった。

次に、さらに詳細なプリント画像選択の基準について聞き取り調査を行なった。その結果、不適な画像を取り除いたり、好適な画像を選択したりする基準は、「重要な画像でない（メモ的な撮影である）」「特定の人物が写っている」「被写体の表情がよい」「被写体の人数」「顔の向き」「明るさ」「ボケ・ブレ」であることがわかった。

そこで、iAgent の開発においては、上記プロセスを自動的に再現することを目指し、DSC 撮影画像のグループ分けとグループの重要度の算出、およびグループ内の画像の適否の自動評価を行なうロジックの開発を目標とした。

約 100 名の対象ユーザから、約 3 万枚の DSC 撮影画像と撮影画像に対する評価（実際にプリントしたか、など）をヒアリングした結果を DB 化し、この DB の「正解評価結果」に最も近似した評価値を出力するよう機械学習などを用いて自動評価ロジックを構築する、というプロセスで開発を行なった。

4. iAgent の構成

4.1 全体構成

Fig. 2 に iAgent の構成を示す。

iAgent はソフトウェアライブラリとして用意され、PC 上での画像ビューワやプリント受付機上のアプリケーションなどから呼び出されて、複数の画像の入力に対し、それぞれの画像の評価値を出力する、という機能を持つ。

3 章で目標とした手順に則して、画像のグループ分けのために、「(撮影時刻による) イベント分類」と「類似画像分類」のモジュールを用意し、グループ内の画像の

適否を評価するために、「イベント重要度評価」「顔評価」「明るさ評価」「ボケ・ブレ評価」「色評価」のモジュールを用意した。さらに、「イベント重要度評価」「顔評価」などの個々の観点からの評価値をユーザの好みなども踏まえて総合的に評価するための「総合評価」モジュールと、全体の処理の制御、および画像ファイルの読み込み・処理結果の入出力を行なう「iAgent 制御」モジュールを設ける。

以下、個々のモジュールの詳細について説明する。

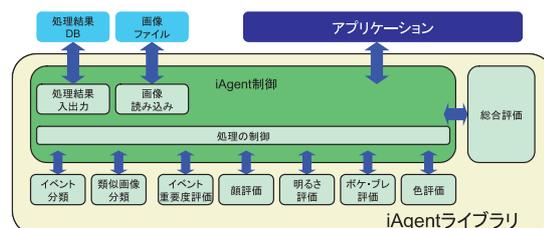


Fig. 2 Structure of "iAgent".

4.2 イベント分類・重要度評価

3 章でも触れたように、プリント画像選択のプロセスの最初に、「画像を何らかの基準でグループ分けする」という行動があることがわかっている。この「グループ分け」は、ほとんどの場合、「イベント」を基準に行なわれている。ユーザ撮影の DSC 画像を解析したところ、撮影画像は「イベント」という概念で確かに分類でき、撮影時刻をもとに分類できそうであることがわかった。そこで、われわれは DSC 画像に記録されている複数の画像の撮影時刻をもとに「イベント」の範囲を推定し、画像を階層構造のイベントに自動分類する技術を開発した。

われわれは、「同一イベント内の“撮影”という事象は、ポワソン分布に従い発生する」との仮説を立て、撮影間隔がポワソン分布の予想する範囲を超えた場合にイベントの分割を行なう、という考え方でイベント分類を行なうソフトウェアを開発した。また、分類されたそれぞれのイベントについて、階層の深さ・画像数・類似画像数・時間・人物数をもとにイベント重要度を算出した。

その結果、Fig. 3 に示すように、撮影者の意図に合ったイベント分類が実現できていることがわかった、また、算出したイベント重要度は、実プリント数との相関係数が 0.83 となり、有用であることが確認できた。



Fig. 3 Example of event categorization.

4.3 類似画像分類

DSCの時代となり、ユーザの撮影行動が大きく変化したことの一つに、「類似画像の撮影がきわめて増加した」ことが挙げられる。DSCユーザ調査の結果、Fig. 4に示すように、DSCユーザ撮影画像には平均38%の類似画像が存在し、25%はほかに類似画像がある重要度が低い画像であることがわかった。

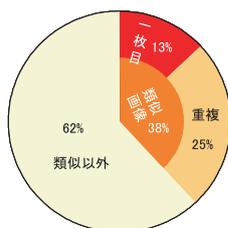


Fig. 4 Occurrence of similar frames in DSC-capturing data.

通常の場合、類似画像のグループからは1枚の画像が選択されれば十分であると考えられることから、DSC撮影画像同士の類似性を自動判定し、イベント分類後の画像をさらに類似画像の観点で分類する技術を開発することにした。

まず、任意の2枚の画像が類似であるか否かを判定するロジックを開発することにし、その開発のための学習データとして、ユーザから集めた約3万枚の画像から約1万組ずつの類似画像ペアと非類似画像ペアを用意した。画像ごとに、位置に応じた色・明るさやそれらのヒストグラムなどを特徴量として求め、これらの特徴量をもとに学習データを使ってAdaBoost¹⁾でチューニングした判別機を構成し、類似画像判定ロジックとした。

その結果、ユーザ撮影画像の類似画像ペアの類似判定成功率が約93%という、今回の目的には十分な精度を達成した。Fig. 5に示す類似画像判定の成功例からも、回転やズーム、画角の違いなど、日常撮影に起こりうるさまざまな揺らぎに対応した実用的な類似判定が実現できていることがわかる。このモジュールは、ほかの用途にも十分応用可能である。



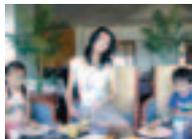
Fig. 5 Example of frame-to-frame similarity.

4.4 顔評価

今回、われわれがターゲットとしたヤングファミリー層は、子供や家族の記録が主要な撮影のテーマであり、「顔」が画像評価の重要な要素であることが容易に想像できる。そこで、本研究では既開発の顔検出モジュール

ル²⁾から得られる顔情報を用い、顔の観点からの画像評価を行なった。

具体的には、ユーザ画像の中から評価が高い画像を解析し、画像中の人物数・顔の位置・顔の大きさ・顔の向きをもとに、良好な画像となりうる組み合わせを定式化した。例えば、Fig. 6のように、顔が中央あるいは黄金分割の位置にある、などの画像の評価が高くなり、複数の顔の向きがバラバラ、などの画像の評価が低くなる。その結果、相関係数0.91とかなり満足のいく結果を得た。

被写体 2人	被写体 3人
 <p>0.49 ※顔の位置が黄金比</p>	 <p>0.50 ※顔の位置が中央+黄金比</p>
 <p>0.41 ※位置が悪く、また外を向いている</p>	 <p>0.45 ※位置が端により過ぎている</p>

※数値は顔評価値

Fig. 6 Evaluation of face-containing frames.

4.5 明るさ評価

プリント画像選択のプロセスのうち、特に、「不適な画像を除去する」際に重要な項目として「明るさ評価」がある。夜景などを含む画像一般において、「明るさ」から画像の評価を行なうことは困難であるため、本研究では4.4の顔検出モジュールにより検出された画像中の最大の顔領域の明るさを評価した。

その結果、Fig. 7に示すように、被写体の明るさを適正に評価し、アンダーや逆光などの不適画像を適切に除去することが可能となった。



Fig. 7 Frame evaluation in terms of brightness.

4.6 ボケ・ブレ評価

4.5節の「明るさ評価」と同様に、特に、不適画像を除去するという観点では「ボケ・ブレ評価」が重要である。富士フィルムでは、ボケ画像を自動修正する技術を開発している³⁾。本研究ではこの技術を応用し、4.4節の顔検出モジュールにより検出された画像中の最大の顔領域のボケ・ブレを評価した。

その結果、Fig. 8に示すように、ボケ画像を適正に評価し、明らかな失敗写真を除去することが可能となった。



Fig. 8 Frame evaluation in terms of the degree of blur.

4.7 色評価

4.4節、4.5節、4.6節にて「不適な画像を除去し、好適な画像を選択する」ためのモジュールを解説したが、これらはいずれも被写体が人物である場合に効果を発揮するものであった。本研究で対象とするヤングファミリー層のDSC撮影画像は、6割程度が人物を被写体とするものであるが、残りの4割程度の撮影画像は、風景などの人物以外を被写体とするものである。これらの画像の評価を目的に、画像の色を用いて画像を評価する「色評価」モジュールを開発した。

画像中の局所的な彩度・輝度の分布とヒストグラムを特徴量とし、AdaBoost¹⁾を用いて色評価を行なうロジックを構築した。現在、定量的に十分な評価は行なえていないが、Fig. 9に示すように、鮮やかな色合いの風景画像などを良好に評価することに成功している。



Fig. 9 Frame evaluation in terms of color or colorfulness.

4.8 総合評価

4.2節～4.7節で開発した各モジュールの結果を用い

て、それぞれの画像の自動評価を行なうのが「総合評価」モジュールである。

4.2節～4.7節の各モジュールで求められたそれぞれの評価値に、最適化された重みをつけて総合評価値を算出する。プリントに利用する画像など、利用に好適な画像を選択する際には、総合評価値が最高となる画像1枚を選択した後、当該画像が含まれる同一イベントおよび同一類似画像グループの画像の評価値を調整し、その後、総合評価値が残りの画像中で最高となる画像1枚を選択する、という処理を繰り返すことで利用に好適な複数枚の画像を選択する。

4.9 iAgent制御

iAgentは、画像をハンドリングするアプリケーションから呼び出されるライブラリの形態をとる。アプリケーションと4.2節～4.8節の個々のモジュールの間を取り持つのが「iAgent制御」モジュールである。

「iAgent制御」には「画像読み書き」「処理結果入出力」の機能も含まれる。「画像読み書き」では、処理の高速化を図るため、評価対象となるJPEG画像を、4.3節～4.7節の各モジュールで必要とする解像度(VGA)に縮小処理を行ないながら高速にデコードするロジックを開発した。これにより、3M画素のJPEG画像を0.1秒/枚(Pentium4, 2.4GHz時)で読み込むことを可能としている。

5. iAgentの効果と課題

われわれは、4章で示したようにiAgentを構築し、その効果を確認するためにiAgentの自動選択に関するユーザ満足度調査を行なった。ただし、このユーザ満足度調査時点においては、4.7節の色評価モジュールは組み込んでいない。調査の概要は以下の通りである。

- 1) DSCユーザに直近撮影の300枚の画像を提供いただき、事前にその300枚中、気に入っている上位100枚を選んでいただく
- 2) 提供いただいた300枚をiAgentに入力し、iAgentによる評価値上位100枚までと、ユーザがあらかじめ選んだ100枚との正解率を求める
- 3) ユーザにiAgentによる自動選択100枚の結果を見せ、5段階評価で結果に対する満足度を回答いただく(有効回答19名)

その結果、正解率はユーザごとにかなりばらつきがあり、25%～75%となったが、想定した典型的なヤングファミリーユーザでは正解率も60%を超え、非常に効果的であることがわかった。一方、正解率が30%を割るユーザも存在したが、これらのユーザは主要被写体がペットや趣味の収集物であり、想定した典型的ユーザではなかったためと考えられる。平均正解率は45%と比較的低かったが、選択結果の満足度については、Table 1に示すように6割以上のユーザが「まあ満足」と

Table 1 Result of User Satisfaction with “iAgent” Frame Selection.

評価	人数	構成比(%)
1(非常に満足)	0	0
2(まあ満足)	12	63
3(どちらでもない)	3	16
4(あまり満足でない)	4	21
5(非常に不満足)	0	0
合計	19	100

回答し、本技術の有用性が高いことを確認できた。また、正解率が60%を超えているユーザはすべて「まあ満足」と回答していることから、正解率60%が今後超えるべき基準の一つと考えられる。

次に、ユーザから iAgent の選択結果に対する不満点をヒアリングした結果を Table 2 に示す。Table 2 の (1) については、現行の「ボケ・ブレ評価」モジュールは顔が検出された画像のみを対象としていることが原因と考えられ、顔がない画像にも対象を拡大することで解決可能である。(2) については、いずれの例も類似画像分類自体は成功していたことから、総合評価モジュールでの同一類似画像グループ内の評価値修正方法を改良することで対応可能である。(3) については、ユーザ満足度調査後に4.7節の色評価モジュールを追加しており、これによる改善が期待できる。

Table 2 Main Causes for User Dissatisfaction with “iAgent” Frame Selection.

項番	不満な項目(複数名から回答があったもの)	人数
(1)	ボケた画像が選択される	9
(2)	類似画像から複数枚選択される	4
(3)	人物画像以外がほとんど選択されない	3

6. iAgent の適用先

iAgent は、一般ユーザ（現状ではヤングファミリー層向けに最適化されている）が撮影した大量画像の評価・整理・選択に効果を発揮する。そのため、PC や AV 家電向けの画像閲覧/整理/加工/アルバム作成アプリケーションや、店頭プリント端末向けのプリント画像選択支援機能などへの応用が期待でき、実際に製品化への検討が開始されている。また、良好な画像を選択するという用途のみならず、ボケ・ブレや露光不足などの不適画像に対して警告または自動削除を行なう用途などにも応用することができる。現状では PC (Pentium4, 2.4GHz 時) において、画像入力時に 0.5 秒/枚程度の処理時間がかかるが、演算量の削減や搭載モジュールの吟味などによって高速化を達成できれば、DSC などの機器への適用も視野に入ってくる。

今後、PC 向けの画像アプリへの搭載、店頭プリント端末アプリへの搭載から適用の検討を行ない、徐々に対象を拡大する予定である。

また、パラメータをチューニングすることで、一般ユーザ向けだけでなく、プロ用や業務用など、さらに幅広い用途に応用可能である。

7. まとめ

大量のデジタル画像の利活用を図る目的で、当初、実現は不可能と思われていたデジタル画像の価値の自動評価技術 “iAgent” を開発することに成功した。初期ターゲットをヤングファミリー層に設定し、6割以上の対象ユーザに受容される自動選択結果を得ることができた。この技術をうまく応用して商品化を実現すれば、デジタル画像の利活用を促進し、フォトライフを変えるポテンシャルを持っている。

今後の課題としては、特に不満の大きい「ボケ・ブレ」モジュールの改良のほか、ニーズの大きい「表情評価」「被写体人物評価」のモジュール追加開発、および処理速度の高速化、が挙げられる。また、上記技術課題の検討とともに、PC 向け画像アプリなどへの商品化検討や、ほかの用途へ向けたチューニング方法の確立を進めていく予定である。

参考文献

- 1) R. E. Schapire; Y. Singer. Improved Boosting Algorithms using confidence-rated predictions. Proceedings of the Eleventh Annual Conference on Computational Learning Theory. 80-91 (1998).
- 2) H. Nakamura. Digital Image Processing for the Frontier350 Digital Minilab. IS&T PICS 1999. 96-99 (1999).
- 3) 竹本文人, 依田章. 高品質を支える画像処理技術 “Image Intelligence”. 富士フィルム研究報告. No.49, 49-54 (2004).

柱状結晶を有する蒸着型イメージングプレート (FOCUSED PHOSPHOR PLATE-200) の開発

岩渕 康夫*, 田崎 誠二*, 安田 裕昭*,
高須 厚徳**, 磯田 勇治**, 柏谷 誠***, 細井 雄一*

Development of Vapor Deposition Type Imaging Plate (FOCUSED PHOSPHOR PLATE-200) with Columnar Crystal Structure

Yasuo IWABUCHI*, Seiji TAZAKI*, Hiroaki YASUDA*,
Atsunori TAKASU**, Yuji ISODA**, Makoto KASHIWAYA***, and Yuuichi HOSOI*

Abstract

In radiographic diagnosis, X-ray dose reduction is a consistent target to be challenged. With this aim, we have developed a new Imaging Plate (FOCUSED PHOSPHOR PLATE-200) having a columnar-structured phosphor layer.

The columnar structure, which plays the role of light guide, makes it possible to improve X-ray absorption by increasing the thickness of the phosphor layer without accompanying sharpness degradation. The FPP-based system (FUJIFILM DR PRELIO U) proved to have a DQE value twice as high as that of the existing system (FCR VELOCITY).

1. はじめに

当社は、世界に先駆けて¹⁾ CR システムの市場導入を行なって以来、リーディングカンパニーとして診断性能の向上、被ばく線量の低下など、種々技術開発を行ってきた^{2),3)}。そして、昨年の北米放射線学会 (RSNA2005) にて、新規蒸着型イメージングプレート (FOCUSED PHOSPHOR PLATE-200) を搭載した高画質デジタルラジオグラフィシステム (国内/海外製品名: FUJIFILM DR PRELIO U / FUJIFILM DR VELOCITY Ufp) (Fig. 1) を発表し、従来の約半分の線量で撮影しても、同等の診断性能が得られると好評を得ている。

本報告では、蒸着技術を使ったイメージングプレートの技術と特徴について紹介する。併せて、本技術を搭載した高画質デジタルラジオグラフィシステム FUJIFILM DR PRELIO U の特徴および性能について報告する。



Fig. 1 External view of FUJIFILM DR PRELIO U.

本誌投稿論文 (受理 2006 年 11 月 24 日)

* 富士フイルム (株) R&D 統括本部
メディカルシステム開発センター
〒 258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台 798

* Medical Systems Development Center
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8538, Japan

** 富士フイルム (株) R&D 統括本部
産業機器システム開発センター
〒 258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台 798

** Industrial Equipment Systems Development Center
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8538, Japan

*** 富士フイルム (株) R&D 統括本部
生産技術センター
〒 250-0001 神奈川県小田原市扇町 2-12-1

*** Production Engineering & Development Center
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Ohgi-cho, Odawara, Kanagawa 250-0001, Japan

2. FOCUSED PHOSPHOR PLATE-200の開発

2.1 高画質化の原理

X線検出器の高画質化を実現するためには、より多くのX線情報を有効利用すると共に、ボケを最小限とすることが重要である。

X線情報を有効に利用するためには、①吸収能力の大きな蛍光体材料を用いること、②蛍光体層の膜厚を厚くすること、③蛍光体層の密度をあげること、であり、一方、ボケを抑えるためには、蛍光体層を膜厚方向には光散乱が小さく、膜面方向には散乱が大きい柱状結晶構造とすることである。Fig. 2は柱状結晶から成る蛍光体層と従来の粉体から成る蛍光体層において、レーザー光とPSL（輝尽発光）の広がりの様子を模式的に表わしたものである。これらの観点から、われわれはCsBr:Eu²⁺蛍光体を柱状結晶化する蒸着技術を開発した。

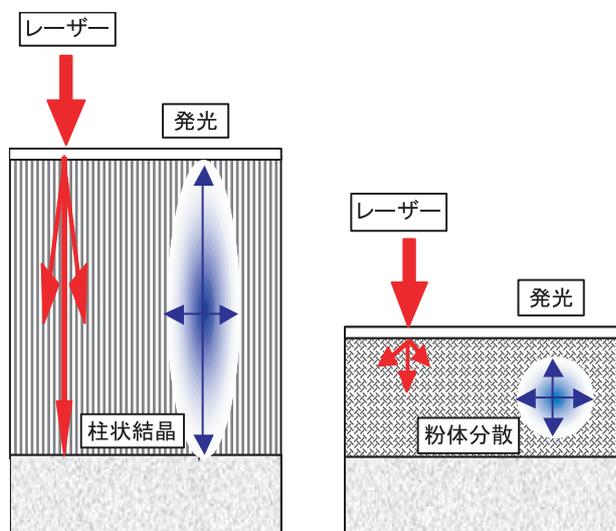


Fig. 2 Schematic diagram showing the spread of the excitation laser beam and the PSL blur.

2.2 CsBr:Eu²⁺ 蛍光体

イメージングプレートは、X線情報を電子/正孔トラップに蓄積し、次にレーザーなどの光を照射することにより、蓄積されたX線情報を光として放出する機能を有している^{4), 5)}。従って、イメージングプレートに使用する蛍光体には、電子/正孔を蓄積するトラップ性能と、蓄積されたX線情報を光に変換する性能が必要である。われわれは長年の開発で培った材料開発・評価技術を駆使し、CsBr:Eu²⁺蛍光体を材料として選択した。

その理由は、CsBr:Eu²⁺蛍光体が上記性能に優れた結果を示したのはもちろんであるが、そのほかに、Fig. 3に示すように従来の蛍光体 (BaFX:Eu²⁺) に比べ、少ない励起エネルギーでX線情報を読み出すことができること、Fig. 4に示すように、従来の蛍光体と同様に励起と発光スペクトルピーク波長の間隔が200nm程度あるため、励起と発光光の分離が容易にできることなどが挙げられる。

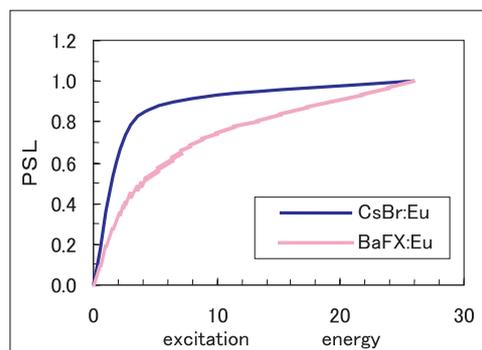


Fig. 3 PSL as the function of excitation energy for two kinds of phosphors.

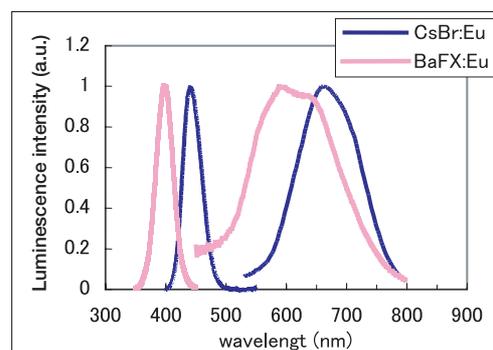


Fig. 4 Luminescence and excitation spectra for two kinds of phosphors.

2.3 蒸着法による柱状結晶

1970年代にイメージインテンシファイヤー (X線テレビ) のシャープネス向上を目的に、蒸着により柱状結晶を造ることが検討され、実用化されている^{6), 7)}。われわれは、それらの技術を参考にしつつ独自の蒸着技術開発を行ない、理想的な高アスペクト比の柱状結晶を作成した (Fig. 5参照)。

また、蒸着により柱状結晶を形成すると同時に、前述したようにイメージングプレートとしての性能を付与する必要がある、特に、発光中心となるEu²⁺の制御技術が重要であった。われわれは、従来の蛍光体BaFX:Eu²⁺のEu²⁺制御技術・解析技術を導入・展開することにより、高い発光性能と耐久性を実現した。

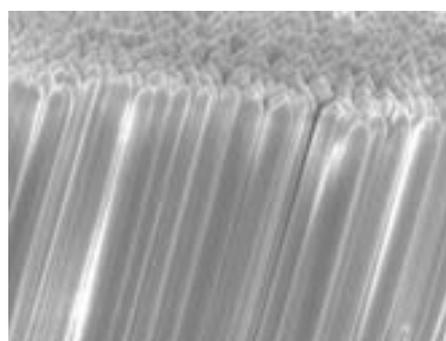


Fig. 5 Columnar structure.

2.4 柱状結晶の効果

柱状結晶による異方性散乱の効果を確認するために、膜厚を変えた柱状結晶蛍光体層と従来の粉体蛍光体層を準備し、発光量とボケ状態の膜厚依存性を調べた (Fig. 6, Fig. 7)。

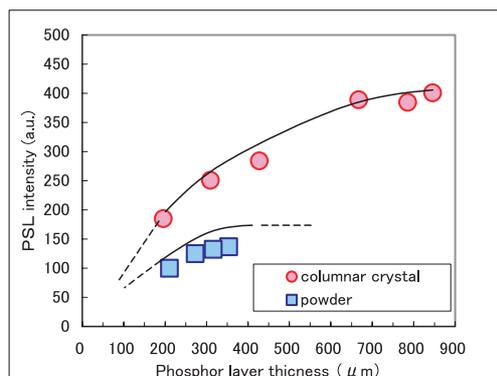


Fig. 6 Dependence of PSL on the phosphor layer thickness.

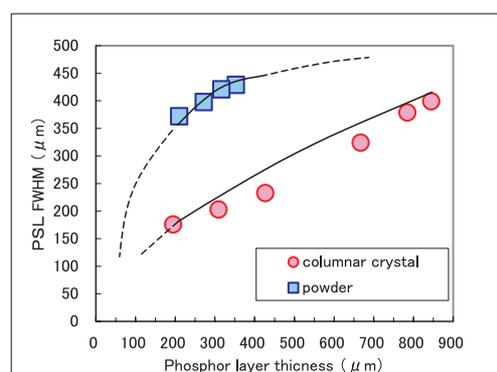


Fig. 7 Dependence of PSL blur on the phosphor layer thickness.

柱状結晶蛍光体は膜厚を厚くすると、ほぼX線の吸収量に比例した形で発光量 (PSL強度)が増加し、ボケ (PSL発光の半値全幅で表わされる)もほぼ直線的に増加する。一方、粉体蛍光体層は、膜厚増加に伴い発光量、ボケともに悪いレベルで飽和してしまい、厚膜化の効果が得られていないことがわかる。

これらの結果は、柱状結晶蛍光体層が理想的なライトガイド効果を発現していることを示している。また、粉体蛍光体層と同じボケになるように柱状結晶蛍光体層を設計すると、2倍以上の膜厚化と発光量を実現することができることを示している。

3. 高画質デジタルラジオグラフィーシステム FUJIFILM DR PRELIO U

3.1 物理評価 (MTF&DQE)

従来システム (FCR VELOCITY) と、前述の蒸着技術により作成した柱状結晶を有する蒸着型イメージング

プレート FOCUSED PHOSPHOR PLATE-200を採用した本システム (FUJIFILM DR PRELIO U)での鮮鋭度性を表わす MTF (Modulation Transfer Function)の比較を Fig. 8に、画質性能を表わす DQE (Detective Quantum Efficiency)の比較を Fig. 9に示す。これらの測定は、IEC62220-1-1: Medical electrical equipment - Characteristics of digital X-ray imaging devices - Part1: Determination of the detective quantum efficiency に準じた方法で行なっている。測定線質は RQA5, DQE 評価線量は 1mR ($2.58 \times 10^{-7}C/kg$)である。本システムでは、従来システムと比較し、約2倍の DQE が得られている。

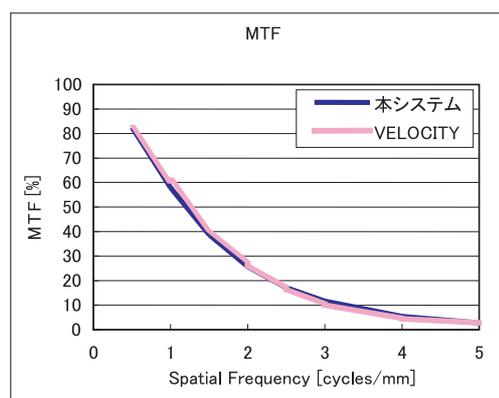


Fig. 8 MTF.

