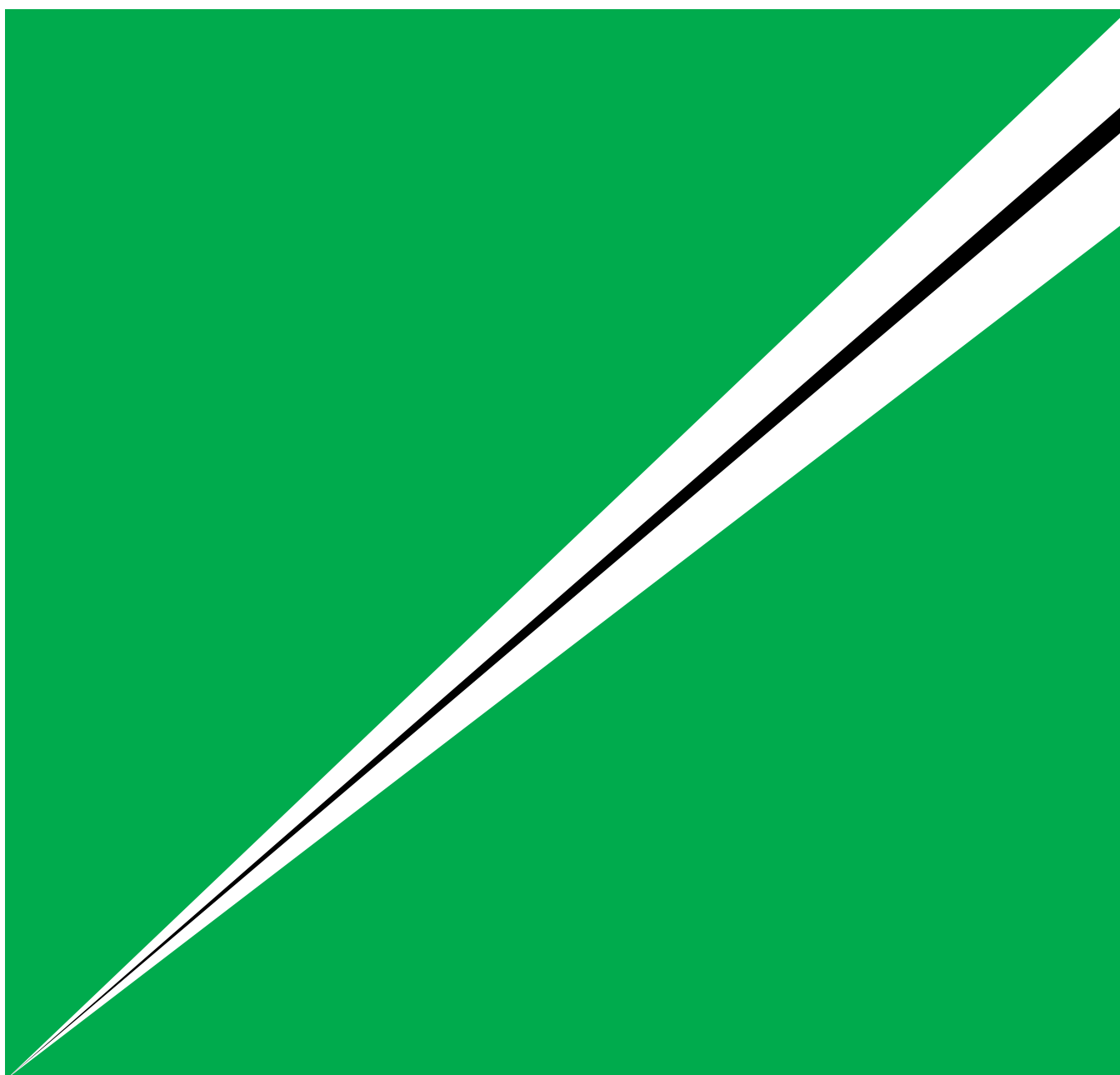


# FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT

No.51 – 2006

富士フイルム研究報告



## 刊行の趣旨

この冊子には富士写真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，2005年11月までにJOISのJICST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 Fuji Photo Film Co., Ltd. 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 JOIS-JICST file until November, 2005.

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.