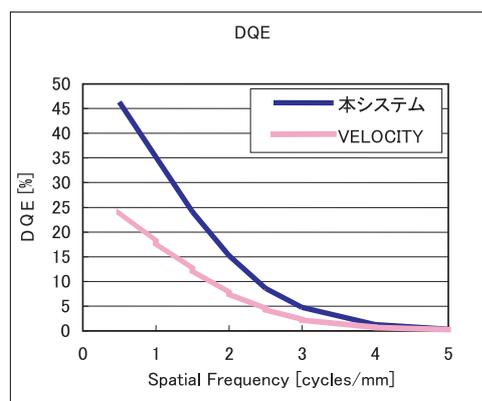


Fig. 9 DQE.

3.2 主な特徴および技術ポイント

FUJIFILM DR PRELIO Uは、柱状結晶 X線検出デバイス (FPP-200) と HD LINESCAN Technology^{※1}を組み合わせて、従来 FCR と比較し約2倍の高画質を実現すると共に、装置の小型化、処理速度の高速化を実現した高画質デジタルラジオグラフィーシステムである。

※1 フラットなプレート状の X線検出デバイス上を、ラインレーザーとライン CCD で構成されたコンパクトな読取ユニットを高速で移動させることにより画像を読取る技術

①高画質化

柱状結晶 X線検出デバイス (FPP-200) の性能を最大限引き出し、読取装置からの出力画質を向上するため、読取ユニットの最適化設計を行ない、従来FCRと比較して約2倍の高画質化を実現した。

②装置の小型化

FCR VELOCITY Uと同様にHD LINESCAN Technologyを採用し、さらに高密度メカ設計技術により撮影部内の省スペースを実現し、撮影部サイズを小型化すると共に、装置全体の小型化を実現した。

③処理速度高速化

X線検出デバイスから読取った画像データを高速転送、高速画像処理するハードウェアを開発し、CR Consoleのモニタ表示時間、次の撮影スタンバイまでの間隔を短縮した。

3.3 主な性能, 仕様

主な性能を Table 1 に示す。

Table 1 Major Specification of FUJIFILM DR PRELIO U.

項目	FUJIFILM DR PRELIO U	備考
寸法 (mm)	645 (W) × 450 (D) × 1,835 (H) ※2	
重量	約 220kg ※2	
電源 (定格消費電流)	AC200V ± 10 % 単相 50/60Hz (5.0A)	
X線検出デバイス	FPP-200	
読取論理サイズ (インチ)	17"×17", 17"×14", 14"×17", 14"×14", 10"×12", 12"×10", 10"×8", 8"×10", 18cm×43cm	
処理能力 (枚/時)	約 240	設置環境温度, FPPへの到達最大 X線量など により変化します。

※2：オプションを含まず

4. おわりに

新規開発した FOCUSED PHOSPHOR PLATE-200 の技術と特徴、および本技術を搭載した高画質デジタルラジオグラフィシステム FUJIFILM DR PRELIO U の性能について報告した。高画質 X線デバイスは検出能の向上と被曝線量の軽減を可能にするものである。今後コストパフォーマンスの良い高画質システムを開発していきたい。

参考文献

- 1) M. Sonoda; M. Takano; J. Miyahara; H. Kato. Radiology. **148**, 833 (1983).
- 2) S. Arakawa; M. Nakajo; K. Tajima; H. Suzuki; K. Kohda. Fujifilm Medical Review. No. 9, 3-16 (2000).
- 3) K. Takahashi. Fujifilm Medical Review. No.11, 22-40 (2002).
- 4) K. Takahashi; K. Kohda; J. Miyahara; Y. Kanemitsu; K. Amitani; S. Shionoya. J. Lumin.. **31&32** 266 (1984).
- 5) Y. Iwabuchi; N. Mori; K. Takahashi; T. Matsuda; S. Shionoya. Jpn. J. Appl. Phys.. **33**, 178 (1994).
- 6) A. L. N. Stevels; A. D. M. Schrama-de PAUM. Philips Res. Repts. **29**, 340-352 (1974).
- 7) A. L. N. Stevels; A. D. M. Schrama-de PAUM. Philips Res. Repts. **29**, 353-362 (1974).

(本報告中にある“FOCUSED PHOSPHOR”, “FUJIFILM”, “FCR”, “PRELIO” は富士フイルム(株)の商標です。)

アスタキサンチンナノ乳化物の開発— 安定性向上と吸収効率向上

小川 学*, 佐藤 雅男*, 鈴木 啓一*

Development of Astaxanthin Nano Emulsion with Improved Shelf Life and Enhanced Absorbability

Manabu OGAWA*, Masao SATO*, and Keiichi SUZUKI*

Abstract

With the nanotechnology that FUJIFILM has cultivated for years, we have built up a novel concept for total health care including formulation, targeting, and delivery (FTD). Base on the concept, FUJIFILM developed a new astaxanthin nano emulsion useful for various healthcare products. Formulations using this type of emulsion exhibit the utmost efficiency in the absorption of health-promoting astaxanthin. Though it is known that astaxanthin is readily oxidized, an excellent combination of anti-oxidants has been established. Further, by optimizing the surface adsorption layer of the anti-oxidants, we have succeeded in effectively preventing the nano emulsion droplets from coalescence for extended periods of time.

1. はじめに

創業から70年、FUJIFILMは、フォトイメージングの分野で世界の先端を走り続けてきた。主力商品であるカラーフィルム中には、数ミクロンの厚さの中に機能の異なる十数層もの層が塗布されており、特定の層だけを選択的に発色させる仕組みを実現している。すなわち、ナノ単位で必要な成分を当該層中に維持・保護し、現像過程においては、生成する成分を所望の層に有効に届ける技術を導入することで、高品質カラー画像を提供している。また、イメージングに関連する事業として、医療画像分析（例えば、放射線画像診断システムFCR）や生化学的診断システム（例えば、ドライケム）の分野でも研究・商品化を行ない、さらに、超ナノ・テクノロジーのライフサイエンスへの応用へと発展させようとしている。

これら商品に应用されている基幹技術は、ナノ単位で必要な成分を維持・保護し、かつ、必要に応じて成分を層間移動させる技術を活かしたもので、それらはスキンケア化粧品やサプリメントづくりにも十分応用

本誌投稿論文（受理2007年1月17日）

*富士フィルム（株）R&D統括本部

ライフサイエンス研究所

〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

*Life Science Research Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa

258-8577, Japan



Photo 1

できる最先端のテクノロジーである。FUJIFILMがこれまで培ってきた技術を集積し、再編することにより、「必要な成分をバランスよく配合し、必要な場所に、必要なカタチで届ける」ことのできるFTD（Formulation, Targeting, and Delivery）という技術コンセプトの実現が可能となる。このFTDコンセプトは、健康への関心が一段と高まり、より高度で高品質な商品の提供が求められるヘルスケア分野にきわめてマッチする考え方であると言える。

以上の状況を背景に、FUJIFILMは2006年9月、新たにヘルスケア分野に参入し、機能性スキンケア化粧品「エフ スクエア アイ」シリーズ3品、機能性体内ケア食品「エフ キューブ アイ」シリーズ9品を上市した。

2. アスタキサンチンナノ乳化物の開発

スキンケアやサプリメントに配合される機能性素材の多くは、ビタミンE、DHA、リコピンやコエンザイムQ10、などのように、油溶性物質である。これら油溶性

物質は、例えば、ソフトカプセルとしてサプリメント化されたり、あるいはクリームのような油性化粧品へ配合されることによって化粧品用素材として利用されている。しかしながら、例えば、ソフトカプセルは、油性物質の保存安定性に優れた製剤方法であるが、内用液剤と比較して一般に吸収が遅いと言われている。また、服用する人によっては服用しづらいといった問題があった。

これらの問題点を改良するため、油性の機能性素材を乳化するなどして、水溶性化する検討が行なわれているが、粒径が安定なナノ乳化が困難であったり、また、ナノ乳化することで、機能性素材自身の安定性が損なわれるなどの問題があった。

今回、われわれは、生体内での抗酸化剤として非常に期待されているアスタキサンチンに注目し¹⁾、スキンケア化粧品や飲料に応用することができる性能（きわめて安定性が高く、吸収性が良い）を備えた、アスタキサンチンナノ乳化物を検討し、調製に成功したので、その結果を報告する。

2.1 アスタキサンチンナノ乳化による体内吸収性向上

まず、油性のアスタキサンチンの体内吸収性を良くするためには、どのような設計をするのが良いかということを検証することとした。

油性物質カカロテノイドは、脂質と同様、十二指腸において胆汁の作用によりミセル化され、小腸上皮に吸収されることが知られていた²⁾。また、種々のカロテノイド含有食物について、ブタ由来の胆汁酸などを用いて *in vitro* で消化プロセスのモデル系を作成し、胆汁によるミセル化率 (Bioaccessibility) を求め、この値をヒト *in vivo* バイオアベイラビリティと比較した例が報告されていた³⁾。

これらのことから、あらかじめ、油性物質をナノ乳化して油滴サイズを小さくしてやれば、体内吸収性が向上するのではないかと仮説を立てた。

この仮説を検証するために、アスタキサンチンを含むヘマトコッカス藻抽出油 (ASTOT-S; 武田紙器(株)製) をココナツ油 (ココナードMT; 花王(株)製) に溶解した油性溶液 (アスタキサンチン濃度 5.6%)、および、同組成液を乳化した2種の粒子径の異なる乳化物 (アスタキサンチン濃度 0.2%) を被験液として用意し、ラット経口投与試験により血漿中のアスタキサンチン濃度変化を測定し評価した。

測定結果 (Fig. 1) から、各被験液に対する、時間-血漿アスタキサンチン濃度のグラフを得、最適血中濃度 (Cmax)、血中濃度-時間曲線下面積 (AUC; area under the curve) を求めた。

乳化物2種は、油性溶液に対して Cmax、AUC ともに高い値を示した。また、乳化物同士の比較では粒子径 250nm の液に対し、110nm の液の方が Cmax、AUC ともに高い値を得た。この結果より、アスタキサンチン油性溶液を、110nm のナノ乳化物とすることで、効率的に体内に吸収され血中移行されることがわかった。

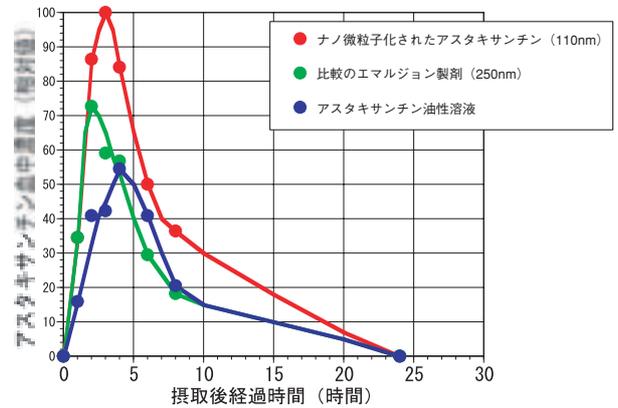


Fig. 1 Effect of the emulsion size on the absorbability of astaxanthin.

より詳細な検討の結果、アスタキサンチンの吸収性については、粒子サイズのほか、乳化処方 (組成) にも依存することがわかっており、さらに吸収性の高い乳化物とするために、今後も検討を継続していく。

2.2 ナノ乳化によるアスタキサンチン保存安定性への影響

アスタキサンチンは、脂質に対する抗酸化作用として、ビタミンEの約1000倍の効果があるという報告もなされているが^{4), 5)}、これは反面、アスタキサンチンが酸素による酸化分解作用を受けやすいということを示唆している。

Fig. 2は、アスタキサンチン乳化物の粒径と残存率 (80%残存日数) の関係を示したものである。図中、300nmの乳化物と150nmの乳化物を比較した場合、150nmの乳化物は1/2の寿命しかない。

アスタキサンチンを含む油溶性成分を乳化物にすると、油水界面が生成するため油相の表面積は増大する。この時、増大した油水界面から油相中の素材、例えば、アスタキサンチンが、水相中の酸素などの酸化種による酸化を受けやすくなるものと考えられる。実際、Fig. 2の結果は、油滴の比表面積に比例して分解が進行していることを示している。

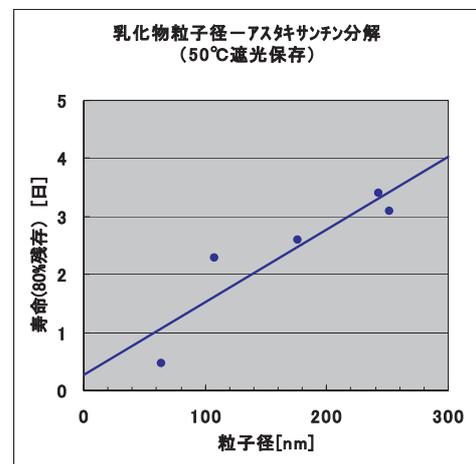


Fig. 2 Effect of the emulsion size on the ease of oxidation of astaxanthin.

このように、Fig. 1およびFig. 2の結果から、110nmのナノ乳化物は250nmの乳化物に比べ体内吸収性が優れるが、反面、酸化劣化を受けやすくなるため、優れた体内吸収性と酸化劣化の防止を両立することが必要であった。

2.2.1 アスタキサンチンナノ乳化物の酸化防止技術

上記の課題解決のために、われわれは、アスタキサンチンの酸化分解防止に有効な種々の機能を持つ酸化防止剤のモデル試験を行ない、油溶性酸化防止剤としては、一重項酸素補促剤よりもラジカル補促能を有する酸化防止剤が好ましいという知見を得た。さらに、食用酸化防止剤を種々詳細に検討した結果、トコフェロール (Fig. 3 図中にはV.E.と表記) が最も高い効果を有することを見出した。しかしながら、油相中のアスタキサンチンの劣化は、乳化物中、圧倒的な体積を占める水相から来る溶存酸素によって促進されているために、油溶性の酸化防止剤だけでは十分に酸化分解の抑制にはいたらなかった。

そこで、さらに水溶性の酸化防止剤の検討を行なった結果、水溶性酸化防止剤としては、ポリフェノール系の素材およびアスコルビン酸系素材が、高い効果を有することを見出した。中でも、アスコルビン酸系素材は、量を最適化することによってアスタキサンチンの劣化をほぼ完全に抑制することが可能であることを見出し、最も効果の高いアスコルビン酸ナトリウム (Fig. 3 図中にはアスコルビン酸Naと表記) を、トコフェロールと併用することによって、ナノ乳化物中のアスタキサンチンの酸化防止を可能とした。

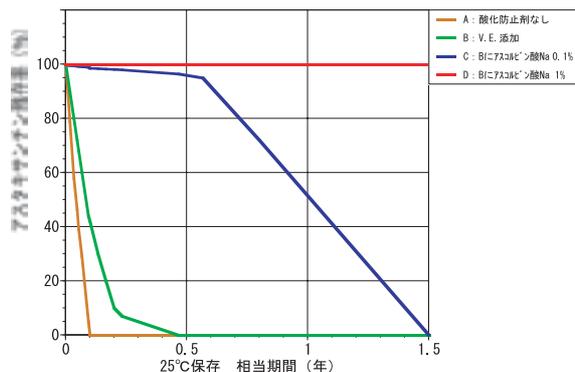


Fig. 3 Effect of anti-oxidants on oxidation retardation in the astaxanthin nano emulsion system.

2.2.2 アスタキサンチンナノ乳化物の乳化安定性の付与

上記の検討から、水溶性酸化防止剤であるアスコルビン酸ナトリウムと、油溶性酸化防止剤であるトコフェロールを併用することでアスタキサンチンの酸化防止を大きく向上させることに成功した。しかし、アスコルビン酸ナトリウムの添加は、アスタキサンチンナノ乳化物の乳化安定性を大きく悪化させることが判明した (Fig. 4 図中 (●))。

アスコルビン酸による乳化凝集のメカニズムについては、現時点では明確でないが、アスコルビン酸の水和によりナノ乳化物表面の乳化剤配列が乱されるなどの理由によると考えられる。そこで、われわれは、この問題の解決のために油滴表面の保護膜である乳化剤処方への検討を行なった。

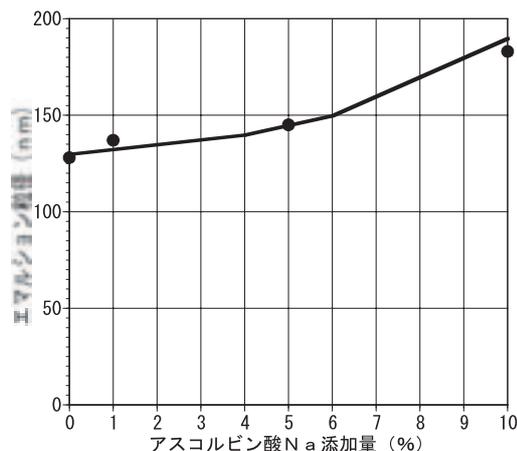


Fig. 4 Effect of sodium ascorbic acid concentration on the size stability of the astaxanthin nano emulsion before optimization of the O/W interface.

この結果、複数の乳化剤を併用し、その比率を最適化することで比表面積の増大した油水界面を安定化し、水相中にアスコルビン酸ナトリウムを添加した時の乳化安定性を、飛躍的に改良することに成功した (Fig. 5 図中 (■))。

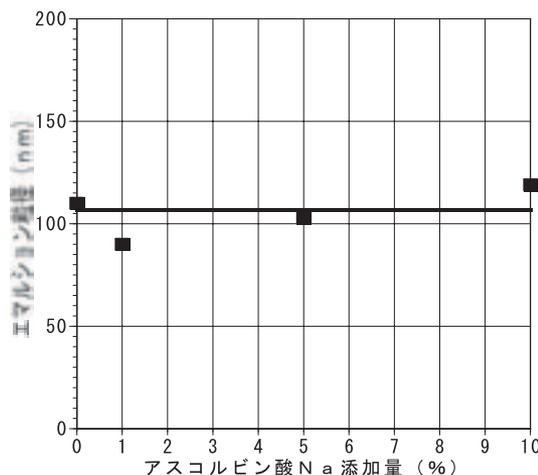


Fig. 5 Effect of sodium ascorbic acid concentration on the size stability of the astaxanthin nano emulsion after optimization of the O/W interface.

改良された理由については、以下のように推定している。Fig. 6に示すように、複数の乳化剤が最適な比率できれいに配向することによって、アスコルビン酸の水和による乳化物表面の乳化剤配列の乱れを防止することができたので、乳化安定性を保つことに成功したと考えている。

また、飲料やスキンケア化粧品に応用展開する場合、エマルジョンの長期保存安定性が要望されるが、今回開発した技術により、非常に長期にわたり安定である結果を得た (Fig. 7)。

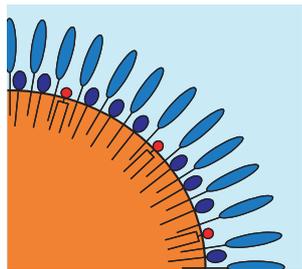


Fig. 6 Model for the optimized O/W interface.

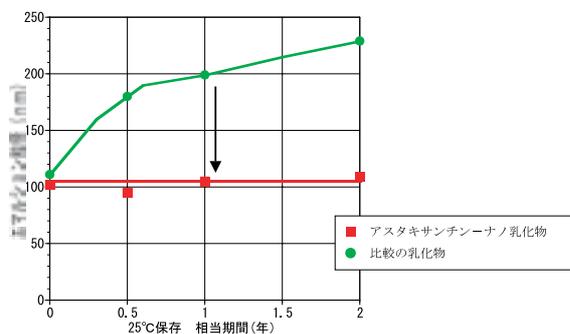


Fig. 7 Size stability of nano emulsion after optimization of the O/W interface in comparison with that before optimization.

3. まとめ

今回、アスタキサンチン-ナノ乳化物に関し、①酸化防止技術、②乳化安定性の付与、③体内吸収促進効果の確認、の3つの技術成果を得て、スキンケア化粧品や、飲料に応用可能な汎用性の高いアスタキサンチン-ナノ乳化物を開発することができた。今後も、FTDという技術コンセプトを活かし、ヘルスケア分野での技術開発を行ない、広く社会に貢献していく所存である。

引用文献

- 1) 高市真一編. 「カロテノイドーその多様性と生理活性ー」. 裳華房, 2006.
- 2) 寺尾純二. 総合臨牀. **49** (11), 2868-2871 (2000).
- 3) Reboul E. et. al.. J. Agric. Food Chem. **54**, 8749-8755 (2006).
- 4) W. Miki. Biological function and activities of animal carotenoids. Pure Appl. Chem.. **63**, 141-146 (1991).
- 5) 倉繁迪, 岡添陽子ら. Cyto-protection & Biology. **7**, 383-391 (1989).

(本報告中にある“FUJIFILM”は富士フイルム(株)の商標です。また、本報告中にある“エフスクエアアイ”, “f₂”, “エフキューブアイ”, “f₃”は富士フイルム(株)により商標登録出願中です。)

アスタキサンチン含有化粧品の開発

川渕 達雄*, 久保 利昭*, 織笠 敦*, 青木 摩利男**, 中村 善貞*,
松本 浩隆**, 小川 学***, 永田 幸三***, 須藤 幸夫*

Development of Astaxanthin-based Cosmetics

Tatsuo KAWABUCHI*, Toshiaki KUBO*, Atsushi ORIKASA*, Mario AOKI**,
Yoshisada NAKAMURA*, Hirotaka MATSUMOTO**, Manabu OGAWA***,
Kouzou NAGATA***, and Yukio SUDO*

Abstract

Astaxanthin, which is a natural carotenoid, is well known as a strong singlet oxygen scavenger. The purpose of this study is to demonstrate the possibility of preparing an astaxanthin-based, transparent cosmetics. Transparent astaxanthin nano dispersion has been achieved with use of FUJIFILM's proprietary nano emulsification technology. This dispersion exhibits excellent light as well as heat stability sufficient for cosmetic ingredient. Its antioxidative ability was confirmed by comet assay (*in vitro*). A transparent lotion containing astaxanthin was successfully realized with use of this astaxanthin nano dispersion.

1. 背景

アスタキサンチンは自然界に存在する赤橙色のカロテノイド類（キサントフィルに属す）であり、主に海洋性の藻類内で合成され、食物連鎖により魚類・甲殻類にとりこまれていると考えられている。エビ、カニ、

サケ、イクラなどの水産物にみられる赤橙色は、このアスタキサンチンに由来するもので、古来より食経験が豊富でなじみの深い物質である。

従来、アスタキサンチンは、天然の色素として魚の色揚げなどで産業に利用されてきていたが、近年は、

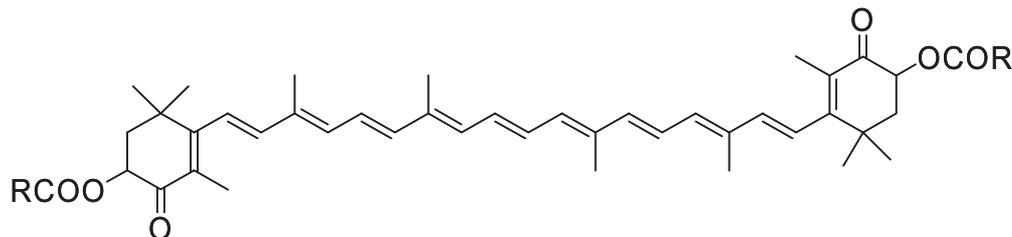


Fig. 1 Astaxanthin.

本誌投稿論文（受理2007年1月15日）

* 富士フイルム（株）R&D統括本部
ライフサイエンス研究所
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-11-46

* Life Science Research Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

** 富士フイルム（株）ライフサイエンス事業部
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-11-46

** Life Science Product Division

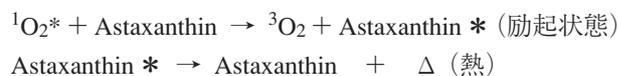
FUJIFILM Corporation
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

*** 富士フイルム（株）R&D統括本部
ライフサイエンス研究所
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

*** Life Science Research Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

その抗酸化作用が大きく注目を集め、健康食品や、医薬、化粧品などへの応用展開が期待されている。天然に存在する抗酸化物質としては、ビタミンC、ビタミンE類や、カロテノイド、フラボノイド、ポリフェノール類が有名であるが、アスタキサンチンはこれらの抗酸化物質のなかで、特に、一重項酸素の消去能力が格段に優れている点が特徴とされている。

一重項酸素は、酸素（三重項）をUV光などにより励起することにより生じる反応性の高い活性酸素の一種であり、脂質や蛋白質の光酸化に関与していることが知られている。アスタキサンチンは、一重項酸素よりエネルギーを吸収し、そのエネルギーを熱緩和の形で放出するため、化学的な構造に変化を起こすことなく活性酸素種を失活させることができる。これは、分解を伴う他の活性酸素種（ヒドロキシラジカル、スーパーオキシドアニオン）の消去過程とは異なっており、優れた抗酸化剤と考えられている。



一重項酸素は、色素の光褪色反応を操る物質として長年、われわれ写真関係者を悩ませてきた物質であり、また、その制御技術も長年の経験から学んできている。そういう観点からみれば、アスタキサンチンはわれわれになじみやすい物質であった。

生体内では、太陽光中の紫外線の被曝をうけた皮膚内で一重項酸素が生じることが知られている。この一重項酸素は、メラニン産生細胞を刺激してメラニン産生を増強することにより、肌の黒化、しみ、くすみを増加させる原因となっている。また、皮膚内でのサイトカイン類、蛋白質分解酵素類の産生を誘導することにより、皮膚中のタンパク質（コラーゲンなど）、脂質を酸化、損傷することにより、肌荒れや肌の弾力低下をきたし、長い間にはシワの原因となっていくといわれている。このように、一重項酸素は、皮膚の光老化

に大きく関わっているため、一重項酸素の強力な消光剤であるアスタキサンチンは、皮膚の光老化防止剤として脚光を浴びてきているわけである。

しかし、アスタキサンチンを始めとする天然カロテノイド類は、光や酸素に対する安定性が低いため、化粧品原料としては必ずしも扱い易い物質ではなかった。しかも、油溶性のアスタキサンチンを組込むことによる透明性の低下や、装着感の低下（べたつき）という、化粧品としての性質の低下をきたすという問題もあった。

今回、われわれは、安定で、かつ、化粧水としての性質（透明性、べたつかない）を兼ね備えた、アスタキサンチン化粧料を作成することを検討したのでその結果を報告する。

2. アスタキサンチンの製法

従来、アスタキサンチンは、オキアミ（*Euphausia Superba*）を原料として、酵素処理、乾燥、アセトン抽出による分離・精製する製造方法が行われていた。近年、工業的に安定に供給する方法として、酵母（*Phaffia Rhodozyme*）、藻類（*Haematococcus pluvialis*）などを用いる方法が開発されてきている。

これらの手法の中で、われわれは、供給の安定性、安全性という観点から、天然に存在する藻類（遺伝子組み換えをしていない *Haematococcus pluvialis*）を原料として選択した。*Haematococcus pluvialis*は太陽光下では光合成を行ない成長するが（Fig. 2b）、酸化的なストレスを与えることにより、アスタキサンチンを体内に蓄積するようになる（Fig. 2c）。アスタキサンチンを大量に蓄えた *Haematococcus pluvialis*からは、二酸化炭素を用いる超臨界法により、細胞を破壊し、アスタキサンチンを含む油成分を抽出する手法を選択した。これにより、アセトンなどの有機溶媒（抽出溶媒）を含有しない、化粧品原料として適したアスタキサンチン（ヘマトコッカス抽出物）を使用することができるようになった。

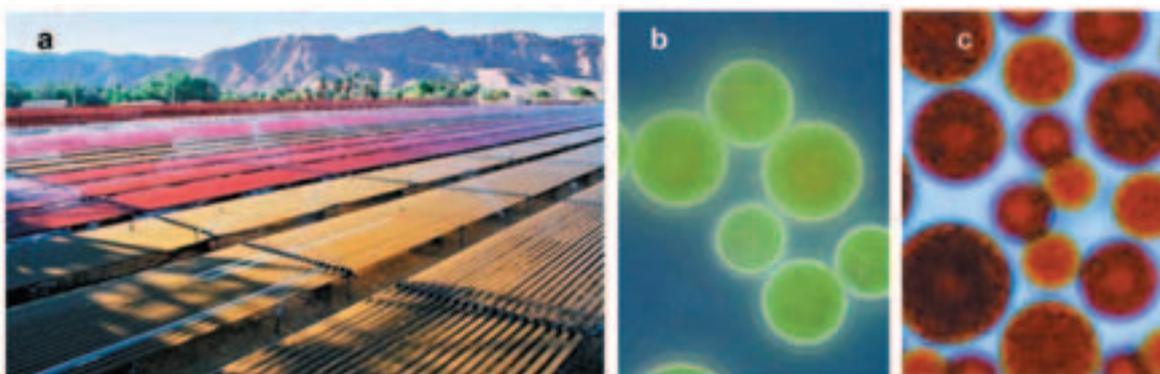


Fig. 2 a) Astaxanthin production plant. b) *Haematococcus pluvialis* culture (green stage). c) *Haematococcus pluvialis* culture (red stage).

3. アスタキサンチンナノ分散物の作成

油溶性カロテノイドであるアスタキサンチン（ヘマトコッカス抽出物）を高濃度で配合し、かつ、透明なアスタキサンチンのナノ分散物を作ることを検討した。写真乳剤を作る分散技術を応用することにより、Fig. 3に示すような透明でかつ、凝集しない（安定な）アスタキサンチン分散物を作ることに成功した。

4. アスタキサンチン分散物の細胞障害抑制

アスタキサンチン分散物の抗酸化能力をしらべるため、UV-A（365nm）により発生する一重項酸素の細胞障害試験を行なった。アスタキサンチンナノ分散物の存在下で、培養細胞（MOLT-4F：ヒトT細胞系株化細胞）にUV-A（365nm）を照射し、DNAの損傷をSingle Cell Gel Electrophoresis法（コメットアッセイ）により解析した結果をFig. 4に示す。アスタキサンチンを添加した

系（Fig. 4-a）ではDNA損傷に起因する彗星状のDNA溶出パターンがみられないことより、UV-A（365nm）により発生する一重項酸素の細胞障害が、アスタキサンチン分散物によって抑制されていることが推定できる。

5. アスタキサンチンナノ分散物の安定性

アスタキサンチンナノ分散物に、化粧品原料として求められる経時安定性を付与するために、アスタキサンチンの安定化剤の探索を行なった。化粧品原料として使用可能な原材料より、安定剤を探索した結果、アスコルビン酸類がアスタキサンチンの安定性を改善させることが明らかになった。さらに、化粧品原料として使用されている、アスコルビン酸誘導體類をアスタキサンチンナノ分散物に添加、40℃、50℃における、ナノ分散物中のアスタキサンチンの安定性を調べた。その結果、リン酸アスコルビルマグネシウム（以下、APM）の添加が有効であることがわかり、APMを含有

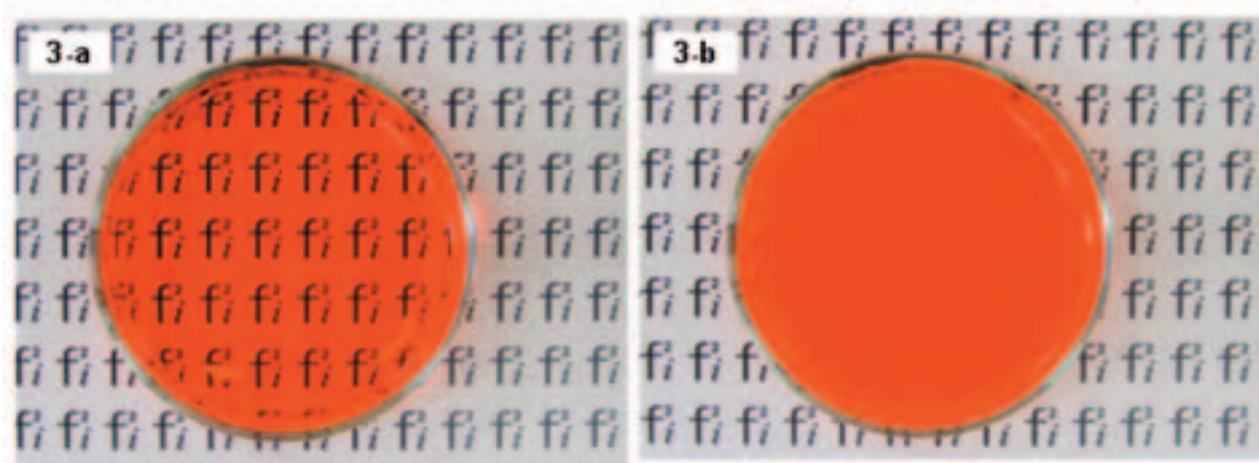


Fig. 3 Comparison of astaxanthin dispersion transparency ;
3-a) Astaxanthin nano dispersion. 3-b) Astaxanthin dispersion.

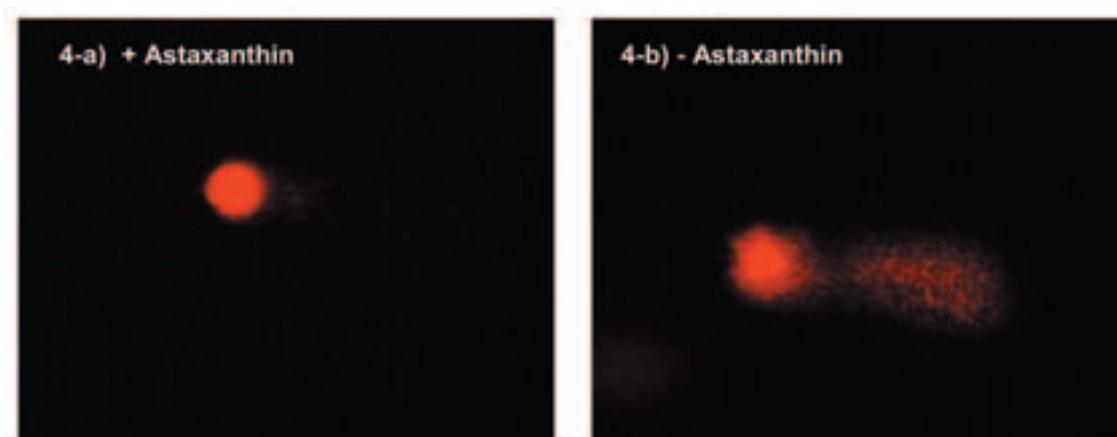


Fig. 4 Single cell gel electrophoresis assay of UV irradiated MOLT-4F. Cells of MOLT-4F were exposed to UV with (4-a) and without (4-b) astaxanthin nano dispersion. UV irradiated MOLT-4F cells are embedded in agarose gel on a microscope slide, lysed, electrophoresed, and stained with propidium iodide. Damaged DNA migrates from the nucleus and formed a shape of a “comet” (4-b).

した分散物を作製した (Fig. 5)。

6. アスタキサンチン分散物含有化粧品の作製

安定化されたアスタキサンチン分散物を配合した、アスタキサンチン化粧水を試作した。油性のアスタキサンチン含有しているが、ナノ分散化されているため、透明性を維持することに成功している (Fig. 6)。

過酷安定性試験の結果を Fig. 7, Fig. 8 に示す。今回試作の化粧水は、60℃/2ヶ月間の保存でも、アスタキサンチンの分解はほとんど起こらず、市販のアスタキサンチン含有化粧水に較べて、著しく安定であった (Fig. 7)。また、蛍光灯照射による光安定性試験においても、3000LUX/20日間の照射でもまったく褪色せず、

比較例とした市販化粧水よりも著しく安定性が高いことが明らかになった (Fig. 8)。

この結果より、今回、試作したアスタキサンチン含有化粧水は、透明な質感を保持しているだけでなく、安定性も高いことが確認できた。

7. まとめ

天然に存在するカロテノイドの一種で、抗酸化能力のきわめて強いアスタキサンチン含有する化粧品の開発を試みた。油溶性のアスタキサンチンをナノ分散化することにより、透明な質感を失うことなく、水系溶液に安定に組込むことに成功した。本技術は、平成19年発売開始のアスタキサンチン美容液の開発に利用されている。

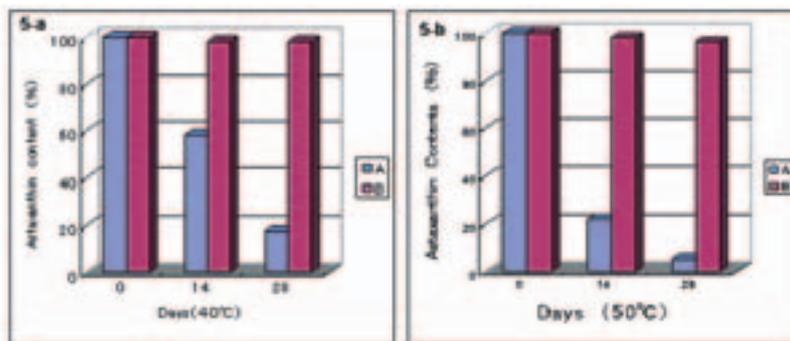


Fig. 5 Effect of APM on astaxanthin degradation (5-a. 40°C 5-b. 50°C).
A : Astaxanthin dispersion. B : Astaxanthin nano dispersion (with APM (Mg Ascorbyl-2-phosphate)).



Fig. 6 Astaxanthin cosmetic (A trial cosmetic with use of astaxanthin nano dispersion).

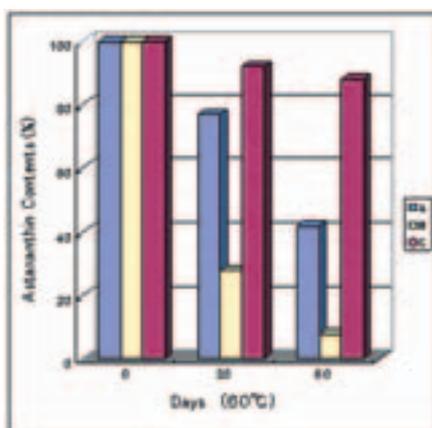


Fig. 7 Comparison of heat stability.
A, B : Commercially available astaxanthin cosmetic.
C : Astaxanthin nano dispersion-containing lotion.

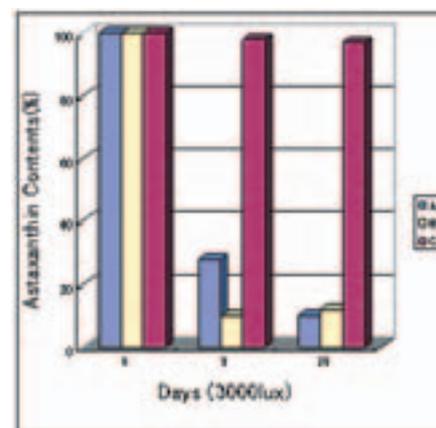


Fig. 8 Comparison of light stability.
A, B : Commercially available astaxanthin cosmetic.
C : Astaxanthin nano dispersion-containing lotion.

無処理サーマルCTP版材「PRO-T（国内名称ET-S）」の開発

小田 晃央*, 光本 知由**, 遠藤 章浩*, 國田 一人***, 大橋 秀和***

Development of Process-less Thermal CTP Plate “PRO-T”

Akio ODA*, Tomoyoshi MITSUMOTO**, Akihiro ENDO*, Kazuto KUNITA***,
and Hidekazu OHASHI***

Abstract

Environment protection activities are becoming more and more important for printing industry. In plate making, reduction of chemicals and wastes is demanded and practical process-less CTP plates are strongly expected.

We have developed a new process-less plate “PRO-T” to which FUJIFILM’s on-press development technology is applied. “PRO-T” has a higher sensitivity and a wider latitude for printing performance than the competitive process-less plates.

In this report, four technical topics associated with “PRO-T” will be described; the on-press development mechanism, removal flow of developed fragments on press, highly sensitive thermal polymerization, and visible image formation from a colorless precursor.

1. はじめに

印刷業界においては、デジタル化の進展に伴い、フィルム原稿を経由せず直接版材に出力して印刷版を作成するCTP（Computer to Plate）の需要が急速に拡大している。現行のCTP版材はアルカリ現像処理を必要とし、自動現像機の管理や現像液の管理、廃液の処理が、コスト面および作業面で大きな負担となっている。

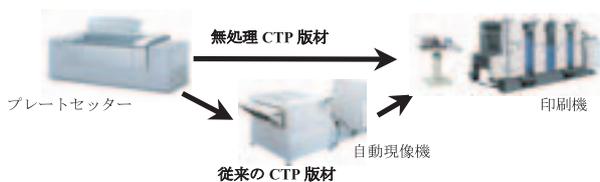


Fig. 1 Plate making in the conventional and process-less CTP systems.

また、環境問題への関心も年々高まっており、無処理CTPシステムの普及が市場から期待されている。特

に国内では、環境への廃棄度を基準とし、達成度に応じて3段階のクラスに分けた環境保護印刷（クリオネマーク）の認証が推進されており、最高クラスのゴールドプラスでは、実質上、高解像度の無処理CTP版材を使用することが必須である。

	ゴールドプラス 刷版工程 現像液を使用しない 印刷工程 湿し水は脱IPA。濾過装置使用で廃液量削減 インキ 揮発性溶剤が1%未満 総量削減 高精細印刷・FMスクリーンなど使用、インキ・湿し水削減
	ゴールド 刷版工程 現像液を使用しない 印刷工程 湿し水は脱IPA。濾過装置使用で廃液量削減 インキ 揮発性溶剤が1%未満
	シルバー 刷版工程 版材処理液に含まれるVOC1%未満 印刷工程 湿し水に含まれるIPA5%未満 インキ 植物油20%以上

Fig. 2 Three levels of environmentally friendly printing.

本誌投稿論文（受理2006年12月13日）

* 富士フィルム（株）R&D統括本部
グラフィック材料研究所
〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000

* Graphic Materials Research Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Kawashiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan

** 富士フィルム（株）吉田南工場製造部技術課
〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000

** Technical Section of Production Division
Yoshidaminami Factory
FUJIFILM Corporation
Kawashiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan

*** 富士フィルム（株）R&D統括本部
有機合成化学研究所
〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000

*** Synthetic Organic Chemistry Laboratories
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Kawashiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan

2. 次世代無処理CTPプレートの課題

2.1 商品コンセプト

第一世代の無処理CTP版材としては、2000年に小部数市場をターゲットとし、デジタルイメージング印刷機（Heidelberg社、Speed Master DI74）の専用版材として各社から市場導入され、当社も「Brillia LD-NS」¹⁾を商品化した。

Table 1 Various Process-less CTP Plates.

	システム	商品名	画像形成
第一世代 2000年～	専用	Fujifilm Brillia LD-NS	アブレーション
		Agfa ThemolitePlus	熱融着-機上現像
		Presstek PearlGold	セラミック薄膜アブレーション
第二世代 2006年～	オープン	Fujifilm PRO-T	サーマル重合-機上現像
		KODAK Thermal Direct	サーマル重合-機上現像

当時の無処理CTP版材は、システム上のメリットもあり、一時的に市場導入が進んだが、CTP版材としては感度、耐刷性、露光画像視認性に限界があった。結果として、サーマルセッターの生産性が著しく向上し、専用システムの魅力が減衰すると共に市場性を失った。

次世代の無処理CTP版材に対する市場の期待は、既存のセッターを利用できるオープンシステムに移行し、現像型CTP版材と実質上同等に使用できることが求められた。当社は、以下の4点の主要目標を設定し、開発に着手した。

<PRO-T主要目標>

- ① 露光後に印刷機へ装填するまで処理不要であること
- ② 現像型CTP版材と同等の優れた印刷性能が得られること
- ③ 主要サーマルセッターを現像型CTP版材と同生産性で利用できること
- ④ 露光画像視認性を確保すること

2.2 技術開発方針

無処理CTPの画像形成方式としては、従来より、アブレーション型、相変換型、機上現像型が考案され、それぞれ一長一短を持っていた²⁾。主要目標の一つである優れた印刷性能、つまり、汚れ性と耐刷性の両立を実現するためには、従来の版材で実績のあるアルミ支持体親水面を利用することが重要であると考え、印刷機上で感光層を除去し、アルミ表面を露出させる機上現像方式を採用した。

現像型CTP版材と同等の生産性を実現するためには、従来の無処理CTP版材の約3倍である、100mJ/cm²程度の実用感度を達成する必要があった。感度は画像形成機構に依存するが、当社では新聞用CTP版材「HN-N」開発において高感度サーマル重合の技術蓄積があり³⁾、サーマル重合方式を採用することにした。

露光画像視認性を確保するためには、低エネルギー

で可視画像を形成する反応を、ポリマー画像形成層に導入する必要があった。さらに、機上現像を選択することで、印刷物への色汚染を回避する必要が生じ、未露光部は実質上無色であることが必須要件となる。

さらに、機上現像の採用に起因し、印刷機上で現像した感光層成分が、ローラなどにカスとして固着したり、インクや湿し水の物性を変化させないような素材設計が必須となる。

3. 無処理CTP版材「PRO-T」の主要技術

3.1 機上現像機構～現像性と耐刷性の両立～

機上現像を実現するため、湿し水、インキ、ローラ圧の存在下で進行するよう機能設計すると、印刷中は常に現像環境下にさらされることになる。感光層を湿し水に溶出するような設計を施せば機上現像は容易であるが、耐刷性を確保できないばかりか、湿し水を汚染し、印刷性能に影響を与える。従って、湿し水に不溶性の疎水性膜を湿し水、インキ、ローラ圧の存在下で除去する必要が生じた。Fig. 3に示すように、湿し水の浸透により感光層中に水泡を形成し、ローラ圧によって界面に密着性を低下させる水膜を形成、インキのタックにより親水性支持体から感光層を剥離する機構を実現すべく、感光層素材および感光層-基板界面設計を施した。Fig. 4に、モデル皮膜による水膨潤挙動を観察した結果を示す。未露光部では、水泡状に水が保持される様子が観察された。露光部では、感光層硬化による水の浸透遮断により水泡が形成できず、印刷中、湿し水による現像環境下にさらされても現像は進行しない。

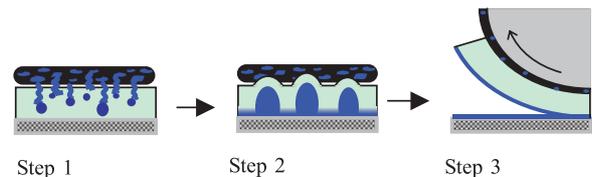


Fig. 3 On-press development mechanism.

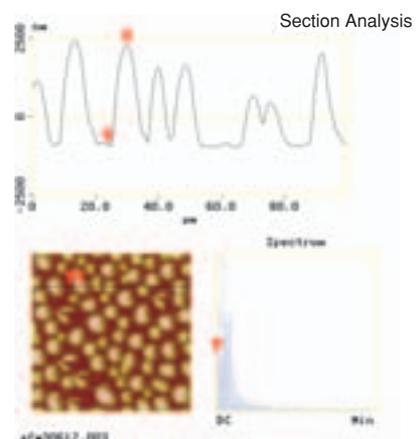


Fig. 4 Blister formation with water permeation.

3.2 現像除去物の処理

界面剥離現像された感光層は、①インキ中へ分散、②湿し水中に溶解、③圧胴に堆積、する可能性がある。印刷機上でカスとして固着・堆積することを回避し、かつ、印刷品質に影響を与えないことが重要である。Fig. 5に示すように、インキローラで剥離除去した後、インキ中に微分散し、印刷初期にインキの流れに乗せて、紙より排出する方式を選択した。

インキへの微分散設計として、ミクログル粒子の感光層添加と低Tgバインダーによる感光層破断強度の低下が効果的であることを見出した。

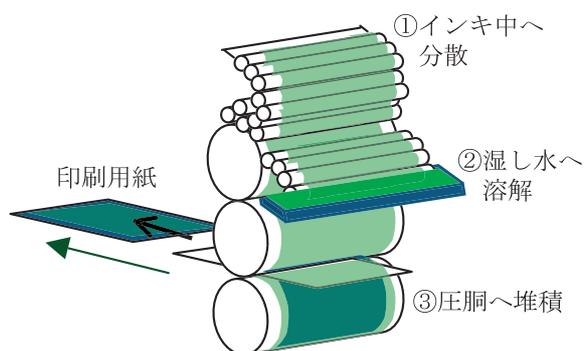


Fig. 5 Possible fates of developed fragments on press.

3.3 酸素遮断層設計による高感度化

新聞用サーマルCTP版材である、「HN-N」で実用化したサーマル重合系技術を採用した。さらに、無処理CTPに適応するために以下の技術構築を行なった。

従来、重合系感材では酸素による重合阻害抑制のため、 $2\mu\text{m}$ 厚程度の酸素遮断性の最上層が必須であったが、機上現像速度と両立するために最上層の膜厚を1/10の $0.20\mu\text{m}$ 以下にする必要があった。高アスペクト比の平板状粒子を酸素遮断層に添加し、経路長によるガスバリア性を利用することにより、極薄層で所望の酸素遮断が可能になった。

以上の結果、約 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の実用感度に到達し、従来の無処理CTP版材の約3倍の感度を達成した。積年の課題であった、現像型CTP版材と同感度、同生産性を達成した。さらに、FMスクリーン $20\mu\text{m}$ にも対応し、解像度に関しても良好な性能を達成することができた。

3.4 可視画像形成

既存のサーマルセッターで露光する場合、露光後、印刷機に装着するまでに何らかの検版をすることになるが、アルカリ現像後の画像視認性に及ばないまでも、ジョブ確認やレイアウト確認など、最低限の可視画像確認が必要である。さらに、印刷インキへの色汚染を防ぐために、機上現像される未露光部は可視光域に吸収を持たない色素前駆体を選択する必要がある。検討の結果、新たな色材を添加することなく、画像形成

時に生成するラジカルを利用し、赤外吸収染料の構造変化で短波化する可視画像形成を導入した。重合禁止剤となる新たな色素前駆体の添加を必要とせず、ポリマー画像形成反応との両立を可能とした。

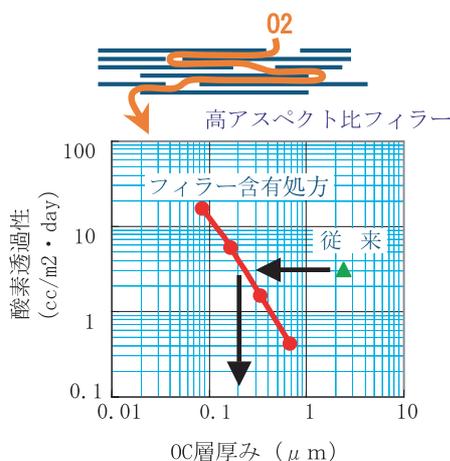


Fig. 6 Thickness reduction in the oxygen barrier layer.

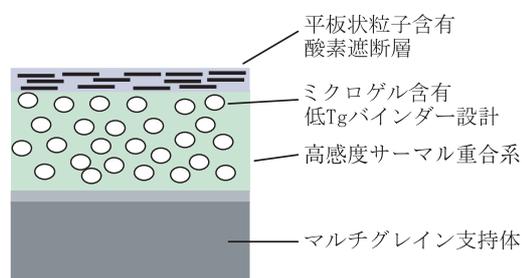


Fig. 7 Layer structure of "PRO-T".

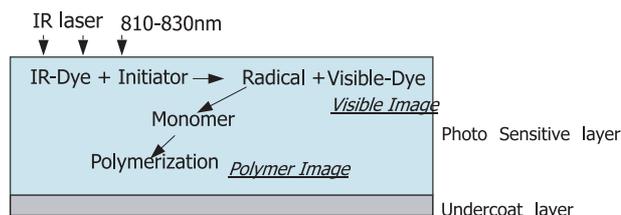


Fig. 8 Mechanisms of polymer image formation and visible image formation.