© Fuji Photo Film Co., Ltd. 2006

Published by Materials Research Division,  
Research & Development Management Headquarters,  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193 Japan

## 巻頭言

富士写真フイルム株式会社  
代表取締役社長・CEO 古森 重隆



富士フイルムは企業理念「わたしたちは、より優れた技術に挑戦し、“映像と情報の文化”を創造し続けます」のもとに先進的かつ差別化できる技術の開発に邁進してきました。その成果を紹介する富士フイルム研究報告も、本号にて51巻となり、新たな歩みの節目になると考えます。

1934年、大日本セルロイド株式会社（現ダイセル化学工業株式会社）から富士写真フイルム株式会社が創設されました。当時のフィルムベースであったセルロイドにハロゲン化銀技術を加えることにより、国産の写真映像事業を興すことがねらいでした。その後、映像事業はカラー化に伴い大きく発展し、富士フイルムもフジカラーのブランドで世界のリーディングカンパニーとして成長してきました。さらに、同技術は、写真・映像分野のみでなく、レントゲン写真に代表される医療診断画像分野、製版・刷版などの印刷分野および産業材料・科学計測などの分野へ応用展開され、「映像と情報の文化」の事業領域を大きく広げてきました。

1980年代から、映像と情報の分野でのデジタル化の波を予見し、各分野で独自技術の布石を打ってきました。写真・映像の撮像分野ではスーパー CCD ハニカムの固体撮像素子技術を、プリンティングではデジタルミニラボを可能にしたレーザー細線露光技術を開発しました。医療診断分野ではデジタル診断の世界的な標準となったイメージングプレート技術を、さらにフラットパネルディスプレイにおいては液晶のナノ配列制御技術を開発し、各事業分野のデジタル化を牽引しました。これらは、今後の成長が期待されるデジタル内視鏡、プリント基板用描画装置、医療診断ネットワークシステムなどの基盤技術となると考えています。

今後の技術ドメインとして、デジタルイメージング、機能性材料技術および光デバイスに加え、生命科学（ライフサイエンス）が進むべき方向であると考えています。それぞれの分野で、材料・デバイス・ソフト・システムが融合・切磋琢磨し合って次世代の基幹技術を作る必要があります。富士グループ内でのコラボレーションは当然として、大学・公的研究機関あるいは他企業とのコラボレーションも積極的に押し進めたいと考えています。神奈川県開成町の先進研究所は“融知・創知・創価”の場として今春、新研究棟が完成しますが、幅広い分野で専門が異なる人々の融知から新しい技術が生まれ、大きな価値が創生されることを強く希望致します。

# 富士フィルム研究報告

## 第 51 号

### 目 次

#### 原 著

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 ーシミュレーション技術開発とスミアの解析ー…………… 高橋 周, 岩田 充, 谷 武晴, 永瀬正規, 納谷昌之 …… 1
デジタル写真の共通規格の技術解説 …………… 石田浩信, 五十嵐 貴, 杉本征剛, 日置達男 …… 5
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 …… 8
映画用カラーネガフィルム ETERNA シリーズの開発 …………… 白井英行, 日吉弘測, 山領貞行, 横田耕一, 西村亮治 …… 12
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, 中村知己, 渡辺敏幸 …… 19
「Piviマイメッセージ」の開発 …………… 清水 亮, 浅井有人, 羽田典久, 上田 智, 芦野公一, 青崎 耕 …… 25
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 …… 31
プレジジョンフォーカス TV レンズの開発 …………… 佐々木 正*, 矢作 智* …… 35
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 …… 39
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 …… 48
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, 碓井一海 …… 52
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, 森寫慎一, 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 …… 55
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 …… 59
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 …… 63
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 …… 67
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 …… 72
POF 対応高信頼性赤色半導体レーザ …………… 大郷 毅, 向井厚史, 向山明博, 森島嘉克, 浅野英樹, 早川利郎 …… 76
円盤状化合物のトライボロジ的性質と応用展開の可能性 …………… 河田 憲, 大野信義* …… 80

#### 転 載

屋外写真における人物および代表的な背景オブジェクトの認識 …………… 赤堀貞登, 加來俊彦, 山田雅彦, 伊藤 渡 …… 86
銀塩カラーペーパーの画像保存性改良とその評価方法 …………… 副島 晋, 横川拓哉, 内野暢彦, 首藤定伸, 瀬岡良雄, 芝原嘉彦, 金沢幸彦, 竹内 潔 …… 95
カメラ付き携帯電話用プリンター …………… 青崎 耕 …… 105
乳房 CR 画像を用いた異常陰影検出システムの開発と性能評価 … 武尾英哉, 志村一男, 今村貴志, 清水昭伸*, 小畑秀文* …… 109
探針先端で圧縮されたアデニン分子のチップ増強近接場ラマン解析 …………… 渡辺裕幸, 石田康人*, 早澤紀彦*, 井上康志*, 河田 聡* …… 123
パターンドマスター磁気転写を用いた高密度ビット記録の可能性とポテンシャル …………… 長尾 信, 久保田秀幸, 西川正一, 安永 正, 小峰啓史, 杉田龍二 …… 134
TAC フィルム: LCD のキーコンポーネントとして …………… 森 裕行 …… 139
低レターションタックの開発 …………… 中山 元, 深川伸隆, 西浦陽介, 二村恵朗, 安田知一, 伊藤 忠, 御林慶司 …… 143
高速応答液晶 OCB 方式の視野角拡大フィルム WV の開発 …………… 伊藤洋士, 松原良太, 中村 亮, 永井道夫, 中村 俊, 森 裕行, 御林慶司 …… 147
“193nm 液浸リソグラフィーにおけるレジスト成分の界面物質移動制御に関する検討” …………… 漢那慎一, 稲部陽樹, 山本 慶, 樽谷晋司, 神田博美, 水谷一良, 北田一行, 宇野誠次, 河辺保雅 …… 151
2 層レジストを用いる高アスペクト比近接場光リソグラフィ …………… 納谷昌之, 鶴間 功, 谷 武晴, 向井厚司, 坂口新治, 安波昭一郎 …… 163