4. 無処理CTPプレート「PRO-T」の品質的特長

現像型の当社主力製品である「Brillia HP-F」と同等の露光量設定が可能であり、無処理CTP版材の競合品比較で、約3倍の画像形成感度を達成した。市場での評価は高い。また、印刷機適性に関しては、国内外の主要な枚葉印刷機で特別な対応を必要とせず運用が可能である。

印刷での汚れにくさ、耐刷性、および印刷物品質も現像型CTP版材同等であり、高解像度印刷である $20\mu\text{m}$ のFMスクリーンに対応している。実質上、既存の現像型CTP版材同等の性能として使用が可能である。

以前より、無処理CTPの弱点として検版性の無さが挙げられていたが、PRO-Tにおいてはレイアウト確認、ジョブ確認には問題ないことが実証されている。

PRO-Tは、環境対応への強い関心、製版工程のコストダウン、外注していた製版の内製化、などを志向する印刷業者からの注目を集めている。

5. 最後に

無処理CTP版材がもたらすユーザーメリットは、省工程、現像液不要、自動現像機不要によるコスト削減など幅広い。無処理CTP版材が、一般商業印刷分野へ広く普及するための課題と考えられていた、既存サーマルセッター、既存印刷機への適性が付与された意義は大きい。今後、飛躍的に市場展開が進むと考えられる。

参考文献

- 1) 青島徳生，因埜紀文，青島浩二，喜多信行．無処理サーマルCTP刷版「LD-NS」の開発．富士フィルム研究報告．No.49, 60-63 (2004).
- 2) 星聡．日本印刷学会誌．41 (2), 117-122 (2004).
- 3) 後藤孝浩，國田一人，谷中宏充．新聞用サーマルネガCTPシステム「HN-N」の開発．富士フィルム研究報告．No.50, 55-59 (2005).

(本報告中にある“Brillia”は富士フィルム(株)の商標です。)

動画シミュレーションによる液晶TVの動画性能検討

山岸 庸恭*, 田辺 泰士*, 礮 秀康**

Moving Picture Simulations with for Image-Blurring-Free LC TVs

Nobuyasu YAMAGISHI*, Yasushi TANABE*, and Hideyasu ISHIBASHI**

Abstract

We have developed a moving picture simulation tool based on the occurrence principle of motion blur on LCDs. It was shown that the effects of high frame rate driving and pseudo-impulse driving as moving picture improving techniques can be predicted quantitatively by using this tool.

Further it was shown that the moving picture performance is considerably improved by applying the above-cited improvement techniques. It should be noted that, even when the improvement techniques were adopted, the response speed of the liquid crystal is critical. Accordingly, the OCB mode with fast responsive capability is most promising in the near future.

1. はじめに

近年、FPD-TVの大画面化に伴い、LCDの原理的な課題とされていた動画性能の改善が盛んに検討され¹⁾⁻³⁾、商品に適用され始めている。その検討内容は、液晶の応答速度の改善、およびLCDがホールド駆動であることに起因する視認上のぼけを軽減する取り組みに大別される。しかしながら、両者を組み合わせたさまざまな場合を想定し、動画性能を最も良化できるLCDと動画改善技術の組み合わせ、およびその場合の到達レベルが不明確であった。

本報告では、応答性能の異なる各種LCDに対して、動画性能改善技術として提案されているハイフレームレート駆動^{4), 5)}と、擬似インパルス表示のためのバックライトプリンキング⁶⁾、および黒信号挿入⁷⁾などのホールド駆動改善技術を組み合わせた場合を想定し、動画ぼけシミュレーション検討により、さまざまな場合の動画性能を定量的に示するとともに、最適な組み合わせ、お

よびLCDが到達可能な動画性能の予測を行なった。

2. シミュレーション

本報告では、60Hz以上の表示にて、1フィールド内の光量が積算され、直線的な視線追従が行なわれることを前提に、エッジぼけ曲線を算出するシミュレーションツールを作製し、検討を実施した。

また、指標としては、エッジぼけ曲線の光強度が10%から90%に達するのに要する時間であるBET (Blurred Edge Time) 値、および中間調を含めた指標として7階調間の組み合わせである、42個のBET値を平均して得られるMPRT (Moving Picture Response Time)^{8), 9)}値を用いた。

なお、このBET値およびMPRT値は、LCD業界において動画性能指標として一般化されつつあり、その値が小さいほど動画性能が良いことを意味する指標である。

本シミュレーションツールの概要をFig. 1に示す。図

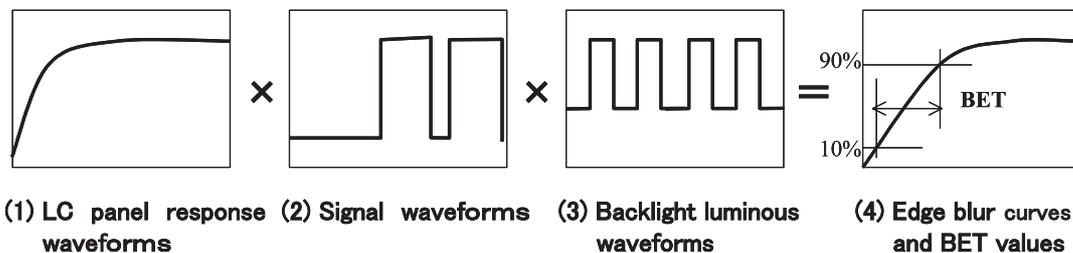


Fig. 1 Outline of the present simulation method.

本誌投稿論文 (受理2006年12月27日)

* 富士フイルム (株) R&D 統括本部
フラットパネルディスプレイ材料研究所
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

* Flat Panel Display 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
ソフトウェア開発センター
〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

** Software Development Division
Research & Development Management Headquarters
FUJIFILM Corporation
Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa
258-8538, Japan

中、(1)は液晶パネル実測して得られた液晶応答波形であり、(2)は液晶駆動の信号波形、(3)はバックライトの発光波形をそれぞれ表わす。これらの入力を組み合すことにより、(4)のエッジぼけカーブから算出したBET値、および異なる階調間における42個のBET値を平均したMPRT値を算出した。

本検討では、一般に市販TVに用いられている液晶の応答速度の2モデル(以下、それぞれTV-1、TV-2と称す)、および応答速度に優れたOCB¹⁰⁾⁻¹³⁾モードのTV(TV-3)を用い、それぞれの液晶応答波形を測定した。さらに、液晶応答速度を0msとする仮想的なパネル(以下、Idealと称す)も検討に加えた。

なお、この測定で得られた応答波形には、オーバードライブ¹⁴⁾などによる液晶応答改善策が含まれているが、液晶パネルの応答波形DATAとしてそのまま採用した。なお、測定に際し、黒信号による液晶応答波形の乱れやバックライトブリンキングの影響が及ばないように配慮した。

一例として、上記のようにして測定した各TVの白/黒切り替え時の応答波形をFig. 2に、また、その応答速

度 τ_{B-W} および τ_{W-B} とその合計 τ_{total} 、さらには実測したMPRT値(大塚電子製MPRT-1000動画性能測定装置使用)をTable 1に示す。

今回の動画ぼけシミュレーションの実施にあたり、検討したホールド駆動改善技術の前提条件を以下に示す。

- ① 駆動周波数：60, 90, 120Hz
- ② バックライトブリンク率：50%，バックライト応答速度：1ms以下、バックライトブリンク時の明るさ：最大値の30%
- ③ 黒信号挿入率：50%

3. 検討結果

前記した、液晶応答性能の異なるLCDにおける各種ホールド駆動改善技術を組み合わせた場合のエッジぼけ曲線について、前記シミュレーションツールを用いて算出した。この一例として、白から黒への切り替え時の曲線をFig. 3に示す。さらに、これらを含む1条件42個のエッジぼけ曲線からMPRT値を算出し、グラフ化

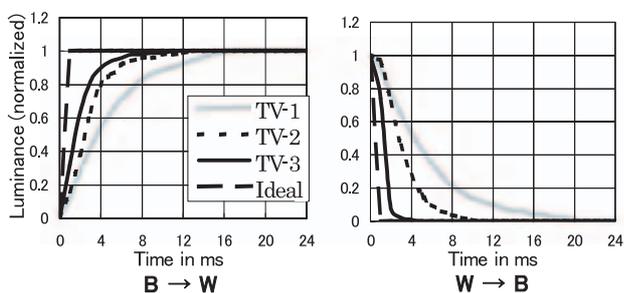


Fig. 2 Response waveforms of some current LC-TVs.

Table 1 Performance of Current LC-TVs (measured).

Mode	τ_{B-W}	τ_{W-B}	τ_{total}	MPRT
TV-1	9.3	10.4	19.6	16.6
TV-2	7.0	5.1	12.1	13.4
TV-3	3.9	0.9	4.8	7.6
Ideal	0	0	0	13.3

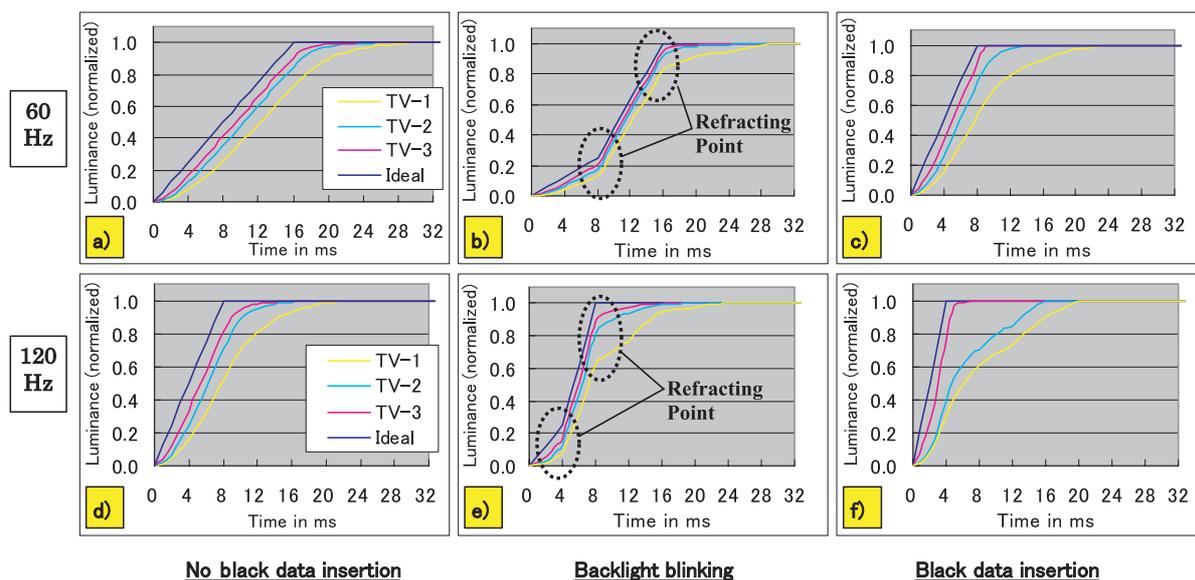


Fig. 3 Edge blur curves for black-to-white switching (calculated).

したものを Fig. 4 に示す。これらの結果より、以下のことがわかった。

- 1) 駆動周波数が高い場合に、エッジぼけ曲線が急峻になり、MPRT 値が低下し、動画性能が良化する。
- 2) バックライトブリンキングを適用した場合のエッジぼけ曲線 (Fig. 3b) および e)) に屈曲点 (Refracting Point) が見られることから、擬似輪郭が発生すると考えられ、好ましくない。
- 3) 黒信号挿入 (Black data insertion) を適用した場合、MPRT 値は LCD によって大きな差が生じているが、TV-3 と Ideal の MPRT 値は非常に低く良好である。このことから、黒信号挿入を適用した場合には、液晶の応答性能の影響が大きいことがわかる (Fig. 4 (c))。これは、液晶の応答速度が遅い場合には、1 フィールドの間に立ち上がり立ち下がりが完了せず、次のフィールドに影響を及ぼすことが原因である。
- 4) 最も良好な結果は、高速応答の TV-3 に黒信号挿入、特に、120Hz 駆動を適用した場合に得られている (Fig. 4 (c))。この場合の MPRT 値は 3.4ms

であり、他の LCD を用いた最小値 (TV-2 にバックライトブリンキングおよび 120Hz 駆動を適用した場合) 7.0ms に比べて半減しており、さらに、Ideal での最小値 3.2ms と同等の MPRT 値を示すなど、卓越した動画性能を実現している。

なお、本検討結果では、黒信号挿入よりもバックライトブリンキングの効果が劣っている。これは、バックライトブリンキングの場合、消灯時の光強度が FL 管寿命の制約により、実質的に十分下げられないことを前提条件としたことに起因しており、今後、バックライトの改善が望まれる。

これらの違いを可視化した動画シミュレーション画像を Fig. 5 に示す。この動画シミュレーション画像は、前記の動画ぼけシミュレーションにより算出した、各階調での動画ぼけ曲線から得られるぼけ成分を元画像に畳み込み処理により作製した。なお、Fig. 5 は、水平 1920 画素の画面上にて 1 フィールド間に 15 画素左方向に定速スクロールさせた場合の画像である。

ここで、Fig. 5 の上段 (a), (b), (c) は市販 TV の状態をシミュレートしたものであり、下段 (d), (e), (f) は

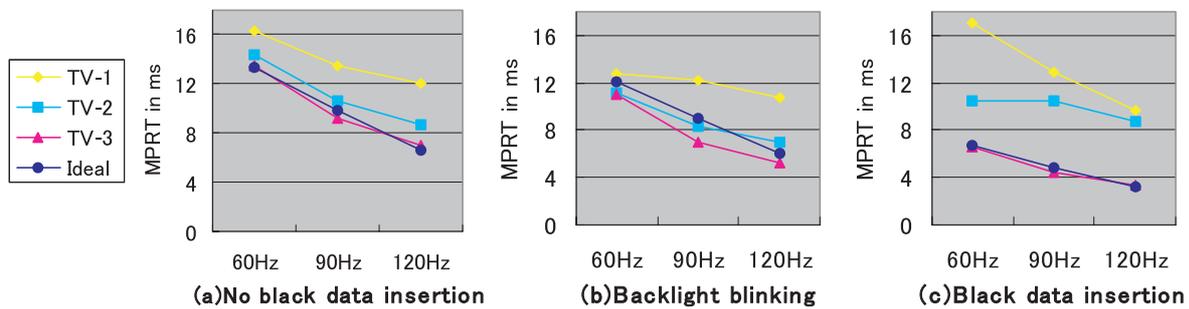


Fig. 4 Simulation results for BET values under various conditions.

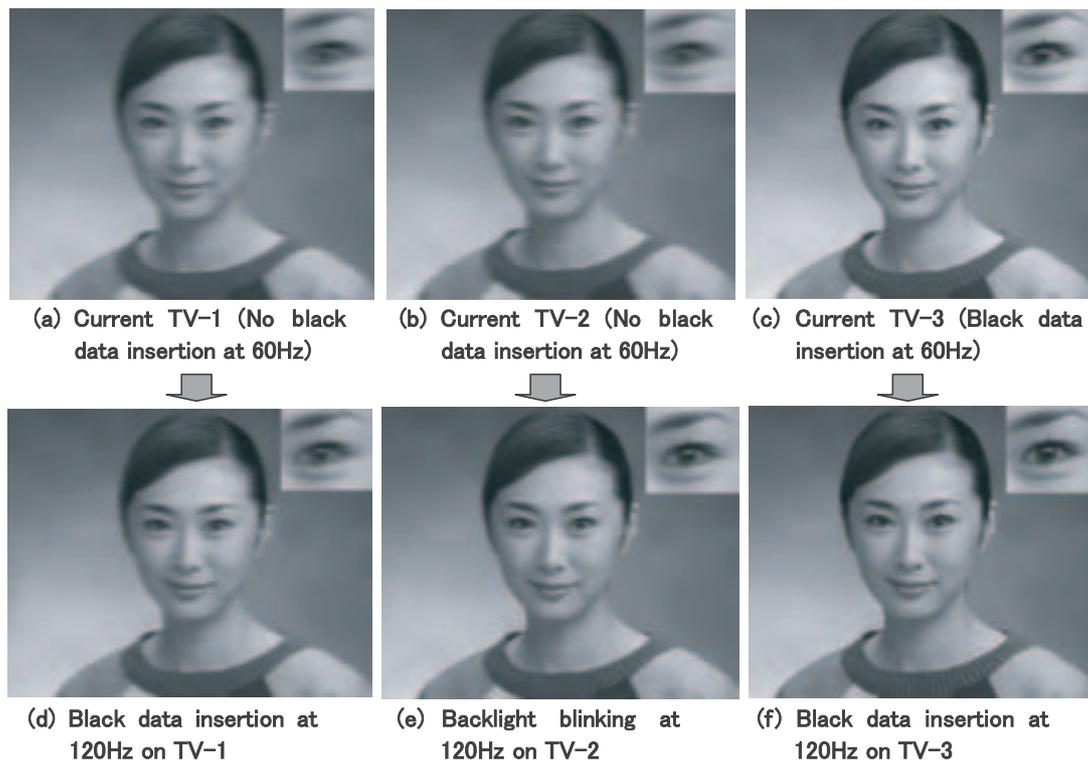


Fig. 5 Simulation results for moving picture perception.



Fig. 6 Simulation result for moving picture perception on the ideal system (Black data insertion at 120Hz).



Fig. 7 Simulation result for moving picture perception on a CRT.

各液晶パネルについて本検討にて最適のホールド駆動改善技術を組み合わせた場合のシミュレーション画像である。

これらの画像より、各LCDのいずれも、それぞれに応じたホールド駆動改善技術を組み合わせることによって、市販状態よりも動画ぼけが大幅に改善することがわかり、特に、TV-3に120Hz駆動と黒信号挿入を適用した場合 (Fig. 5 (f)) に最も動画ぼけの少ない動画画像が得られることを確認できる。前述したように、TV-3は高速応答を特徴とするOCBモードLCDであり、ホールド駆動改善技術だけでなく、液晶応答性能も重要であることがわかる。

参考として、応答速度を0msとした仮想パネルIdealでのMPRT最小値となる場合 (黒信号挿入および120Hz駆動) および動画性能に優れているCRTの動画シミュレーション画像をそれぞれFig. 6とFig. 7に示す。前記TV-3のFig. 5 (f) の動画ぼけはこれらの動画画像とほぼ同等であり、実際のLCDでも優れた動画性能を得られることがわかる。

4. 結論

今回作製した動画ぼけシミュレーションツールにより、測定、もしくは想定したLCDの応答波形、駆動波形およびバックライト波形を組み合わせた場合の動画性能、およびその動画ぼけ画像を予測することが可能となった。本手法は、さまざまなLCDに対する最適な駆動波形やバックライト波形の検討に有用であるとともに、将来のLCDの動画性能可能性を予測する意味でも有意義であるものと考えられる。

本ツールを用いた今回の検討の結果、動画性能を大幅に改善するには、OCBモードのような高速応答の液晶パネルが有効であり、120Hz駆動と黒信号挿入とを組み合わせることにより、CRTに匹敵する動画性能を示すLCDを実現することができることを明確にできた。

参考文献

- 1) Sasaki, D.; Imai, M.; Hayama, H.. Motion Picture Simulation for Designing High-Picture-Quality Hold-Type Displays. SID02Digest. 926-929 (2002).
- 2) Pan, H.; Feng, X.; Daly, S.. Quantitative Analysis of

- LCD Motion Blur and Performance of Existing Approaches. SID05 Digest. 1590-1593 (2005).
- 3) Klompenhouwer, M.A.. Temporal Impulse Response and Bandwidth of Displays in Relation to Motion Blur. SID05 Digest. 1578-1581 (2005).
- 4) Kurita, T.. Moving Picture Quality Improvement for Hold-Type AM-LCDs. SID01 Digest. 986-989 (2001).
- 5) Shimodaira, Y.. Fundamental Phenomena Underlying Artifacts Induced by Image Motion and the Solutions for Decreasing the Artifacts on FPDs. SID03 Digest. 1034-1037 (2003).
- 6) Hirakata, J.; Shingai, A.; Tanaka, Y.; Ono, K.; Furuhashi, T.. Super-TFT-LCD for Moving Picture Images with the Blink Backlight System. SID01 Digest. 990-993 (2001).
- 7) Nakamura, H.; Miwa, K.; Noguchi, M.; Watanabe, Y.; Mamiya, J.; Watanabe, J.; Nishiura, Y.; Shinagawa, Y.. A Novel Wide-Viewing-Angle Motion-Picture LCD. SID98 Digest. 143-146 (1998).
- 8) Nakamura, Y.; Someya, J.; Yamakawa, M.; Igarashi, Y.; Tanaka, Y.; Yamamoto, T.; Nishida, Y.; Kurita, T.. Motion Picture Response Time (MPRT). IDW03 Digest. 1479-1482 (2003).
- 9) Oka, K.; Enami, Y.. Development of acc rate and reliable system for motion picture quality analysis. IDW03 Digest. 1483-1486 (2003).
- 10) Yamaguchi, Y.; Miyashita, T.; Uchida, T.. Wide-Viewing-Angle Display Mode for the Active-Matrix LCD Using Bend-Alignment Liquid-Crystal Cell. SID93 Digest. 277-280 (1993).
- 11) Bos, P. J.; Koehler, K. R./Beran.. Mol.Cryst.Liq.Cryst.. **113**, 329 (1984).
- 12) Ito, Y.; Matsubara, R.; Nakamura, R.; Nagai, M.; Nakamura, S.; Mori, H.; Mihayashi, K.. OCB-WV Film for Fast-Response-Time and Wide-Viewing-Angle LCD-TVs. SID05 Digest. 986-989 (2005).
- 13) Nishiyama, K.; Okita, M.; Kawaguchi, S.; Teranishi, K.; Takamatsu, R.. WXGA LCD TV using OCB mode, Low Temperature p-Si TFT and Blinking Backlight Technology. SID05 Digest. 132-135 (2005).
- 14) Okamura, H.; Fujiwara, H.. A New Low-Image-Lag Drive Method for Large-Size LCTVs. SID92 Digest. 601-604 (1992).

光誘起型二軸性コレステリック液晶の光学特性モデルに関する研究

網盛 一郎*, 鈴木 聡美*

Study on the Models for Optical Properties of Photo-Induced Biaxial Cholesteric Liquid Crystals

Ichiro AMIMORI* and Satomi SUZUKI*

Abstract

Two kinds of models for optical properties of novel photo-induced biaxial cholesteric liquid crystals are proposed. One model based on the form birefringence theory, which is valid in the case where the cholesteric pitch is much smaller than the wavelength of light, describes three principal refractive indices of a deformed cholesteric structure with deformation parameter A , extraordinary refractive index n_e and ordinary refractive index n_o of the liquid crystal molecules. The other model based on the Berreman's 4×4 matrix method and capable of strictly solving Maxwell equation describes the wave propagation in deformed cholesteric structures. The solutions from the Berreman's 4×4 matrix method for small pitch cholesteric structure case coincided with that from the form birefringence theory.

1. はじめに

液晶ディスプレイ (LCD) は、近年のめざましい画質性能向上と低価格化によって、カラーテレビ市場において急成長を遂げ、その画面サイズも年々大型化が進んでいる。LCDの画質性能向上の中でも、特に、LCDの弱点と言われていた視野角の改善には、位相差フィルムあるいは光学補償フィルムと呼ばれる、屈折率の異方性 (光学異方性) によって生じる位相差を用いて光の位相を制御するフィルムが大きく貢献している。

LCDへの応用においては、フィルム全体に渡って均一な光学異方性を有する必要があるが、三つの主屈折率軸がすべて異なる二軸性¹⁾フィルムは、これまで主にフィルム延伸で作製されてきたが、偏光によってねじれ構造に歪みを持たせた特殊なコレステリック構造 (Deformed Cholesteric) が二軸性を有することが報告され²⁾、液晶性化合物による二軸性フィルムも作製できるようになった。

本報告は、歪みコレステリック構造の光学モデルとして、われわれがすでに報告した積層体に対する構造複屈折理論³⁾、および光学異方性媒体中の光の伝播に対

本誌投稿論文 (受理 2006 年 12 月 12 日)

*富士フィルム (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

する Maxwell 方程式を厳密に解くための、Berreman による 4×4 行列法⁴⁾ の二つの異なるアプローチについて比較検討を行なったものである。

2. 光誘起型二軸性コレステリック液晶

偏光照射により誘起される歪みコレステリック構造は、Broerら⁵⁾ によってコレステリックの特性反射波長を制御する技術として最初に見出された。歪みコレステリック構造の発生メカニズムを Fig. 1 に示す。

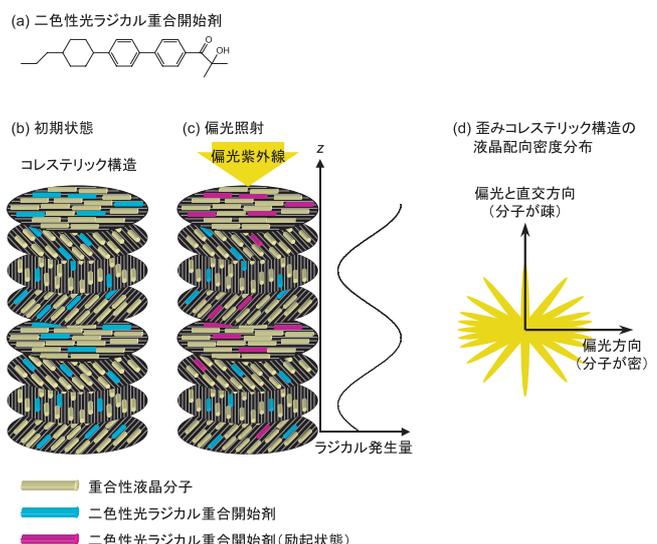


Fig. 1 Mechanism of photo-induced biaxial property development in deformed cholesteric structures.

二色性を有する光ラジカル重合開始剤 (Fig. 1 (a)) をラジカル重合性基を有するコレステリック液晶に添加し、コレステリック形成温度にて熟成してコレステリック構造を形成させることにより、二色性光ラジカル重合開始剤もコレステリック構造に配向している (Fig. 1 (b))。この構造に対して偏光紫外線を照射すると、二色性光ラジカル重合開始剤はコレステリック構造を形成しているため、偏光面に配向している重合開始剤がより多くの紫外線を吸収して励起され、その結果として、厚み方向に対してラジカル発生量の分布が生じる (Fig. 1 (c))。ラジカル濃度の大きい部分が早く重合が進むため、コレステリック構造の配向角度変化に不均一が生じることによって歪みコレステリック構造が形成される (Fig. 1 (d))。偏光の電場面方向が最もダイレクタが緻密に分布しているため、面内の偏光方向を x 軸、直交方向を y 軸、厚み方向を z 軸とし、それぞれの方向の主屈折率を n_x , n_y , n_z , とすると、 $n_x > n_y > n_z$ の二軸性を有するとされている。

歪みコレステリック構造の光学特性を解析するために、589 nm におけるレターデーシヨンの入射角依存性を平行ニコル回転法 (KOBRA-WR, 王子計測機器 (株) 製) により測定した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a) は非偏光照射サンプル、Fig. 2 (b) は偏光照射サンプルの結果である。非偏光照射サンプルは正面レターデーシヨンがなく、入射角が大きくなるにつれてレターデーシヨンが上昇し、遅相軸は入射面に直交していた。このことから、非偏光照射サンプルは負の c-plate であることがわかった。一方、偏光照射サンプルは正面レターデーシヨンを有しており、偏光方向に遅相軸を有していた。

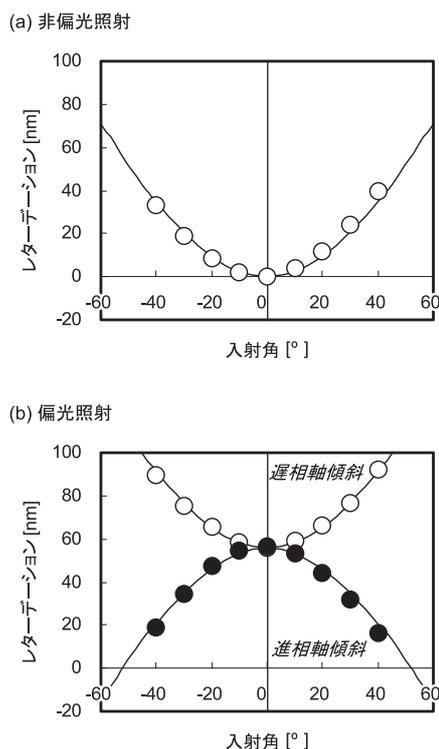


Fig. 2 Dependence of retardation on incident angle ; (a) unpolarized UV-exposed sample, (b) polarized UV-exposed sample.

また、レターデーシヨンの入射角依存性は、傾斜軸が遅相軸の時は入射角が大きくなるにつれて増加し、傾斜軸が進相軸の時はその逆であった。このことから、x 軸方向の偏光照射によって $n_x > n_y > n_z$ の二軸性を有しているように見えることが確認できた。

また、X線回折により、ネマチック構造由来の回折ピークの配向角度 ϕ 依存性を測定した。Fig. 3 に ϕ スキャンの結果を示すが、Fig. 3 (a) の非偏光照射サンプルはすべての角度にわたってピーク強度はほぼ一定であったのに対し、Fig. 3 (b) の偏光照射サンプルは 0° および $\pm 180^\circ$ に極大値を示した。これらにより、非偏光照射サンプルは液晶が全方向に均一に分布し、偏光照射サンプルは偏光方向に液晶配向が局在化した歪みコレステリック構造であることが実験的に示された。

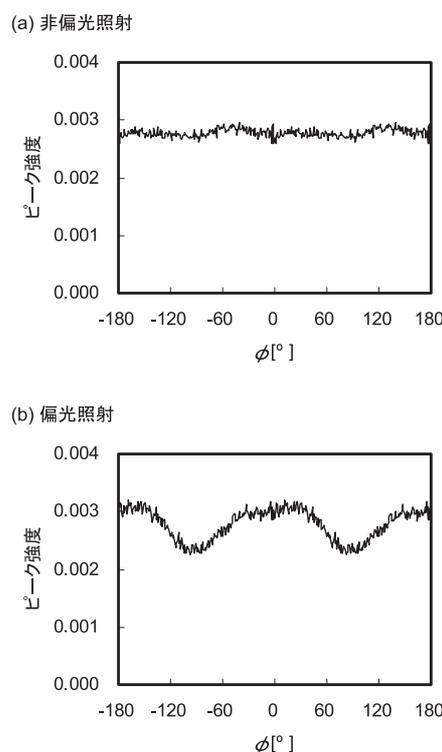


Fig. 3 Azimuthal XRD intensity distribution at $2\theta\chi/\phi=19.5^\circ$ of (a) unpolarized UV-exposed sample and (b) polarized UV-exposed sample.

3. 歪みコレステリック構造の光学特性モデル

3.1 構造複屈折理論⁶⁾

光の波長より十分小さい異方性構造は構造複屈折と呼ばれる複屈折を有している。特に、Fig. 4 に示すような積層構造の屈折率は、

$$n_{x,y}^2 = \sum_a n_a^2 f_a \quad (1)$$

$$\frac{1}{n_z^2} = \sum_a \left(\frac{1}{n_a} \right)^2 f_a \quad (2)$$

と表わすことができる。ここに、 α は材料種、 n_α , f_α はそれぞれ、その材料種の屈折率と体積分率である。

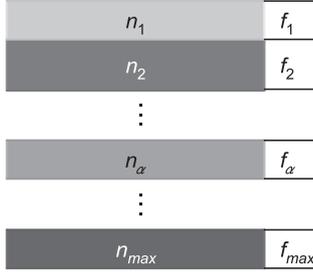


Fig. 4 Illustration of a layered form birefringent medium.

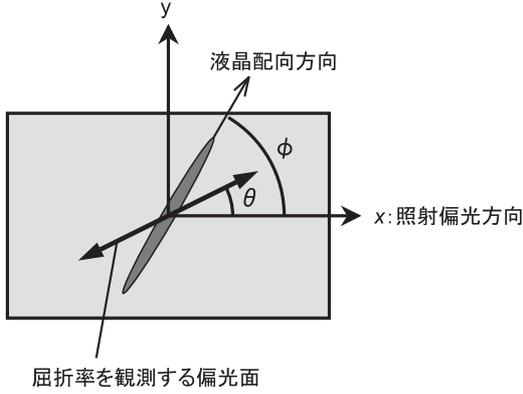


Fig. 5 Illustration of the configuration of a deformed cholesteric film with an incident polarization and a cholesteric layer.

歪みコレステリック構造をモデル化するために、Fig. 5のような座標系を考えた。照射偏光方向であるx軸を0°方向とし、液晶の配向角を ϕ とする。 θ 方向に偏光面を有する光に対して、 ϕ 方向に配向する液晶の屈折率は、

$$n(\theta, \phi) = \left[\frac{\cos^2(\phi - \theta)}{n_e^2} + \frac{\sin^2(\phi - \theta)}{n_o^2} \right]^{-1/2} \quad (3)$$

と書くことができる。歪み構造として歪みパラメータ A を導入し、

$$f(\phi) = \frac{1 + A \cos(2\phi)}{2\pi} \quad (4)$$

のように配向密度分布 (Fig. 6) を仮定すると、(1), (3), (4) 式から、構造複屈折理論により得られる屈折率は、

$$n(\theta)^2 = \int_0^{2\pi} n(\theta, \phi)^2 f(\phi) d\phi \quad (5)$$

となる。遅相軸は照射偏光方向、すなわち $\theta = 0$ であるから、遅相軸屈折率 n_x は、

$$\begin{aligned} n_x &= n(0) \\ &= \left[\int_0^{2\pi} n(\theta, \phi) f(\phi) d\phi \right]^{1/2} \\ &= \left[\int_0^{2\pi} \frac{1 + A \cos(2\phi)}{2\pi} \left[\frac{\cos^2(\phi - \theta)}{n_e^2} + \frac{\sin^2(\phi - \theta)}{n_o^2} \right]^{-1/2} d\phi \right]^{1/2} \\ &= \frac{\sqrt{n_e n_o \{n_e(1+A) + n_o(1-A)\}}}{\sqrt{n_e + n_o}} \end{aligned} \quad (6)$$

と表わされる。同様に、進相軸屈折率 n_y は、

$$n_y = n(\pi/2) = \frac{\sqrt{n_e n_o \{n_e(1-A) + n_o(1+A)\}}}{\sqrt{n_e + n_o}} \quad (7)$$

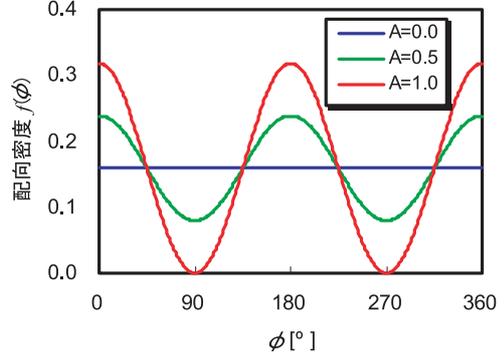


Fig. 6 Angular density distribution of LC alignment with different deformation parameters.

と表わされる。面内複屈折 Δn は、

$$\begin{aligned} \Delta n &= \frac{\sqrt{n_e n_o}}{\sqrt{n_e + n_o}} \left\{ \sqrt{n_e(1+A) + n_o(1-A)} - \sqrt{n_e(1-A) + n_o(1+A)} \right\} \\ &= \frac{A}{2} (n_e - n_o) + \frac{A(A^2 - 4)}{64n_o^2} (n_e - n_o)^3 - \frac{A(A^2 - 4)}{64n_o^3} (n_e - n_o)^4 \\ &\quad + O((n_e - n_o)^5) \\ &\approx \frac{A}{2} (n_e - n_o) \end{aligned} \quad (8)$$

となる。これらの結果より、歪みパラメータ A とコレステリック液晶固有の屈折率 n_e , n_o から、歪みコレステリック構造を有する光誘起型二軸性コレステリック液晶の屈折率構造を構造複屈折理論により記述することができた。この理論により導かれる屈折率は、厚み方向の構造に依存せず、液晶分子の配向方向の密度分布のみによって記述されることがわかった。

3.2 Berreman の 4×4 行列法⁷⁾

構造複屈折理論は、コレステリックピッチが波長に比べて十分小さいときに成立する。そこで、光学異方性媒体中の光の伝播を厳密に解くために、Berreman による 4×4 行列法を導入して、歪みコレステリック構造に対する光学特性モデルを導出した。Berreman の 4×4 行列法によると、厚み方向の位置 z で Fig. 5 に示したような ϕ 方向に配向している微小厚み Δz の領域への正面入射は、

$$\Psi(z + \Delta z) = \exp(ik\mathbf{D}(z)\Delta z)\Psi(z) \quad (9)$$

$$\mathbf{D}(z) = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ D_{21}(z) & 0 & D_{23}(z) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ D_{23}(z) & 0 & D_{43}(z) & 0 \end{bmatrix} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} D_{21}(z) &= n_o^2 \sin^2 \phi(z) + n_e^2 \cos^2 \phi(z) \\ D_{23}(z) &= (n_e^2 - n_o^2) \sin \phi(z) \cos \phi(z) \\ D_{43}(z) &= n_e^2 \sin^2 \phi(z) + n_o^2 \cos^2 \phi(z) \end{aligned} \quad (11)$$

と書ける^{7), 8)}。 $\phi(0) = 0$ とするため、 $\theta = 0$ とした。 \mathbf{D} は微分伝播マトリクスと呼ばれる。コレステリック構造において、 ϕ は (4) 式を満たす z の関数であるため、

$$z(\phi) = \frac{p(\phi + \frac{1}{2} A \sin 2\phi)}{2\pi} \quad (12)$$

の逆関数として表わされる。

(9)～(12)式より、ピッチ p のコレスティック構造中の正面入射における光の伝播は、

$$\Psi(p) = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \underbrace{[\exp(ik\Delta z \mathbf{D}((N-1)\Delta z)) \cdots \exp(ik\Delta z \mathbf{D}(0))] \cdot \Psi(0)}_{\mathbf{D}_{Ch}} \quad (13)$$

ただし、 $p = N\Delta z$

と記述することができる。上記より、厚みの極限值ゼロであるところの $\Delta z = 0$ における微分伝播マトリクスを考慮すると、歪みコレスティック構造を表わす微分伝播マトリクス \mathbf{D}_{Ch} となる。(13)式により、歪みコレスティック液晶中の光の伝播を記述できる。

3.3 Berremanの4×4行列法と構造複屈折理論の比較

3.2節で導出したように、Berremanの4×4行列法を用いることにより、歪みコレスティック液晶中の光の伝播を厳密に記述することができるが、さらに、 $kp \ll 1$ 、すなわちコレスティックピッチが光の波長より十分小さい時、(13)式は次のように近似できる。

$$\Psi(p) \cong (1 + ikp \mathbf{D}_{Ch}) \Psi(0) \quad (14)$$

ここに、

$$\mathbf{D}_{Ch} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ D_{21} & 0 & D_{23} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ D_{23} & 0 & D_{43} & 0 \end{bmatrix} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \overline{D_{21}} &= \frac{1}{p} \int_0^p [n_o^2 \sin^2 \phi(z) + n_e^2 \cos^2 \phi(z)] dz \\ \overline{D_{23}} &= \frac{1}{p} \int_0^p [(n_e^2 - n_o^2) \sin \phi(z) \cos \phi(z)] dz = 0 \\ \overline{D_{43}} &= \frac{1}{p} \int_0^p [n_e^2 \sin^2 \phi(z) + n_o^2 \cos^2 \phi(z)] dz \end{aligned} \quad (16)$$

である。

一方、主屈折率 n_x , n_y , n_z , 厚み d の二軸性媒体に正面から入射した光の伝播は、

$$\Psi(d) = \exp(ik \mathbf{D}_{Biax} d) \Psi(0) \cong \exp(1 + ik \mathbf{D}_{Biax} d) \Psi(0) \quad (17)$$

と記述され、二軸性媒体の微分伝播マトリクス \mathbf{D}_{Biax} は以下のように記述される。

$$\mathbf{D}_{Biax} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ n_x^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & n_y^2 & 0 \end{bmatrix} \quad (18)$$

(14), (15), (17), (18)式を比較することにより、

$$\begin{aligned} n_x &= \sqrt{\frac{1}{p} \int_0^p [n_o^2 \sin^2 \phi(z) + n_e^2 \cos^2 \phi(z)] dz} \\ &= \sqrt{n_o^2 \sin^2 \phi(z) + n_e^2 \cos^2 \phi(z)} \\ &= \sqrt{n_o^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{A}{4}\right) + n_e^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{A}{4}\right)} \\ n_y &= \sqrt{\frac{1}{p} \int_0^p [n_e^2 \sin^2 \phi(z) + n_o^2 \cos^2 \phi(z)] dz} \\ &= \sqrt{n_e^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{A}{4}\right) + n_o^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{A}{4}\right)} \end{aligned} \quad (19)$$

が得られる。ただし、

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \phi(z)} &= \frac{1}{p} \int_0^p \cos^2 \phi(z) dz = \frac{1}{p} \int_0^{2\pi} \cos^2 \phi(z) \cdot z' dz = \frac{1}{2} + \frac{A}{4} \\ \overline{\sin^2 \phi(z)} &= \frac{1}{2} - \frac{A}{4} \end{aligned} \quad (20)$$

である。

(19)式はコレスティックピッチが光の波長より十分小さい時の解であるが、構造複屈折理論による結果(6), (7)式と異なっているように見える。しかし、(19)式より Δn を求めると、

$$\begin{aligned} \Delta n &= \sqrt{n_o^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{A}{4}\right) + n_e^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{A}{4}\right)} - \sqrt{n_e^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{A}{4}\right) + n_o^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{A}{4}\right)} \\ &= \frac{A}{2} (n_e - n_o) + \frac{A(A^2 - 4)}{64n_o^2} (n_e - n_o)^3 - \frac{A(A^2 - 4)}{64n_o^3} (n_e - n_o)^4 \\ &\quad + O((n_e - n_o)^5) \\ &\cong \frac{A}{2} (n_e - n_o) \end{aligned} \quad (21)$$

となり、4次の項まで一致する。5次以上の項は一致しないが、十分な精度で二つの理論は一致していることが明らかとなった。

この比較から、歪みコレスティック構造から観測される二軸性は、この近似的な屈折率に基づく構造であることがわかった。しかしながら、実際の試料で得られている約100 nm前後のピッチのコレスティックに対して(13)式を適用すると、 \mathbf{D}_{Ch} が(15)式の形からわずかにずれることがわかっており、理論上厳密な二軸性であるとは言えない。つまり、歪みコレスティック構造は擬似的な二軸性であることが示唆された。

4. まとめ

光誘起型二軸性液晶の主屈折率を、ピッチが光の波長より十分小さい時に成立する構造複屈折理論と、Maxwell方程式の厳密解が得られるBerremanの4×4行列法の二つの理論から導くことに成功した。光誘起型二軸性液晶の主屈折率は、液晶の屈折率 n_e , n_o と歪みコレスティック構造の歪みパラメータ A によって求められることを示した。また、二つの異なる理論から出発して得られた二つの解が、ピッチが光の波長より十分小さい時に一致することを明らかにした。また、歪みコレスティック構造において観測される光学特性は、厳密な二軸性でなく擬似的な二軸性(pseudo-biaxial)であることが示唆された。今後、X線回折により得られる歪みコレスティック構造と、レターデーション測定により得られる光学特性の相関解析を行ない、巨視的な光学特性から歪みコレスティックの微視的な構造解析に結びつけることができると期待している。

謝辞

X線回折測定は、当社R&D統括本部解析技術センターの吉兼光雄氏に行なっていただいた。また、Berremanの4×4行列法に基づく導出は、当社R&D統括本部フラットパネルディスプレイ材料研究所の実藤竜二氏、

R&D統括本部ソフトウェア開発センターの野口高史氏
にご協力いただいた。ここに深く謝意を表します。

参考文献

- 1) Born, M.; Wolf, E.. Principles of Optics. 7th (expanded) ed. Cambridge University Press, 1999, p. 805.
- 2) Kim, K. -H.; Lyu, J. -J.; Chung, D. -H.; Verrall, M.; Slaney, K.; Perrett, T.; Parri, O.; Lee, S. -E.; Lee, H. -K.. Biaxial Integrated Optical Film for VA Mode LCD's Made from In-Situ Photopolymerised Reactive Mesogens. Proc. IDRC 24, 773 (2004).
- 3) Amimori, I.; Suzuki, S.; Obata, F.; Ruslim, C. Deformed Nanostructure of Photo-induced Biaxial Cholesteric Films and Their Application for VA Mode LCDs. J. Soc. Inf. Display 13, 799 (2005).
- 4) Suzuki, S.; Obata, F.; Amimori, I.; Katagiri, T.; Mizutani, H.. Retardation-adjustable Photo-induced Biaxial Cholesteric Films for VA-LCDs. SID Symposium Digest 37, 1539 (2006).
- 5) Broer, D. J.; Mol, G. N.; Van Haaren J. A. M. M.; Lub, J.. Photo-Induced Diffusion in Polymerizing Chiral-Nematic Media. Adv. Mater. 11, 573 (1999).
- 6) Gu, C.; Yeh, P.. Form birefringence dispersion in periodic layered media. Opt. Lett. 21, 504 (1996).
- 7) Berreman, D. W.. Optics in Stratified and Anisotropic Media: 4×4 -Matrix Formulation. J. Opt. Soc. Am. 62, 502 (1972).
- 8) Wöhler, H.; Haas, G.; Fritsch, M.; Mlynski, D.A.. Faster 4×4 matrix method for uniaxial inhomogeneous media. J. Opt. Soc. Am. A. 5, 1554 (1988).

バリウムフェライト磁性体を用いた 塗布型磁気記録媒体の高密度化研究

野口 仁*, 永田 武史*, 松本 彩子*, 遠藤 靖*,
原沢 建*, 小柳 真仁*, 阿部 直人*, 斉藤 真二*

Study on High Recording Density of Barium-Ferrite Particulate Media

Hitoshi NOGUCHI*, Takeshi NAGATA*, Ayako MATSUMOTO*, Yasushi ENDO,
Takeshi HARASAWA*, Masahito OYANAGI*, Naoto ABE*, and Shinji SAITO*

Abstract

A magnetic recording medium with an ultra-thin magnetic layer containing fine barium-ferrite particles with high-coercivity was produced by using advanced dispersion and precision coating technologies. Using a giant magneto-resistive head and a partial-response maximum-likelihood channel, we evaluated signal-to-noise ratios, byte-error rates and pulse widths. The results indicate the feasibility of approximately as high as 16 Gbits/in² recording density.

1. はじめに

塗布型磁気テープは、記録再生・保存に対する信頼性が高く、低コストなため、データのバックアップや長期保存用途に広く用いられている。近年、情報量の飛躍的な増加に伴って、磁気記録媒体の高容量・高密度化のニーズはますます高まっている。

塗布型磁気記録媒体の高密度記録を達成するには、微粒子磁性体を均一に分散し、薄層塗布することが必要になってきており¹⁾、微粒子メタル (MP) 磁性体と薄層塗布技術を用いて、面記録密度 1Gbits/in²に相当する、1巻当たり1テラバイト (TB) の磁気テープの可能性検証が報告されている²⁾。しかし、メタル磁性体は磁化の発現がその形状磁気異方性に由来するため、微粒子化に伴い、高い抗磁力を保つことが困難になってきており、これに代わって、磁化の発現が結晶磁気異方性に由来し、高抗磁力で微粒子化が可能であるバリウムフェライト (BaFe) 磁性体が提案されている³⁾。

本報告では、新しく開発した微粒子バリウムフェライト磁性体を用いた、塗布型磁気記録媒体の記録密度特性について解説する。

2. 実験方法

2.1 BaFe メディアの作成

本報告では、2種類のBaFe磁性体と、比較用に1Gbits/in²技術発表に使用したMP磁性体を準備した。これら磁性体の特性をTable 1に、BaFe磁性体の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像をFig. 1に示した。BaFe磁性体は、MP磁性体に比較して磁性体体積が小さいが、高い抗磁力を保つことができている。また、飽和磁化量 (σ_s) は小さい。

Table 1 Properties of Barium-ferrite Magnetic Particles and Metal Magnetic Particles.

	Barium-ferrite		Metal
	A (for Tape)	B (for Disk)	
*Size (nm)	21	21	45
Volume (nm ³)	2100	2100	3300
Coercivity (kAm)	160	209	168
(Oe)	2010	2630	2110
σ_s (Am ² /kg)	50	46	110

*Size based on plate diameter for barium-ferrite particles, and maximum length for metal particles.

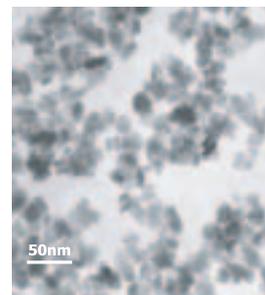


Fig. 1 TEM image of barium-ferrite particles.

本誌投稿論文 (受理 2006 年 11 月 22 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 Laboratories

Research & Development Management Headquarters

FUJIFILM Corporation

Ohgi-cho, Odawara, Kanagawa 250-0001, Japan

これら3種類の磁性体を用いて、Table 2に示した層構成、磁気特性の2種類の磁気テープと1種類のフレキシブル磁気ディスクを作成した。

Table 2 Properties and Layer Structures of the Experimental Media.

Media form	Tape		Flexible disk	
	Barium-ferrite A	Metal	Barium-ferrite B	
Magnetic Particle				
Media layer structure				
Magnetic layer thickness	nm	65	100	80
Under layer thickness	um	1.5	1.5	1.0
Base film thickness	um	6.0	5.2	53
Base film type		PEN	PEN	PEN
Back coat thickness	nm	0.5	0.5	None
Media characteristics				
Hc	kA/m	150	188	197
Mrt	mA	2.9	19.7	4.3
SQ		0.4	0.8	0.4
SQ _⊥		0.6	0.3	0.6
Ra	nm	2.0	2.5	3.0

**SQ_{||} and SQ_⊥ are squareness ratios in the longitudinal and perpendicular directions, respectively.

一般的に、微粒子磁性体は凝集力が高いために分散安定化処理が必要である。特に、BaFe磁性体は板状で板面同志が凝集しやすいために、高分子結合剤の官能基量や分子構造を工夫することで適当な吸着層を形成し、分散安定化を行なった。BaFe磁性体Aを用いて作成した磁気テープ表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真をFig. 2に、分子間力顕微鏡（AFM）像をFig. 3に示した。微粒子のBaFe粒子が均一に分散安定化されており、MPテープよりも平滑な表面性が得られている。

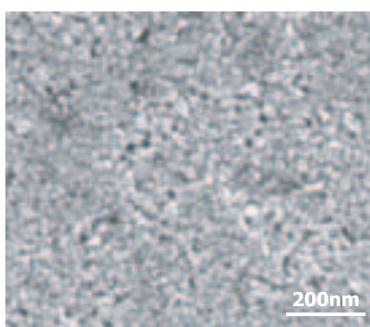


Fig. 2 Surface SEM image of the barium-ferrite tape.

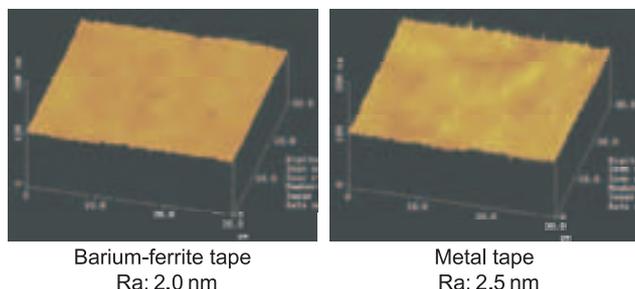


Fig. 3 AFM images of the barium-ferrite tape and the metal tape.