印刷発表リスト …………… 166
-------------------



# FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT

No. 51

## CONTENTS

### Originals

Optical Characteristic Evaluation of a CCD by Electromagnetic Field Analysis Optical Simulation and Collimator Measurement – Development of Simulation Technology and Smear Analysis – ..... Shu TAKAHASHI, Mitsuru IWATA, Takeharu TANI, Masanori NAGASE, and Masayuki NAYA .....	1
Picture Archiving and Sharing Standard .....	5
Development of Professional Color Negative Film “FUJICOLOR PRO160NS/NH/NC” ..... Masayoshi TOYODA, Hideyuki SHIRAI, Junichiro HOSOKAWA, and Hiroshige NAKAMURA .....	8
Development of Motion-picture Color Negative Film ETERNA ..... Hideyuki SHIRAI, Hironori HIYOSHI, Sadayuki YAMARYO, Kouichi YOKOTA, and Ryoji NISHIMURA .....	12
Development of High Image Quality Inkjet Printing Paper KASSAI “SHASHIN-SHIAGE Pro” ..... Kozo NAGATA, Hiroshi YAMAMOTO, Shinichi TERAMAE, Kouichi SASAKI, Tomoki NAKAMURA, and Toshiyuki WATANABE .....	19
Development of “Pivi My Message” ..... Ryou SHIMIZU, Arito ASAI, Norihisa HANEDA, Satoshi UEDA, Kouichi ASHINO, and Kou AOSAKI .....	25
High Brightness Luminous Powder-type Inorganic Electroluminescent Device ..... Seiji YAMASHITA, Tadanobu SATO, Masashi SHIRATA, Takafumi NOGUCHI, Kouji KAWATO, and Kyouhei OGAWA .....	31
Development of Precision Focus Assistance System .....	35
QuickGene-800 : Rapid and Simple System for DNA/RNA Extraction Using a Porous Polymer Membrane ..... Yoshihiko MAKINO, Toshihiro MORI, Yumiko TAKESHITA, Yoshihide IWAKI, Rie HANDO, Hiroyuki KOMAZAWA, Hiroko OTOMO, Tasuku SASAKI, Shinichi WATANABE, and Yasuhito MOMOKI .....	39
Function Enhancement of Double-coated Positive Thermal CTP Plate .....	48
Development of DRY FACSIMILE FILM 「NEW DX II」 .....	52
Development of High Performance and High Light-fast “Oxolife Dyes” for DVD Disk ..... Hisashi MIKOSHIBA, Yoshio INAGAKI, Shinichi MORISHIMA, Naoki SAITOU, Kouji WARIISHI, Masaharu AKIBA, Masuji MOTOKI, Seiji ICHIJIMA, Michihiro SHIBATA, Hirokazu HASHIMOTO, and Hiroshi KUBO .....	55
Development of WideView EA, a Film Product for LCD-TV and Large Size LCD Monitor ..... Tokuju OIKAWA, Kentaro TOYOOKA, Jun WATANABE, Shoji YASUDA, Kazuhiko TAKEUCHI, and Eiichi SAKAI .....	59
Electromagnetic Radiation Shielding Film for PDP by Novel Use of AgX Technology ..... Hirotomo SASAKI, Kentaro OKAZAKI, Shinichi NAKAHIRA, Yoshihiro FUJITA, Jun MATSUMOTO, and Takuya YOKOKAWA .....	63
Development of Dry Film Photoresist for a Digital Imaging System ..... Masanobu TAKASHIMA, Morimasa SATOU, Kazumori MINAMI, Shinichiro SERIZAWA, and Yoshiharu SASAKI .....	67
Trouble Diagnosis of Photosensitive Compositions Defect by MT System in