また、Fig. 4にBaFeテープのTEMによる断面写真を示した。65nmという超薄磁性層が均一に塗布されている。

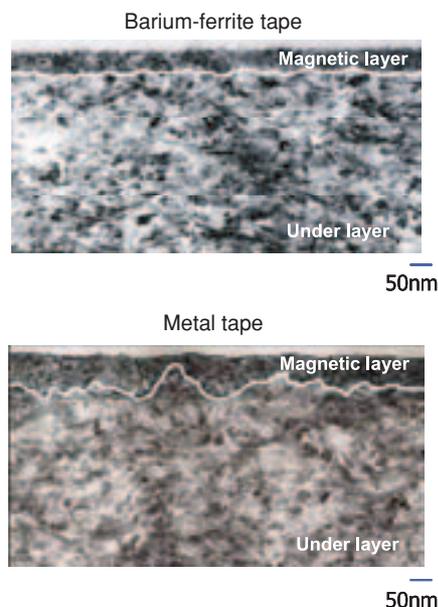


Fig. 4 Cross-section TEM images of the barium-ferrite tape and the metal tape.

2.2 電磁変換特性の測定方法

本報告では、ドラムテスタによる磁気テープ評価と、1.8吋フォームファクターのフレキシブル磁気ディスクドライブによる磁気ディスク評価を行なった。それぞれの評価系で使用した磁気ヘッドの仕様をTable 3に示した。今回準備したディスク用磁気ヘッドは、テープ用磁気ヘッドに比べて記録の書き込み能力が高い、再生トラック幅が狭い、シールド間距離が短いなど、高密度記録のポテンシャルを見きわめるのに適している。

Table 3 Head Specifications.

		Test Head 1 (for Tape)	Test Head 2 (for Disk)
Recording Head			
Head type		Metal-in-gap	Thin film
Write track width	um	20	0.42
Write gap length	um	0.2	0.13
Write pole Bs	T	-	1.8
Playback Head			
Head type		GMR	GMR
Read track width	um	1.5	0.28
Shield-to-shield spacing	um	0.16	0.13

ドラムテスタによる磁気テープ評価は、スペクトラムアナライザを用いてシグナル・ノイズスペクトラムを測定し、SNRは200KFCIの信号出力と0から400KFCIの積分ノイズとの比で算出した。また、孤立波形はデジタルオシロスコープによる33.3KFCI信号を採用し、波形の半値幅をPW50として算出した。なお、テープとヘッドの相対速度は2m/sで評価を実施した。

フレキシブル磁気ディスク評価用のドライブは、プリアンプとしてTI社製SR1644、リードチャンネルとしてAgere社製Copperheadを搭載し、回転速度4200rpmでチャンネル後のSNRとバイト・エラー・レートの評価を行なった。メディアにはサーボ信号を書き込み、サーボオントラック状態で、0.28 μm という非常に狭いトラック幅での評価を可能にした。

3. 実験結果

3.1 BaFeテープとMPテープの記録密度特性比較

Fig. 5に線記録密度200KFCIにおけるBaFeテープとMPテープのシグナル・ノイズ・スペクトラムを示した。BaFeテープはMPテープとほぼ同等の再生出力が得られているにもかかわらず、モジュレーションノイズが非常に低く、SNRで23.5dBとMPテープより9dB高い値を示した。さらに、Fig. 6に200KFCIの記録信号の磁気力顕微鏡 (MFM) 像を示しており、MPテープと比較して、BaFeテープに記録された信号の分解能が高いことがわかる。

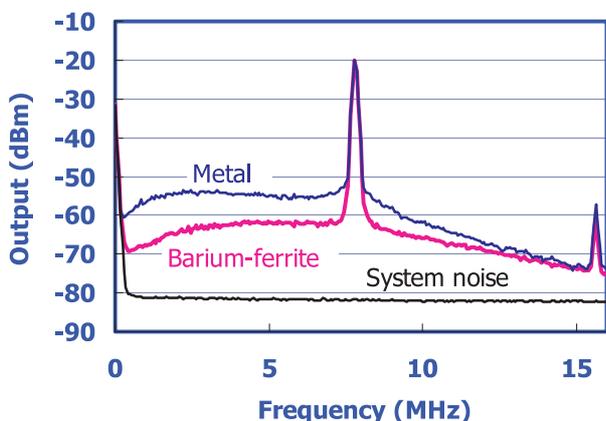


Fig. 5 Signal and modulation noise spectra. The SNR of the barium-ferrite tape was 23.5dB, and the output level was -20.5dBm. The SNR of the metal tape was 14.5dB, and the output level was -21.8dBm.

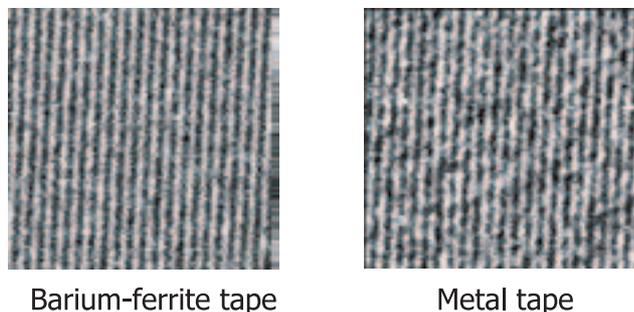


Fig. 6 MFM images of recorded signals at 200 KFCI.

このように、BaFeテープのモジュレーションノイズが低い理由は、磁性体体積が小さいこと、磁性層表面が平滑なこと、磁性層の厚み変動が小さいことに由来していると考えられる。

Fig. 7に両テープの孤立波形を示した。MPテープのPW₅₀が279nmであるのに対して、BaFeテープのPW₅₀は172nmと非常に狭く、高密度記録に適している。これは、BaFeテープの磁性層厚が薄いこと、磁性層表面が平滑なこと、垂直磁化成分をもっていることに由来すると考えている。一方で、この垂直磁化成分が原因で孤立波形の対称性が損なわれており、信号処理による波形等価が必要となっている。

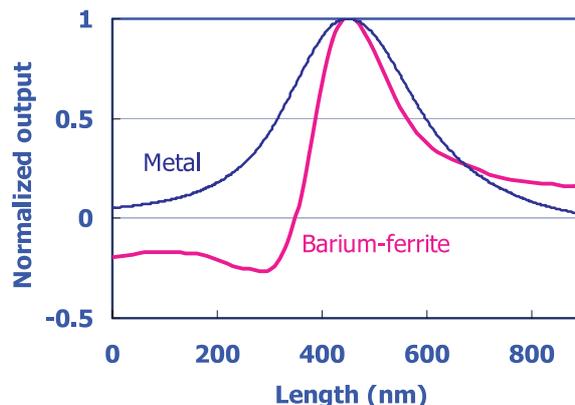


Fig. 7 Isolated pulse waveforms. PW₅₀ of the barium-ferrite tape was 172 nm. PW₅₀ of the metal tape was 279 nm.

Fig.8に再生出力の周波数特性を示した。BaFeテープのPW₅₀が狭いことを反映して、200KFCI以上の高い線記録密度領域でMPテープより高い再生出力を示した。

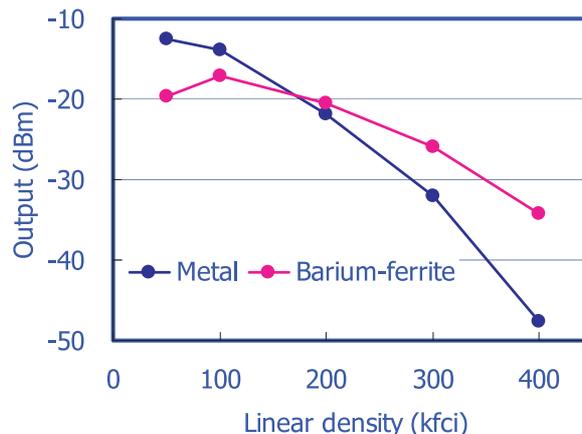


Fig. 8 Frequency response of the barium-ferrite tape and the metal tape.

3.2 BaFeメディアが達成できる面記録密度の見積もり

今回準備したフレキシブル磁気ディスクドライブは、①高密度記録に適した磁気ヘッドを搭載している、②最新のPRMLチャンネルを搭載している、③サーボトラッキングにより狭トラックでの評価が可能である、という特徴があり、メディアの記録密度特性に関するポテンシャルを評価する上で有効である。

Fig. 9にPRMLチャンネル前後の波形データを示した。波形等価前のプリアンプ出力では波形が非対称になっ

ているのに対し、チャンネル後の出力波形は対称性が改善されており、バリウムフェライトの波形等価の見通しが得られた。

Before waveform equalization (Pre-amp output)



After waveform equalization (Output after FIR filter)



Fig. 9 Barium-ferrite waveforms before and after PRML channel. The preamp output gives an asymmetrical waveform, which becomes more symmetrical after FIR filtering.

本 PRML チャンネルを用いた場合の線記録密度とチャンネル後の SNR の関係を Fig. 10 に示した。再生トラック幅 $0.28 \mu\text{m}$ の GMR ヘッドを用いて、線記録密度 350KBPI で 19.3dB というシステム設計可能な SNR 値を得た。

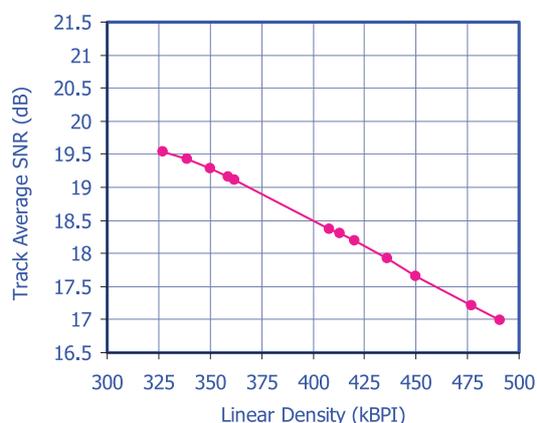


Fig. 10 SNR versus linear density plots for the barium-ferrite disk. The SNR of the barium-ferrite disk at 350KBPI was 19.3dB.

Fig. 11 では同チャンネル、ヘッドも用いた場合の線記録密度とバイト・エラー・レートの関係を示した。線記録密度 350KBPI において $8\text{E-}4$ のバイト・エラー・レートが得られた。

現行テープシステム同様、トラックピッチと再生トラック幅の比を 2:1 と仮定すると、本条件はトラック密度 45.4KTPI に相当し、線記録密度 350KBPI と併せて、 15.9Gbits/in^2 と 1TB 技術発表に使用したメタルテープの約 16 倍の面記録密度を達成できる見込みとなる。

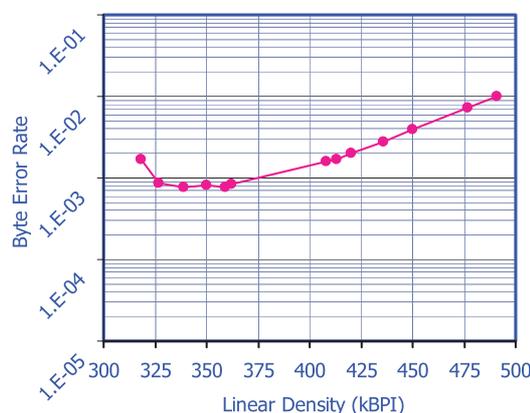


Fig. 11 Byte error rate versus linear density plot for the barium-ferrite disk. The byte error rate of the barium-ferrite disk at 350KBPI was $8\text{E-}4$.

4. まとめ

高い抗磁力を持った微粒子バリウムフェライト磁性体を均一に分散し、65nm 厚に薄層塗布して得られた磁気テープと GMR ヘッドの組み合わせにより、1TB 技術発表に使用したメタルテープに対して、大幅な SNR および分解能の向上を達成することができた。本磁気テープを使用し、IBM アルマデン研究所（米国カリフォルニア州）との共同研究により、記録密度が現行テープ比で 15 倍以上となる 6.67Gbits/in^2 のリニアデータ記録に世界で初めて成功した。これにより、1 巻当たりの記録容量が現行 LTO テープ比で 20 倍となる、8TB の大容量磁気テープの開発が、将来的に可能となる見通しを得た。

さらに、高精度サーボトラッキング技術や最新 PRML チャンネル技術を組み合わせることで、面記録密度 16Gbits/in^2 を達成できる見通しが得られており、本技術が次世代磁気テープのマイグレーションを描く上で、有力な候補になると確信している。

参考文献

- 1) K. Ejiri; T. Sugizaki; R. Taguchi; K. Majima; K. Muto; T. Uehara; H. Okuda. "Investigation of particulate media with an ultra-thin magnetic layer suitable for MR heads on a rotating drum". IEEE Trans. Magn., **37** (4), 1605-1608 (2001).
- 2) IBM. [Online]. Available : <http://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/732.wss>
- 3) 齊藤真二, 野口仁, 遠藤靖, 江尻清美, 萬代俊博, 杉崎力. 富士フイルム技術報告. No.48, 71-75 (2003).

表面グラフトポリマーを使った高密着微細配線の形成

川村 浩一*, 佐藤 弘司*, 加納 丈嘉*, 鶴見 光之**

Surface Graft Polymer Interlayer as a Means of Improving Adhesion of Copper for Fine-pitch Printed Wiring Boards

Koichi KAWAMURA*, Hiroshi SATO*, Takeyoshi KANO*, and Mitsuyuki TSURUMI**

Abstract

Today, fabrication of fine-pitch wiring board (PWB) is a limiting factor for downsizing electronic devices. In order to break through the limit, a new process to form a conductive layer on a smooth dielectric substrate with sufficient peel strength is required. We report here on a novel surface photografting-based process to form a highly adhesive copper layer. A thin layer of photografted polyacrylic acid was formed on the surface of the substrate, followed by adsorption of silver (I) ions. Via electroless plating, the adsorbed silver ions were reduced to form silver nanoparticles which function as an adhesion promoter between the substrate and a copper layer to be provided thereon. The sample obtained by subsequent electroplating showed sufficient peel strength as large as 1.1 kN/m.

1. はじめに

従来、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂などの絶縁樹脂の表面に形成されるプリント銅配線は、マザーボード基板で $100\ \mu$ 程度、半導体パッケージ分野で $20\text{--}30\ \mu$ 程度の配線が使用されている。しかし、近年の電子機器の高密度化・小型化に伴い、プリント銅配線にはさらに微細な配線が求められるようになってきており、半導体パッケージ基板などの最先端分野では、2010年にライン/スペース $10\ \mu$ の超微細化に進行すると報告されている¹⁾ (Fig. 1)。また、これらの微細化のトレンドに付け加えて、今後、CPUにおける周波数は 10GHz 以上になると予想され、これらの高速デジタル信号でも伝送損失の少ない配線が求められている。伝送損失を少なくするには、絶縁性基板の低誘電率化のほかに導体である銅配線の表面平滑化が必要である。しかし、従来の銅配線では銅/基板界面間での密着を確保するために樹脂表面を凹凸化しており、今後、必要とされる微細化、高周波化に対応することが困難であった。

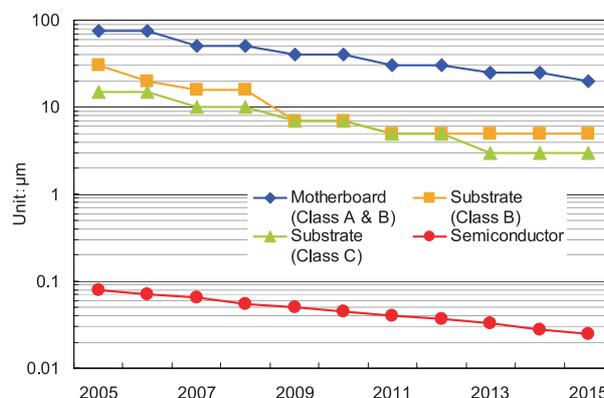


Fig. 1 Road map for semiconductors and packages downsizing.

本稿では、銅と樹脂という、本来密着しにくい異種材料を接合する従来の技術とその問題点を紹介し、それに代わるものとして最近活発に行なわれている密着技術について解説する。次いで、今回、われわれが開発した、樹脂表面を凹凸化しなくても高い密着を発現

本誌投稿論文 (受理 2006 年 12 月 4 日)

*富士フイルム (株) R&D 統括本部
有機合成化学研究所
〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 577
*Synthetic Organic Chemistry 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
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

する新しい技術について、その開発のコンセプトと内容について紹介する。

2. 異種材料接合のための基板表面修飾技術

前節で述べたように、従来、樹脂表面と銅との密着はアンカー（投錨）効果により達成されている。すなわち、基板の表面を過マンガン酸塩などの化学的な処理で樹脂表面を粗面化し、この上にセミアディティブ法で銅配線が形成される。基板表面粗面化の程度は、Rz（十点平均粗さ）の値で $2\sim 3\mu\text{m}$ もあるために、 10μ 以下の微細なパターンを形成しようとしても、表面粗度の影響により配線の形状を直線状とするのは困難であった。また、同時に、高周波電流を流した際の伝送損失も大きくなるという問題もあった。

これらの問題点を解決するために、平坦な基板でも密着を発現する新しい技術の研究が大学、企業において非常に活発に行なわれている²⁾⁻⁴⁾。これらは、従来の過マンガン酸を用いた数ミクロン単位での表面変性ではなく、光酸化分解²⁾や加水分解反応^{3),4)}を用いて数十nmから100nm程度のごく薄い変性（表面修飾）層を形成し、その内部にめっき触媒となるナノ粒子を形成して、それを基点としてめっきを行なうことで高い密着を発現している。いずれの方法も樹脂表面の凹凸（Rz）は数十nmのレベルであり、ほぼ平坦な基板に実用上十分な密着を示すと報告されている。しかし、実用的に製造するには、処理時間が長いことなど、幾つかの問題があると推定される。

3. 表面グラフトを用いた表面修飾技術

表面グラフト法とは、基板表面を照射などによりラジカルなどの活性種を発生させ、それを基点に基板の表面からモノマーの重合を行ない、基板に直接結合したポリマーを形成する表面修飾法であり、以前から基板表面の親水化処理もしくは生体物質の接着性をコントロールする技術として、親水性フィルム、人工血管などの分野で利用されている⁵⁾。

表面グラフトの例として、ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）表面をポリアクリル酸で表面修飾したフィルムの断面図をFig. 2に示す。PETフィルムにアクリル酸モノマーを浸漬させ、紫外線照射するだけでPETフィルムに 0.1μ 程度の薄層のポリアクリル酸をグラフト（接ぎ木）することができ、疎水的なPET表面を親水的な表面に変換することができる⁶⁾。



Fig. 2 Cross-sectional view of a PET film photografted with use of acrylic acid.

表面グラフト法では、生成するポリマーと基板とは共有結合で結ばれているため、生成したポリマー層は基板の上に非常に強固に密着したものとなる。また、ポリマー層は基板の性質とは関係なく選択でき、目的とした機能を発現できるようなポリマーを幅広く選択することが可能である。従って、これまで研究が行なわれてきたアルカリ処理、UV照射による表面分解などの表面修飾法に比べて、表面の化学組成が制御しやすく、かつ、表面に生成したグラフト層は基板と結合したものであるために、より強固な密着が期待できる。

われわれは、基板表面の修飾方法として、光化学的に制御可能な表面グラフト法を採用し、その方法で作成された薄膜に金属ナノ粒子を吸着させ、それを触媒として銅めっきを施すことにより、銅/基板界面間で高い密着を発現しようと試みた。

4. 表面グラフトを用いた銅/基板密着技術

われわれは、まず、基板表面とモノマーとを接触させた状態で光照射し、表面グラフトポリマーを形成させた。次に、生じた表面グラフトポリマーにめっき触媒を吸着させ、それを核にしてめっきを行なうことで銅層を形成した。使用するモノマーとしては、めっき触媒の吸着性の観点からアクリル酸を選択した。具体的な工程をFig. 3に示す。

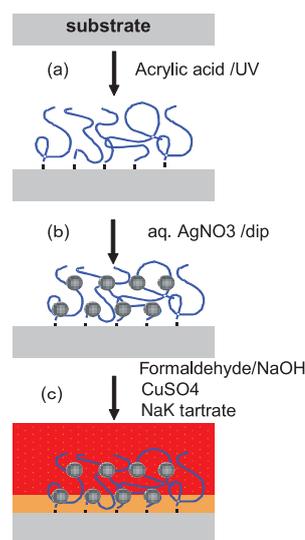


Fig. 3 Three steps for copper layer formation based on surface grafting of acrylic acid.

この工程で、めっき触媒は、生成したアクリル酸グラフトポリマーを硝酸銀溶液に浸漬しアクリル酸銀塩に変換した後、めっき浴で銀イオンを銀粒子に還元することにより作成した。そして、この還元プロセスと同時に、この粒子を触媒とした無電解めっきが進行する。

これらの工程が実際どのように進行しているかを解析した⁷⁾。まず、(b)において硝酸銀溶液の浸漬により、銀イオンは定量的にポリアクリル酸に吸着され、膜内部に均一に分布していることが断面FE-TEMにより確認

された。また、(c)の工程で、ホルマリンの還元によって生成した銀粒子はグラフト層内部に均一に存在するのではなく、グラフト層表面付近に偏在化していることが断面SEMにより確認できた。この銀粒子を触媒として無電解めっき（ホルマリン/酒石酸NaK/NaOH/CuSO₄）を行なった後、密着強度を測定するために電気めっきで銅層を厚付けした。この結果、基板が平坦（Rz < 0.1 μ）であるにもかかわらず、高い密着（1.1kN/m）を示すことが明らかとなった。

Faupelらは、有機材料と無機材料との界面に微細なナノ粒子を分散させることで、有機材料と無機材料との密着性が改良することを報告している⁸⁾。われわれの手法で得られた有機層（グラフト層）/銅層の界面には、Faupelらと同様に、有機層上部に銀のナノ粒子が偏在化していることから、このナノ粒子ナノコンポジット層の形成により密着が向上したと推定される。

5. 表面グラフトを用いた微細配線形成技術

上記の検討から、本システムを用いると、従来はトレードオフの関係であった平坦/密着の関係が解消できることが原理的にわかった。そこで、次に、この手法を用いて微細配線形成の検討を行なった。まず、実用的な観点から、グラフトさせる重合性化合物をアクリル酸から重合性の不飽和二重結合を有するアクリル酸ポリマーを使用した。

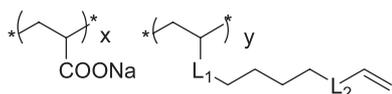


Fig. 4 Structure of the copolymer with an unsaturated double bond in its side chain used in the present study.

このポリマーを使用することで、膜の状態での取り扱いが可能となり、パターン露光などの操作が容易になる。すなわち、このポリマーを基板に塗布し、マスクを通した露光の後、前記と同様な無電解めっきを行なうことで平坦な基板に微細な配線を形成することができる。Fig. 5には基板平坦度（Rz）0.1以下の基板に膜厚2.9 μ、ライン幅20 μで作成した写真を示す。従来、銅パターンを形成するにはレジスト塗布・露光・現像・剥離の操作が必須であったが、本方式ではこれらの煩雑な操作を行なうことなく、直接に基板上に高密着で銅配線を形成することができる。



Fig. 5 Copper fine pattern obtained by direct metalization.

上記の方法は、直接に銅配線を作成する方法としては優れているが、無電解めっきだけで銅をつけているために10 μ程度の厚みのある銅を形成するには長時間を必要とする。そこで、厚みのある銅が必要な用途には、Fig. 6に示したように、まず、全面に露光シグラフトを全面に設けた後、無電解めっきにより下地全面にめっきを行なってレジストパターンを形成し、次に、電気めっきを行なうことで厚みのある銅パターンを得ることができる。作成した銅パターンのSEM写真（Fig. 7）から、ライン幅10 μ、膜厚10 μができることを、確認した。また、銅箔の密着強度は、全面に形成した銅箔のピール試験から実用的に十分なピール強度が得られることを確認した。また、このサンプルの断面写真（Fig. 8）から、基板/銅界面には10-20nm程度のナノ微粒子が存在しており、モデル系と同様、二重結合を有するポリマーを使用した系でも、界面付近のナノコンポジット構造が密着発現の機構として作用していると推定される。

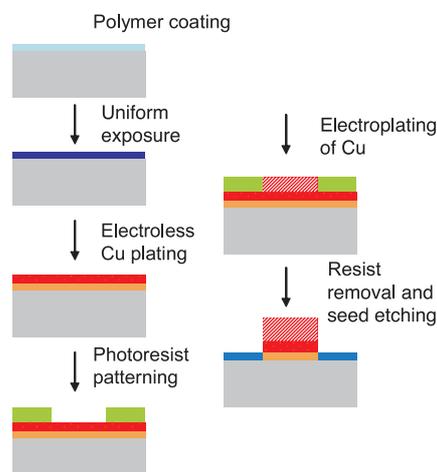


Fig. 6 Steps for copper pattern formation using surface grafting coupled with photoresist patterning.

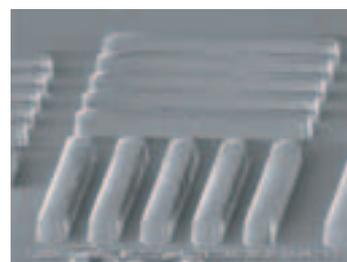


Fig. 7 Copper fine pattern obtained by surface grafting and photoresist patterning.

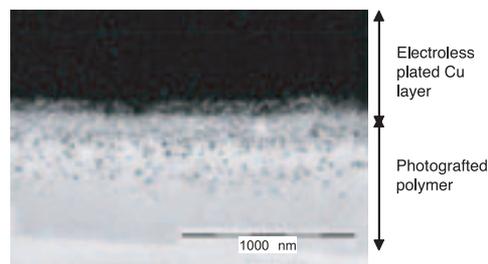


Fig. 8 Cross-sectional view of a film comprising a final copper layer and a photografted polymer layer.

6. まとめ

われわれは、従来のセミアディティブ法ではトレードオフの関係となり両立が困難であった平滑な基板に、高い密着力を発現する新規な基板/銅界面密着技術を開発した。さらに、この技術を用いて微細な配線を形成することも可能となった。この技術は、平滑な基板に微細配線を形成できることから、高周波領域での伝送損失を抑える点でも有利であると考えられる。

電気配線材料として実用化するためには、単なる微細化、高密着を満足するだけでなく、素子の信頼性を確保するために高温・高湿条件下での長期信頼性が要求される。今後、これらの信頼性の確認を行なっていく予定である。

参考文献

- 1) 宇都宮久修. NAVIGATOR. **5** (2006).
- 2) 別所毅, 井上浩徳, 小岩一郎, 本間英夫. 表面技術. **57**, 49 (2006).
別所毅, 田代雄彦, 本間英夫. エレクトロニクス実装学会誌. **9**, 472 (2006).
- 3) 片山直樹, 藤田寿雄, 内野広治. 第16回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集. **63**. (2006).
- 4) Akamatsu, K.; Nakahashi, K.; Nawafune, H.. Eur. Phys. J.D.. **24**, 377. (2003).
縄船秀美, 赤松謙祐. Uyemura Technical Reports. **58**, 3. (2005).
- 5) Advincula, R.C.; Brittain, W.J.; Ruhe, J.. Polymer Brushes. Wiley-VCH, 2004.
- 6) Uchida, E.; Uyama, Y.; Ikada, Y.. J. Apply. Poly. Sci.. **47**, 417 (1993).
- 7) Kano, T.; Kawamura, K.. PMSE preprints. **94**, 495 (2006).
- 8) Beshtolsheim, C. V.; Zaporotchenko, V.; Faupel, F.. Applied Surface Science. **151**, 119 (1999).

ダイコーティングにおけるビード上流側内部流動が 下流側メニスカスに及ぼす影響

奥田 敦子*

Effect of the Liquid Flow inside the Upstream Coating Bead on the Downstream Meniscus in Die Coating

Atsuko OKUDA*

Abstract

Behavior of the downstream meniscus is critical for understanding the low flow limit of die coating. In this paper, we measure the pressure difference across the downstream meniscus and predict the profile of the downstream meniscus using the Laplace theorem. Comparison of the measured pressure at the downstream meniscus with the theoretical value verifies the validity of the Ruschak-Higgins model which determines the low coating limit in die coating.

1. はじめに

ダイコーティング (Fig. 1) とは、バックアップロール上を走行する支持体上に、コーティングギャップと呼ばれる間隙をあけてダイスロットから塗布液を塗布する方式である。スライドコーターのようなスライド面がないことから、蒸発速度の速い有機溶剤系の塗布に多く利用されている。また、塗布液がダイのスロットから吐出されるまですべて閉じた系であり、送液した液がそのまま塗布される前計量タイプであることを特徴とし、薄膜を高精度で塗布するための塗布方法として知られている。

このダイコーティングの塗布範囲を把握する上で、非常に重要となるのが下流側メニスカスの形状である。しかし、非常に狭い間隙の現象であるため、その形状を正確に確認するのは困難である。そこで、本報告では、メニスカス形状および塗布範囲の限界である最小塗布量限界を予測するための手法として、塗布ビードの圧力とメニスカスの関係に着目し、検討を行なったので報告する。まず、第2節にて、メニスカス形状と最小塗布量限界の関係を、第3節にて、測定原理について紹介する。第4節以降では、実際の測定結果およびその考察について報告する。

本誌投稿論文 (受理2006年12月4日)

*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

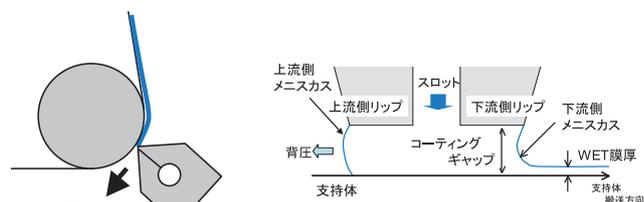


Fig. 1 Schematic of die coating.

記号一覧

P_0	: 大気圧
P_1	: メニスカス内部圧力
d	: 塗布膜厚
h	: コーティングギャップ
μ	: 粘度
σ	: 表面張力
v	: 塗布速度
R	: 下流側メニスカス半径
l_1	: 下流側ランド部長さ
Ca	: キャピラリー数

2. Ruschak-Higgins モデル

先端メニスカスを円弧の一部と仮定すると、メニスカスが成立する範囲は、Fig.2の (b) と (c) の間である。すなわち、曲率半径の最小値は、(クリアランス-ウエット膜厚) / 2 を取ることから、ラプラスの定義より、次式が成り立つ。

$$0 < P_0 - P_1 < \frac{\sigma}{(d/2 - h)} \quad \dots (1)$$

また、下流側メニスカス界面での気液間圧力差 $P_0 - P_1$ は次式で表わされる。

$$P_0 - P_1 = 1.34 \left(\frac{\mu v}{\sigma} \right)^{2/3} \frac{\sigma}{h} \quad \dots (2)$$

(1), (2) 式より次式が成立する。

$$\therefore \frac{1}{2} \left(\frac{d}{h} - 1 \right) \left(\frac{\mu v}{\sigma} \right)^{2/3} < \frac{1}{1.34} \quad \dots (3)$$

上式 (3) は、ダイコーティングにおける最小塗布量限界 h を定める式であり、Ruschak-Higgins の式¹⁾ と呼ぶ。

式 (3) より明らかなように、最小塗布量限界と塗布ギャップの比は粘度、表面張力、塗布速度のみの関数となり、そのほかのダイ形状などにはモデル上は依存しない。しかし、薄層化、高速化する上でダイ形状や条件などの開発を行っており、実際のビードがモデルと合致しているのかを確認することは非常に重要といえる。

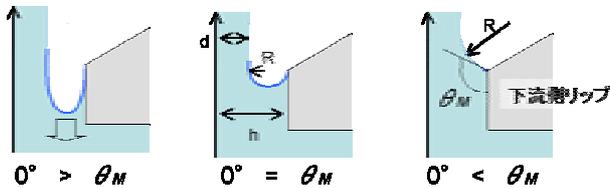


Fig. 2 Behavior of the downstream meniscus.

3. 解析方法²⁾

本検討では、下流側メニスカスでの気液界面圧力差に着目し、ラプラスの定理より、次式 (4) でメニスカスの曲率を測定する。

$$\Delta P_M = P_0 - P_1 = \frac{\sigma}{R} \quad \dots (4)$$

実験装置概略を Fig. 3 に示す。ポンプによりダイコーターまで塗布液が送液され、支持体に塗布される。ここで、ダイコーターの直前に圧力計を配しており、塗布時と未塗布時の圧力を測定する。Fig. 4 で示すように、未塗布時に測定される圧力は配管、およびスロットでの圧力損失であり、塗布時は未塗布時の圧力に加え、リップランド部、および下流側メニスカス気液界面の圧力差が検出される。塗布時の圧力から、未塗布時の圧力を減ずることで、下流側リップランド部での圧力損失と下流側メニスカスでの圧力差の和を求めることができる。また、下流側リップランド部での圧力損失はクエット流とポワゾユ流のバランスより次式で表わせる。

$$P_1 - P_2 = \frac{12 \mu v l_1}{d^3} \left(\frac{d}{2} - h \right) \quad \dots (5)$$

以上から、塗布時の測定圧力から、未塗布時の測定圧力を減じ、さらに (4) で示されるランド部の圧力を

減ずることにより、下流側メニスカスの圧力を算出することができる。これを (4) 式に代入することで、曲率 R を推定する。

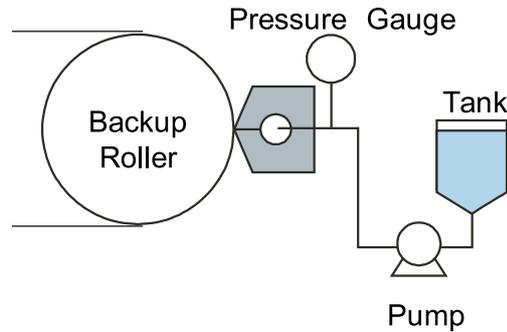


Fig. 3 Setup of the experimental apparatus.

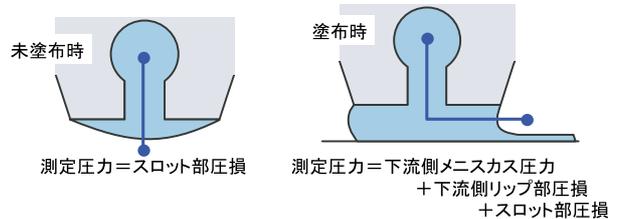


Fig. 4 Details of pressure measurement.

4. 測定方法の検証

前節の手法にて測定されたメニスカス圧力を、(2) 式とで予測される圧力と比較した。実験条件を Table 1 に示す。

Table 1 Experimental Conditions.

Ca	h/d	L1 [μm]
0.02	2~20	200

実験では、キャピラリー数 $Ca (= \mu v / \sigma)$ を一定とし、膜厚 $d = 5 \cdot 10 \cdot 15 [\mu\text{m}]$ とし圧力を測定した。

Fig. 5 は圧力の測定結果を示しており、○で測定結果を、実線で、それぞれの条件における式 (2) で示される理論値を示した。グラフより、理論値と実験値とが非常によい一致を示しており、本手法によってメニスカスの形状が十分測定できていることがわかる。

また、Fig. 6 にはウエット膜厚 d により無次元化したメニスカスの直径を示した。(3), (4) より予想される通り、無次元メニスカス直径 $2R/d$ は Ca 一定ならば、一定となっていることが確認できる。また、Fig. 6 の破線は最小塗布量限界を示している。実験値では、 $h/d > 25$ の範囲は塗布ビードが成立せず、圧力を測定することができなかった。以上のことから、最小塗布量限界についても理論と一致していることが確認できた。

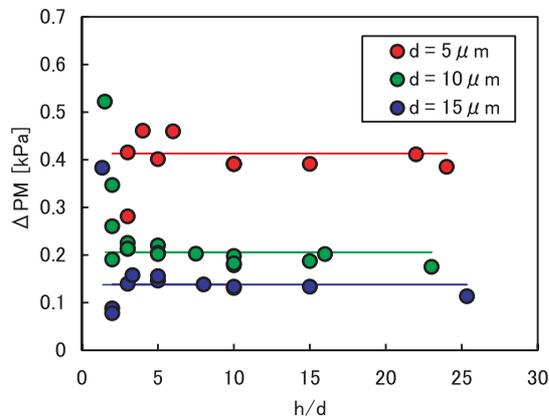


Fig. 5 Comparison of the measured and theoretical ΔP_M .

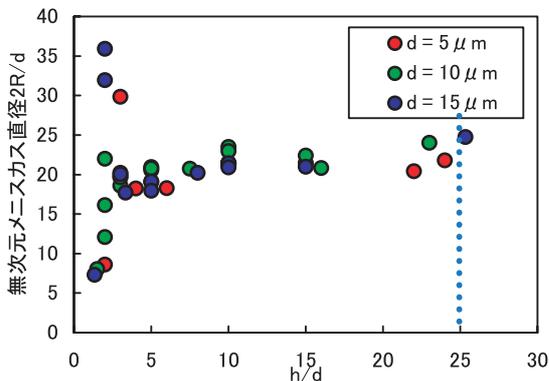


Fig. 6 Dimensionless diameter ($2R/d$) versus h/d .

5. 塗布条件がメニスカス形状に与える影響

塗布条件やコーター形状がメニスカス形状に与える影響を前節で紹介した方法を用い確認した。

5.1 上流側ビードの圧力変化の影響

ダイコーティングでは、ビード上流側を適当な減圧度まで減圧してビードを形成している (Fig. 7)。この減圧度が下流側メニスカスに与える影響について確認した。

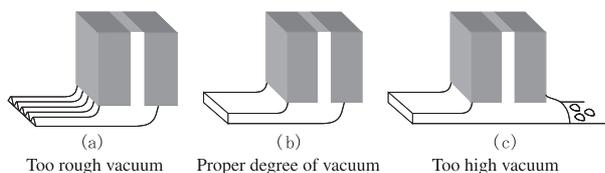


Fig. 7 Change in the behavior of the coating bead with vacuum pressure.

Fig. 8は、塗布膜厚を一定とし、上流側の減圧度を変えた際の測定結果を示す。破線はビード成立時の ΔP_M の理論値を、青実線はビード成立減圧度範囲を示している。減圧不足、減圧過剰時は塗布ビードが成立していないため、理論値とは異なるメニスカス圧力を示しているが、ビードが成立した状態では、上流側ビードの圧力を変化させても下流側ビードの圧力は変化せず、

上流側の減圧度によってビードのメニスカス形状が変化することはないことが確認できた。

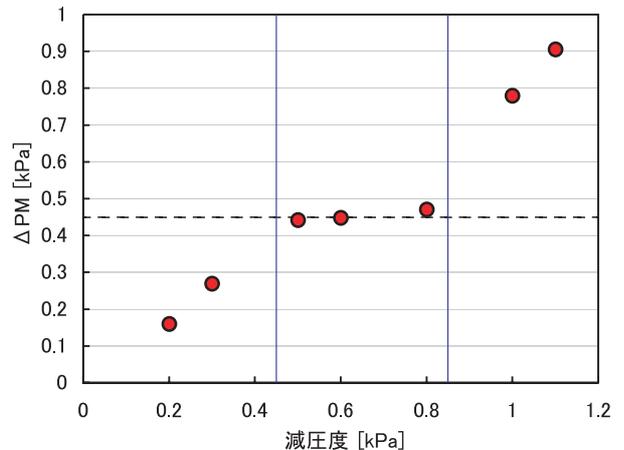


Fig. 8 Effect of vacuum pressure on the profile of the downstream meniscus.

5.2 スロットギャップ変更の影響

Fig. 9に、塗布膜厚を一定とし、スロットギャップを変更した際の下流側メニスカス圧力について確認した結果を示す。ここで、スロットギャップ = $100 \mu\text{m}$ と $190 \mu\text{m}$ の二種類を比較した。その結果、両者ともメニスカスでの圧力差は一致し、スロットギャップがメニスカス圧力に与える影響もないことが確認できた。

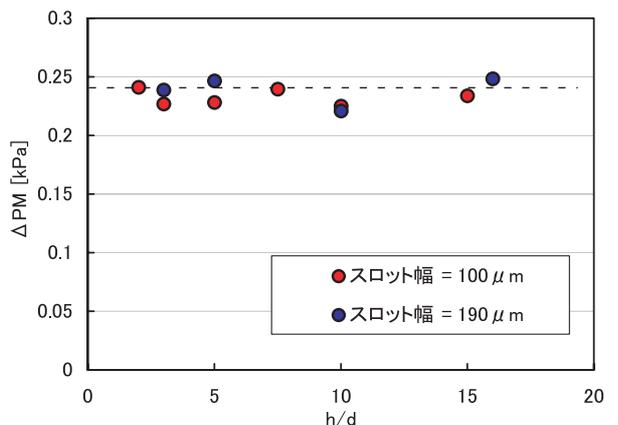


Fig. 9 Effect of slot gap on the profile of the downstream meniscus.

6. まとめ

塗布時と未塗布時のマニホールド直前での圧力を測定することにより、メニスカスの形状を予測する手法について検討し、測定した上流側メニスカス圧力と理論値との一致を確認することで、Ruschak-Higginsのモデルの妥当性を確認した。

また、本手法を用いることで、上流側ダイ形状や減圧度などによって下流側メニスカスの形状は変化しないことを明らかにした。

参考文献

- 1) Higgins. et al.. Chem. Eng. Sci.. **35**, 673-682 (1980).
- 2) 赤木清ら. “押し出し塗布におけるビード部圧力の影響”. 2003年 化学工学会秋季大会.

印刷発表リスト

「本リストは、2005年12月から2006年11月までに独立行政法人科学技術振興機構作成のJDream II JSTPlus ファイルに収録された当社研究者の論文を転載したものである（許可 第文-1827号）。*印は当社以外の共同研究者」

題 目	著 者	報 告 誌
写真技術の変革と写真表現（銀塩とデジタルの損益分岐）新しい技術との遭遇/未だにデジカメを使わない事情	谷 忠 昭	日本写真学会誌, 68 (6), 460-461 (2005)
2005年の写真の進歩 6. 画像保存 6.1 画像保存関連技術	金 沢 幸 彦	日本写真学会誌, 69 (3), 161-162 (2006)
2005年の写真の進歩 7. 映画	杉 山 宏 明	日本写真学会誌, 69 (3), 163-164 (2006)
沃化銀微粒子のイオン物性と電子物性	御 船 博 幸 谷 忠 昭 山 下 清 司 饗 場 聡 大 関 智 之 山 根 勝 敏	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, 2005 , 61-62 (2005)
放射性同位元素を用いたハロゲン化銀乳剤上の銀核の定量法の開発	田 坂 知 樹 御 船 博 幸 谷 忠 昭	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, 2005 , 67-68 (2005)
物性測定による立方体塩化銀粒子上のヨードイオンの作用機構の研究	谷 忠 昭	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, 2005 , 73-74 (2005)
機能性微粒子の形成法とその機能 二重構造ハロゲン化銀粒子の増感機構における転位線の効果	大 関 智 之 占 部 茂 治*	日本写真学会誌, 69 (2), 105-111 (2006)
ハロゲン化銀の電子構造と光電現象の銀イオン濃度依存性	谷 忠 昭	日本写真学会年次大会講演要旨, 2006 , 98-99 (2006)
硫黄, セレンおよびテルル増感中心のキャラクターゼーションと増感機構 II	森 村 公 保 谷 忠 昭 御 船 博 幸	日本写真学会年次大会講演要旨, 2006 , 100-101 (2006)
Characterization of Various Development Centers in Silver Halide Photography	Ohzeki K Tani T	J Imaging Sci Technol, 50 (4), 386-393 (2006)
Effect of Space Charge Layer on Spectral Sensitization in Silver Halide Photography	Tani T Suzumoto T Yoshihara K*	J Imaging Sci Technol, 49 (5), 526-530 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
光機能性有機薄膜界面の電子構造とキャリアの移動 色素薄膜/ハロゲン化銀界面の電子構造と電子移動	谷 忠 昭	日本写真学会誌, 69 (1), 35-41 (2006)
沃化銀ナノ粒子を用いた熱現像感光材料	山 根 勝 敏 大 関 智 之 成 行 書 史 渡 辺 克 之 吉 兼 光 雄 仲 西 正 寿 前 川 敏 彦 御 船 博 幸	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, 2005 , 63-64 (2005)
沃化銀平板粒子を用いた熱現像感光材料	大 関 智 之 舟 窪 健 御 船 博 幸 大 関 勝 久 山 根 勝 敏	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, 2005 , 65-66 (2005)
高効率2光子吸収記録材料の開発	滝 沢 裕 雄 秋 葉 雅 温 渡 野 弘 隆 谷 武 晴	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 112 (2006)
プロフェッショナルカラーネガフィルム「FUJICOLOR PRO160NS/NH/NC」の開発	豊 田 雅 義 白 井 英 行 細 川 淳一郎 中 村 博 重	FujiFilm Res & Dev, No.51, 8-11 (2006)
映画用カラーネガフィルム ETERNA シリーズの開発	白 井 英 行 横 田 耕 一 西 村 亮 治 日 吉 弘 測 山 領 貞 行	FujiFilm Res & Dev, No.51, 12-18 (2006)
水溶媒で塗布する医用ドライフィルムの技術開発	吉 岡 康 弘 大 関 智 之 山 根 勝 敏 都 築 博 彦 塚 田 芳 久	日本写真学会年次大会講演要旨, 2006 , 86-87 (2006)
新高感度・高彩度カラーリバーサルフィルムの開発	植 田 文 教 後 藤 正 敏 桑 島 茂 原 口 暢 之 森 村 公 保 豊 田 雅 義 福 沢 裕 池 田 秀 夫	日本写真学会年次大会講演要旨, 2006 , 92-93 (2006)

題 目	著 者	報 告 誌
医療診断用デジタルイメージング材料の技術	大 関 智 之 原 敏 雄	日本画像学会誌, 45 (4), 361-369 (2006)
ドライイメージングフィルムへのゴム材料の適用	塚 田 芳 久 都 築 博 彦 吉 岡 康 弘	日本ゴム協会誌, 79 (9), 435-439 (2006)
画像理解に基づく画像再現技術	大 塚 秀 一	Imaging Conference Japan 論文集, 97th , 181-185 (2006)
拡張色空間画像の取得	ト 部 仁 久 野 徹 也* 他	映像情報メディア学会年次大会講演予稿集 (CD-ROM), 2006 , ROMBUNNO. 17-10 (2006)
色再現 7. カラーマネジメント	近 藤 浩 和	日本印刷学会誌, 43 (5), 372-378 (2006)
画像保存におけるガス耐性評価法	金 沢 幸 彦	スガウエザリング学術講演会要旨, 41st-42nd , 5-6 (2005)
画像保存におけるガス耐性 画像保存におけるガス耐性評価法	金 沢 幸 彦 芝 原 嘉 彦	日本写真学会誌, 69 (2), 91-95 (2006)
立体映像表示に関する調査研究報告書 平成 16 年度	土 居 篤 博 本 田 捷 夫* 他	立体映像表示に関する調査研究報告書 平成 16 年度, 209 (2005)
新聞用サーマルネガ CTP システム「HN-N」の開発	後 藤 孝 浩 国 田 一 人 谷 中 宏 充	日本印刷学会研究発表会講演予稿集, 114th , 97-101 (2005)
最適 RGB ワークフローを実現する技術ーその 1ー印刷用途 RGB 画像自動最適化技術	珠 川 清 巳 川 上 茂 樹 池 田 享 子 島 崎 治 宏 岡 本 高 宏	日本印刷学会研究発表会講演予稿集, 115th , 20-23 (2005)
カラーコロタイプ印刷物の耐候性	瀬 岡 良 雄 山 本 修* 他	マテリアルライフ学会研究発表会, 16th , 107-108 (2005)
MT システムによる感光性組成物の故障診断	小 野 司 高 橋 秀 知 南 一 守	品質工学研究発表大会論文集, 13th , 298-301 (2005)
新聞用サーマルネガ CTP システム「HN-N」の開発	後 藤 孝 浩 国 田 一 人 谷 中 宏 充	日本印刷学会誌, 43 (1), 40-45 (2006)
重層型サーマルポジ CTP プレートの高機能化	河 内 幾 生 中 村 一 平	FujiFilm Res & Dev, No.51, 48-51 (2006)

題 目	著 者	報 告 誌
品質工学MTシステムによる感光性組成物の故障診断	小 野 司 岡 本 潤 高 橋 秀 知 南 一 守	FujiFilm Res & Dev, No.51, 72-75 (2006)
ナノプリント技術調査報告 ユビキタス時代の電子デバイス生産技術	市 川 紀美雄 飯 村 清 寿* 他	ナノプリント技術調査報告 ユビキタス時代の電子デバイス生産技術 平成17年, 577 (2005)
近接場光とナノデバイス 近接場光リソグラフィー	納 谷 昌 之	O plus E, No.313, 1383-1387 (2005)
Reduction of the Outgassing Segment in Acetal based Chemically Amplified Resist for EUV Lithography	Masuda S Kawanishi Y Hirano S Kamimura S Mizutani K Shitabatake K	J Photopolym Sci Technol, 19 (4), 533-538 (2006)
Materials and Process Parameters on ArF Immersion Defectivity Study	Kanna S Inabe H Yamamoto K Fukuhara T Tarutani S Kanda H Wada K Kodama K Shitabatake K	J Photopolym Sci Technol, 19 (5), 593-599 (2006)
Materials and Process Parameters on ArF Immersion Defectivity Study	Kanna S Inabe H Yamamoto K Fukuhara T Tarutani S Kanda H Wada K Kodama K Shitabatake K	Proc SPIE Int Soc Opt Eng, 6153 (Pt.1), 615308.1-615308.10 (2006)
The material design to reduce outgassing in acetal based chemically amplified resist for EUV lithography	Masuda S Kawanishi Y Hirano S Kamimura S Mizutani K Yasunami S Kawabe Y	Proc SPIE Int Soc Opt Eng, 6153 (Pt.2), 615342.1-615342.8 (2006)
電子線リソグラフィー用レジスト材料技術	水 谷 一 良	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 17 (2006)

題 目	著 者	報 告 誌
表面グラフトポリマーを使った高密着微細配線の形成	川 村 浩 一 佐 藤 弘 司 加 納 丈 嘉	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 28 (2006)
ナノ光電子機能素子-産業界からのアプローチ	納 谷 昌 之 谷 武 晴 LiJ 都 丸 雄 一	応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 53 (0), 110 (2006)
デジタルイメージング用ドライフィルムレジストの開発	高 島 正 伸 佐 藤 守 正 南 一 守 芹 澤 慎一郎 佐々木 義 晴	FujiFilm Res & Dev, No.51, 67-71 (2006)
半導体次世代キープロセスと新材料 注目技術 2) CMP/平坦化技術 銅研磨用CMPスラリー	山 下 克 宏	電子材料, 45 (5), 59-61 (2006)
微細回路を可能とするプリント配線板製造技術 プ リント配線板向けデジタルイメージングの最新動向	菅 沼 敦	エレクトロニクス実装技術, 22 (6), 54-59 (2006)
金蒸着ポーラスアルミナ基板の共振器・局在プラズ モン相互作用に関する検討 (I)	都 丸 雄 一 谷 武 晴 堀 田 吉 則 納 谷 昌 之	応用物理学会学術講演会講演予稿集, 67 (3), 936 (2006)
金蒸着ポーラスアルミナ基板の共振器・局在プラズ モン相互作用に関する検討 (II)	谷 武 晴 都 丸 雄 一 納 谷 昌 之	応用物理学会学術講演会講演予稿集, 67 (3), 937 (2006)
高画質インクジェット超光沢受像紙 画彩「写真仕上 げPro」の開発	山 本 宏 永 田 幸 三	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 76 (2006)
分極反転SHGレーザーのデジタルフォトプリンター への応用	羽 鳥 正 美 園 田 慎一郎 原 田 明 憲	応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 53 (0), 77 (2006)
高画質インクジェット超光沢受像紙 画彩「写真仕上 げPro」の開発	永 田 幸 三 山 本 宏 寺 前 伸 一 佐々木 光 一 渡 辺 敏 幸 中 村 知 己	FujiFilm Res & Dev, No.51, 19-24 (2006)
ドライファクシミリフィルム「NEW DX II」の開発	桑 原 謙 一 岡 裕 海 確 井 一 海	FujiFilm Res & Dev, No.51, 52-54 (2006)
最高級写真画質インクジェットペーパーの開発	山 本 宏 永 田 幸 三	日本写真学会年次大会講演要旨, 2006 , 48-49 (2006)

題 目	著 者	報 告 誌
サーマル方式による医療画像出力	原 敏 雄	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 109 (2006)
TA ペーパー—モノシートフルカラー直接記録材料—	島 田 浩 一	未来材料, 6 (5), 6-7 (2006)
Highly reliable operation of 660nm visible laser diodes at high temperatures	Ohgoh T Mukai A Mukaiyama A Asano H Hayakawa T	Electron Lett, 42 (18), 1033-1034 (2006)
Detection System of Clustered Microcalcifications on CR Mammogram	Takeo H Shimura K Imamura T* 他	IEICE Trans Inf Syst (Inst Electron Inf Commun Eng), E88-D (No. 11), 2591-2602 (2005)
デジタルマンモグラフィー CAD システムの課題	志 村 一 男 武 尾 英 哉 縄 野 繁* 他	コンピュータ支援画像診断学会・日本コンピュータ外科学会合同論文集, 15th-14th , 265-266 (2005)
乳房 X 線像上の異常陰影検出システムにおける識別器の検討	武 尾 英 哉 根 本 充 貴* 他	電子情報通信学会技術研究報告, 105 (580) (MI2005 108-148), 53-56 (2006)
経時変化検出による乳房 X 線像の計算機支援検出システムの高度化	武 尾 英 哉 武 内 章 悟* 他	電子情報通信学会技術研究報告, 105 (580) (MI2005 108-148), 57-60 (2006)
放射線技術の新しい展開 II-2 デジタル放射線透過試験規格についての考察	窪 田 聡	日本非破壊検査協会大会講演概要集, 2005 , 秋季, 205-208 (2005)
マンモグラムの画像処理の考え方	笹 田 良 治	医用画像情報学会雑誌, 23 (2), 34-38 (2006)
CR 法によるデジタル放射線透過試験 IX フィルム代替となる CR 法とその適用状況	福 岡 孝 義	検査技術, 11 (6), 34-39 (2006)
一眼レフ用広ダイナミックレンジ撮像素子の開発と課題	小 田 和 也 小 林 寛 和 大 田 基 在 斉 藤 理	写真技術セミナー, 22nd , 7-10 (2006)
デジタル写真の共通規格の技術解説	石 田 浩 信 五十嵐 貴 杉 本 正 剛 日 置 達 男	FujiFilm Res & Dev, No.51, 5-7 (2006)

題 目	著 者	報 告 誌
デジタルカメラにおける高画質画像処理技術	田 丸 雅 也	日本写真学会年次大会講演要旨, 2006 , 2-3 (2006)
有機半導体を光電変換部に用いた有機積層型 CMOS センサ	横 山 大 輔 荒 木 康 三ツ井 哲朗 林 誠 之 高 田 俊 二	日本写真学会年次大会講演要旨, 2006 , 26-27 (2006)
スーパー CCD ハニカムの開発と極細径内視鏡への応用	村 山 任	生産と技術, 58 (3), 33-36 (2006)
有機光電変換膜積層型 CMOS センサー	荒 木 康 前 原 佳 紀 後 藤 崇 乾 谷 正 史 高 田 俊 二 川 人 祥 二*	映像情報メディア学会年次大会講演予稿集 (CD-ROM), 2006 , ROMBUNNO. 16-5 (2006)
有機半導体を光電変換膜に用いた有機積層型 CMOS イメージセンサ	横 山 大 輔 荒 木 康 三ツ井 哲朗 林 誠 之 高 田 俊 二	応用物理学会学術講演会講演予稿集, 67 (3), 1150 (2006)
電磁場解析光学シミュレーションとコリメータ測定による CCD 光学特性評価—シミュレーション技術開発とスミアの解析—	高 橋 周 永 瀬 正 規 岩 田 密 谷 武 晴 納 谷 昌 之	FujiFilm Res & Dev, No.51, 1-4 (2006)
CoPtCr-SiO ₂ /Ru Longitudinal Media With C Underlayer for High-Density Flexible Disk	Moriwaki K Usuki K Nagao M	IEEE Trans Magn, 41 (10), 3244-3246 (2005)
オキソノール系新規色素を用いたインバーススタック型片面2層 DVD+R, DVD-R における高速記録の可能性	梅 沢 朋 一 橋 本 浩 一 柴 田 路 宏 久 保 裕 史 元 木 益 司 御子柴 尚	電子情報通信学会技術研究報告, 105 (360) (CPM2005 144-151), 1-6 (2005)
Feasibility of High-Speed Recording on Oxonol Dye Double-Layer Recordable Digital Versatile Discs Produced by Inverted Stack Method	Umezawa T Hashimoto H Shibata M Kubo H Motoki M Mikoshiba H	Jpn J Appl Phys Part 1, 45 (2B), 1442-1446 (2006)

題 目	著 者	報 告 誌
光ディスク用シアニン色素膜の湿熱耐久性に及ぼす 水素結合の効果	斎藤直樹 秋葉雅温 稲垣由夫 柴田路宏 石田寿男 久保裕史	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 726 (2006)
高性能, 高堅牢DVDディスク用「オキソライフ色素」 の開発	御子柴尚 稲垣由夫 森 嶋 慎一 斎藤直樹 割石幸司 秋葉雅温 元木益司 市嶋靖司 柴田路宏 橋本浩一 久保裕史	FujiFilm Res & Dev, No.51, 55-58 (2006)
Performance and Potential of High-Density Bit Recording Using Patterned Master Contact Duplication	Nagao M Kubota H Nishikawa M Yasunaga T Komine T* 他	電子情報通信学会技術研究報告, 106 (142) (MR2006 10-19), 13-18 (2006)
Potential of Servo Pattern Printing on PMR Media with High Density Servo Signal Pattern	Nishikawa M Wakamatsu S Ichikawa K Usa T Nagao M Ishioka T Yasunaga T Komine T* 他	電子情報通信学会技術研究報告, 106 (142) (MR2006 10-19), 25-28 (2006)
A Recording Density Study of Advanced Barium-Ferrite Particulate Tape	Nagata T Harasawa T Oyanagi M Abe N Saito S	IEEE Trans Magn, 42 (10), 2312-2314 (2006)
The Feasibility of +15Gb/in ² High-Density Recording With Barium-Ferrite Particulate Media and a GMR Head	Matsumoto A Endo Y Noguchi H	IEEE Trans Magn, 42 (10), 2315-2317 (2006)

題 目	著 者	報 告 誌
Potential of Servo Pattern Printing on PMR Media With High-Density Servo Signal Pattern	Nishikawa M Wakamatsu S Ichikawa K Usa T Nagao M Ishioka T Yasunaga T Komine T* 他	IEEE Trans Magn, 42 (10), 2612-2614 (2006)
Near-field Raman scattering investigation of tip effects on C60 molecules	Watanabe H Verma P* 他	Phys Rev B, 73 (4), 045416.1-045416.6 (2006)
SPR-MS のためのセンサー表面設計	池 田 森 人 久 保 利 昭 都 築 博 彦 松 崎 英 樹* 他	日本分子生物学会年会講演要旨集, 28th , 574 (2005)
プリズム一体成形チップを用いた Disposable 型 - 高感度 SPR センサの開発	大 塚 尚 納 谷 昌 之 森 信 文 木 村 俊 仁 佐 藤 周 仁 清 水 仁	日本分子生物学会年会講演要旨集, 28th , 575 (2005)
Construction of a selective cleavage system for a protein displayed on the cell surface of yeast	Kawakami M Kato M* 他	Appl Microbiol Biotechnol, 69 (4), 423-427 (2005)
QuickGene-800 : 高分子多孔質メンブレンを用いた迅速かつ簡便な核酸抽出システムの開発	牧 野 快 彦 森 寿 弘 竹 下 由美子 岩 木 義 英 半 戸 理 江 駒 澤 宏 幸 大 友 弘 子 佐々木 翼 渡 邊 信 一 百 木 康 人	FujiFilm Res & Dev, No.51, 39-47 (2006)
QuickGene-800:高分子多孔質メンブレンを用いた迅速かつ簡便な核酸抽出システムの開発	牧 野 快 彦 森 寿 弘 竹 下 由美子 岩 木 義 英 半 戸 里 江 駒 澤 宏 幸 大 友 弘 子 佐々木 翼 渡 邊 信 一 百 木 康 人	膜, 31 (3), 174-177 (2006)

題 目	著 者	報 告 誌
A new class of light-fast oxonol dyes: organic-glass forming salts of oxonol anions and 4, 4'-bipyridinium cations	Inagaki Y Morishima S Wariishi K Saito N Akiba M	J Mater Chem, 16 (4), 345-347 (2006)
1H-ピロロ [1, 2-b] [1, 2, 4] トリアゾール系新規シアンカプラーの開発	嶋 田 泰 宏 伊 藤 孝 之 前 田 英 樹 松 岡 光 進 佐 藤 幸 蔵	有機合成化学協会誌, 64 (3), 222-236 (2006)
水溶性 TCNQ 誘導体の合成と光褪色防止作用	森 畠 慎 一 稲 垣 由 夫	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 113 (2006)
Development of a New Microreactor Based on Annular Microsegments for Fine Particle Production	Nagasawa H Mae K*	Ind Eng Chem Res, 45 (7), 2179-2186 (2006)
エアロゾルデポジション法によるバルク状 PZT の作製	三 好 哲	日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, 19th , 15 (2006)
アデニンナノ結晶のチップ増強近接場ラマンスペクトルに及ぼす力学的効果—銀クラスターモデルによる理論振動計算—	渡 辺 裕 幸 井 上 康 志* 他	日本分光学会講演要旨集, 2005 , 秋季, 47 (2005)
トランスースチルベン S1 状態の非真性共鳴ラマンスペクトルと CASSCF 法を用いた解析	河 戸 孝 二 古 屋 和 彦 田 中 文 芸* 他	分子構造総合討論会講演要旨集 (CD-ROM), 2005 , 2P140 (2005)
過渡吸収分光法による二光子吸収性能の評価	斉 木 利 幸 稲 垣 由 夫 渡 辺 禎 之* 他	高分子学会予稿集 (CD-ROM), 54 (2) Disk1, 2016 (2005)
電子移動消光法を利用した不安定化合物の電位測定	森 淳 一 外 山 喜 章	光化学討論会講演要旨集, 2005 , 104 (2005)
有機ナノ粒子を利用したアゾメチン色素会合体の光励起状態解析	宮 下 陽 介 森 淳 一 横 山 裕 笠 井 均* 他	光化学討論会講演要旨集, 2005 , 106 (2005)
ESR による Ir 錯体ドーパントの電子放出過程の解析	河 戸 孝 二 小 川 恭 平 佐 藤 忠 伸 稲 葉 正 人 大 島 直 人 渡 部 徳 子*	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, 2005 , 69-70 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
トランスースチルベン S1 状態の非真性共鳴ラマンスペクトルと CASSCF 法を用いた解析	河 戸 孝 二 古 屋 和 彦 田 中 文 芸* 他	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 299 (2006)
チップ増強ラマン分光における単一分子のスペクトル挙動の観察	渡 辺 裕 幸 市 村 垂 生*	応用物理学会学術講演会講演予稿集, 67 (3), 945 (2006)
A Novel LCD Color Filter Repair Machine with Fully Dry Process	Yoshimoto H Ishikawa T* 他	Proc Int Disp Workshops, 12th (1), 335-338 (2005)
A Viewing Angle Evaluation Method for LCDs Considering Visual Adaptation Characteristics	Yamada M Mitsumori Y Miyazaki K Ishida M	Proc Int Disp Workshops, 12th (1), 789-792 (2005)
Proposal of High-Picture-Quality LCD System based on Moving Picture Simulation “OCB for High-Picture-Quality LC TVs”	Yamagishi N Ishibashi H Kakinuma A Arai T Yamagami H	Proc Int Disp Workshops, 12th (1), 805-806 (2005)
New Dichroic Dyes for Guest-Host Liquid Crystal Mode	Katoh T Okamura H	Proc Int Disp Workshops, 12th (1), 891-894 (2005)
A Novel Optical Compensation Film for OCB-LCDs	Matsubara R Ito Y Nakamura S Mori H Mihayashi K	Proc Int Disp Workshops, 12th (2), 1329-1332 (2005)
色再現技術と測定技術 画像色差を用いた LCD 画像の観視角度依存性評価法	宮 崎 桂 一 三 森 悠太郎 山 田 誠	月刊ディスプレイ, 11 (12), 43-46 (2005)
Development of Low-Retardation TAC Film for Protection Films of LCD's Polarizer	Nakayama H Fukagawa N Nishiura Y Yasuda T Ito T Mihayashi K	J Photopolym Sci Technol, 19 (2), 169-173 (2006)
High Performance TAC Film for LCDs	Mori H	Proc SPIE Int Soc Opt Eng, 6135 , 613503.1-613503.8 (2006)
A novel WV film for fast-response-time OCB-LCD	Matsubara R Ito Y Nakamura S Mori H Mihayashi K	Proc SPIE Int Soc Opt Eng, 6135 , 61350M.1-61350M.9 (2006)

題 目	著 者	報 告 誌
LCD 視野角拡大フィルム WV の進化と発展	伊 藤 洋 士	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 85 (2006)
ディスコティック液晶化合物の動的配向制御	森 鳶 慎 一 高 橋 真 市 橋 光 芳 岡 村 寿 牛 山 章 伸	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 86 (2006)
重合性ディスコティック液晶の配向制御	西 川 秀 幸 根 来 雅 之 市 橋 光 芳 河 田 憲 樹 岡 崎 正 樹	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 86 (2006)
低レタレーションタック (低複屈折タック) の開発	中 山 元 深 川 伸 隆 西 浦 陽 介 二 村 恵 朗 伊 藤 忠 御 林 慶 司 安 田 知 一	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 87 (2006)
Nematic optically Compensated Birefringence (NCB) mode LCD セルの作製と光学特性評価	平 方 純 一 中 村 亮*	応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 53 (3), 1369 (2006)
液晶 TV, 大型液晶モニター用 WV film ワイドビュー EA の開発	及 川 徳 樹 豊 岡 健太郎 渡 部 淳 安 田 庄 司 竹 内 和 彦 酒 井 栄 一	FujiFilm Res & Dev, No.51, 59-62 (2006)
LCD 用キー成分としての TAC フィルム	Mori H	FujiFilm Res & Dev, No.51, 139-142 (2006)
応答速度が速く広視野角の LCD-TV 用 OCB-WV フィルム	Ito Y Matsubara R Nakamura R Nagai M Nakamura S Mori H Mihayashi K	FujiFilm Res & Dev, No.51, 147-150 (2006)
FPD の高画質化技術 高速応答液晶 OCB 用広視野角フィルムの開発	森 裕 行	月刊ディスプレイ, 12 (4), 12-16 (2006)
LCD 画像の動画知覚に対する画像シミュレーション法—高画質 LCD システムの提案への応用—	澄 秀 康 田 辺 泰 士 山 岸 庸 恭	Imaging Conference Japan 論文集, 97th , 45-47 (2006)

題 目	著 者	報 告 誌
視覚の順応特性を考慮した液晶ディスプレイの観視角度依存性評価方法	山 田 誠 三 森 悠太郎 宮 崎 桂 一	Imaging Conference Japan 論文集, 97th , 53-56 (2006)
SID '06 報告 - Liquid-Crystal Technology 2/Display Measurements -	齊 藤 之 人	電子情報通信学会技術研究報告, 106 (179) (EID2006 1-13), 35-38 (2006)
SID2006におけるLCD用フィルムについて	齊 藤 之 人	月刊ディスプレイ, 12 (11), 105-109 (2006)
A study of electroluminescent process and efficiency in ZnS particles	Ogawa K Tadakuma Y Kawato K Nakanishi M Miyashita Y Yamashita S	Proc Int Disp Workshops, 12th (2), 1605-1608 (2005)
Plasma Synthesis of Light Emitting Gallium Nitride Nanoparticles Using a Novel Microwave-Resonant Cavity	Azuma Y Shimada M* 他	Jpn J Appl Phys Part 1, 45 (1A), 328-332 (2006)
高輝度発光分散型無機ELの開発	山 下 清 司 佐 藤 忠 伸 白 田 雅 史 野 口 高 史 河 戸 孝 二 小 川 恭 平	FujiFilm Res & Dev, No.51, 31-34 (2006)
PDP用新規電磁波シールドフィルムの開発	岡 崎 賢太郎	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 99 (2006)
銀塩方式PDP用電磁波シールドフィルム「シールドレックス」の開発	佐々木 博 友 岡 崎 賢太郎 中 平 真 一 藤 田 佳 弘 松 本 淳 横 川 拓 哉	FujiFilm Res & Dev, No.51, 63-66 (2006)
セパラックス-SP (富士写真フイルム (株) 製) からセレカ-VSP (東洋濾紙 (株) 製) への移行について	岡 田 英 孝 徳 永 博 文 新 城 俊 憲* 他	生物物理化学, 50 (3), 105 (2006)
TRACTION CHARACTERISTICS OF A TRIAZINE COMPOUND IN EHL CONTACTS	Kawata K Nomiyama T* 他	Proc Int Symp Tribol Veh Transm, 2005 , 222-223 (2005)
高極性オイルを用いた界面化学的乳化	西 見 大 成	コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, 58th , 275 (2005)
流体潤滑条件下のディスコティック液晶の摩擦特性	根 来 雅 之 河 田 憲	日本液晶学会討論会講演予稿集, 2005 , 123-124 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
円盤状化合物の高圧物性の自由体積による検討	河 田 憲 浜 口 正 法* 他	日本トライボロジー学会トライボロジー 会議予稿集, 2005-11 , 175-176 (2005)
点接触 EHL 下におけるストライベック曲線	河 田 憲 野見山 知 典* 他	日本トライボロジー学会トライボロジー 会議予稿集, 2005-11 , 253-254 (2005)
円盤状液晶化合物の潤滑特性	河 田 憲 根 来 雅 之	日本トライボロジー学会トライボロジー 会議予稿集, 2005-11 , 311-312 (2005)
円盤状化合物の添加による CTA フィルムの異方性発現	上 平 茂 生 河 田 憲 松 岡 光 進 村 山 雅 彦 深 川 伸 隆	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 88 (2006)
棒状化合物の添加による CTA の異方性発現	竹 内 寛 河 田 憲 佐 多 博 暁 川 西 弘 之	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 88 (2006)
円盤状化合物のトライボロジー的性質と応用展開の可能性	河 田 憲 大 野 信 義*	FujiFilm Res & Dev, No.51, 80-85 (2006)
Robust Active Shape Model Using AdaBoosted Histogram Classifiers and Shape Parameter Optimization	Li Y Ito W	IEICE Trans Inf Syst (Inst Electron Inf Commun Eng), E89-D (7), 2117-2123 (2006)
5 軸制御マシニングセンタの静的精度測定方法 (基準球と変位計を用いた測定方法)	小 杉 達 寛 内 海 敬 三* 他	日本機械学会論文集 C, 72 (719), 2293- 2298 (2006)
非破壊検査最新事情 FCR (Fuji Computed Radiography) システムによる溶接検査の展望	石 井 清 一	溶接技術, 54 (10), 83-88 (2006)
GI 型プラスチック光ファイバー「LUMISTAR」の開発	佐 藤 真 隆	高分子学会予稿集 (CD-ROM), 54 (2) Disk1, 1009 (2005)
GI 型プラスチックファイバー「LUMISTAR」の開発	佐 藤 真 隆	日本化学会講演予稿集, 86 (1), 724 (2006)
画像変換サーバーとその技術 携帯電話用画像変換サービス“Keitai Picture”のソフトウェア	宮 本 隆 司	画像ラボ, 17 (1), 60-65 (2006)
IC 旅券と、顔認証技術導入へ向けての評価	瀬 戸 哲 司 榊 純 一* 他	電子情報通信学会誌, 89 (1), 52-55 (2006)
並列型手順のための画像処理シミュレータの作成と性能解析への応用	武 尾 英 哉 林 真 輝* 他	電子情報通信学会技術研究報告, 105 (580) (MI2005 108-148), 93-96 (2006)

題 目	著 者	報 告 誌
「Pivi マイメッセージ」の開発	清水 亮 浅井 有 羽田 典 上田 久 芦野 智 青崎 公 一 耕	FujiFilm Res & Dev, No.51, 25-30 (2006)
POF 対応高信頼性赤色半導体レーザ	大郷 毅 向井 厚 向山 明 森島 嘉 浅野 英 早川 利 樹 郎	FujiFilm Res & Dev, No.51, 76-79 (2006)
高信頼 POF データリンク用赤色半導体レーザ I	向井 厚 大郷 毅 向山 明 浅野 英 早川 利 樹 郎	応用物理学会学術講演会講演予稿集, 67 (3), 1055 (2006)
高信頼 POF データリンク用赤色半導体レーザ II	大郷 毅 向井 厚 向山 明 浅野 英 早川 利 樹 郎	応用物理学会学術講演会講演予稿集, 67 (3), 1055 (2006)
ラミ損紙を使った緩衝材の LCI 分析	水野 和 則 片山 誠 也	日本包装学会年次大会研究発表会予稿集, 14th , 12-13 (2005)
希薄有害イオンを含む廃水の迅速完全除去に関する研究	山口 真 司 佐々木 弘 *	日本鉱業振興会研究助成による研究成果報告, 2005 , 1-4 (2005)
揮発性有機化合物排出規制への対応に向けた VOC 濃度計測・記録 環境配慮・保全に向けた VOC 削減への取り組み	三好 孝 仁	計装, 49 (1), 63-65 (2006)
グループ環境経営 富士写真フィルムの取組み	森内 成 典	環境管理, 42 (1), 13-21 (2006)
使用・含有の両面から化学物質管理を徹底	山口 潤	月刊地球環境, 37 (4), 92-93 (2006)
電気設備保全にかかわる事例紹介 富士写真フィルム(株)における電気設備保全の実態－神奈川工場足柄サイトの受配電設備の保全について－	沼澤 隆 宏	生産と電気, 58 (4), 3-11 (2006)
CSR とコンプライアンス 富士フィルムにおけるコンプライアンスの推進	栗田 泰	アロマティックス, 58 , 夏季号, 145-152 (2006)
IC 旅券と、顔認証技術導入へ向けての評価	瀬戸 哲 司 神 純 一 *	電子情報通信学会技術研究報告, 105 (374) (PRMU2005 84-92), 51-56 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
サイテーションマイニング：米国特許の引用文献による類似度算出と可視化について	岩 本 幸 夫 国 司 洋 介* 他	情報プロフェッショナルシンポジウム予稿集, 2nd , 13-17 (2005)
経営に資する知財人材の確保－知財人材のギャップをどう埋めるのか－	渡 辺 幸 三 関 根 康 男* 他	知財管理, 55 (13), 1967-1979 (2005)
サロベツ湿原南部における泥炭の堆積年代とその物理化学的特性および透水特性	坂 本 孝 博 亀 山 貴 宏* 他	地下水学会誌, 48 (1), 3-15 (2006)
屋外飼養が産卵鶏けい骨の成長に及ぼす影響	鮎 川 英 司 西 村 宏 一* 他	日本家禽学会誌大会号, 43 , 春季大会号, 54 (2006)

編集後記

本誌「富士フィルム研究報告」は、Imaging and Information分野での富士写真フィルム（株）での一年間の技術進歩を紹介する目的で、昨年までに51誌を出版してまいりました。現在、富士フィルムは「第二の創業」に向かって、70有余年の歴史の中で最も大きな変革を行なっている最中です。昨年4月に、新たな企業理念「先進・独自の技術をもって、最高品質の商品やサービスを提供する事により、社会の文化・科学・技術・産業の発展、健康増進、環境保持に貢献し、人々のクォリティ オブ ライフのさらなる向上に寄与します」を制定しました。そして、R&D中核基地として、グループ内のそれぞれの会社が入居する富士フィルム先進研究所を開成地区にオープンしました。10月には、富士フィルムホールディングスの下、二つの事業会社、富士フィルムと富士ゼロックスを中心とする、新生富士フィルムグループを誕生させました。併せて、富士フィルムのコーポレートロゴの刷新と「富士写真フィルム（株）」の創業以来の社名を変更しました。さらに、本年2月、富士フィルムグループの本社機能を東京ミッドタウン新本社に集結させました。これらを機に、第52号の本誌より、新生富士フィルムの「先進・独自技術を持って、クォリティ オブ ライフの向上」に寄与する技術の紹介を行なっていきたいと考えております。本号は、R&D統括本部長の巻頭言に続き、13報の原著論文と12報の転載論文から構成しています。原著論文は、主要な新製品と今後の技術に関し、開発思想とその詳細を解説して世に問うものであり、内容の充実した高い水準の技術論文になることを目指しています。一方、転載論文は、新製品開発の基礎となる学術的研究を、学術雑誌に発表した数多くの論文より選択して掲載してあります。これらにより、当社の研究活動の経緯と現状、および今後の方向がより良く展望でき、貴重な資料となることを期待しています。

(編集委員長 高田 俊二)

Editorial Board

Editor in Chief	Shunji Takada	
Editors	Yoshio Inagaki	Yuichi Ohashi
	Kiyoshi Kawai	Akira Kurisu
	Toshikazu Kowa	Masahiro Konishi
	Osamu Takahashi	Makoto Tugita
	Tadahiro Tsujimoto	Atsuhiko Doi
	Makoto Nagao	Yasuhiro Hayashi
	Shigeo Hirano	Toshiaki Fukunaga
	Toshihiro Mori	Akira Yode
	Hiroaki Yokoya	Hiroyuki Watanabe

編集委員

委員長	高田 俊二	
委員	稲垣 由夫	大橋 雄一
	河合 清	栗栖 顕
	甲和 俊一	小西 正弘
	高橋 修	次田 誠
	辻本 忠宏	土居 篤博
	長尾 信	林 泰浩
	平野 茂夫	福永 敏明
	森 寿弘	依田 章
	横家 弘明	渡辺 裕幸

富士フィルム研究報告

第52号

平成19年3月22日 発行

非売品

編集人 猪狩 伸治・高本 邦夫

発行人 梅村 鎮男

発行所 富士フィルム株式会社
R&D統括本部 知的情報統合部
〒250-0193
神奈川県南足柄市中沼210
TEL 0465-73-7170
FAX 0465-73-7936

印刷所 富士フィルムプレゼンテック株式会社
神奈川県南足柄市中沼210

禁無断転載

本誌は環境保全・資源確保のため再生紙を使用しています。

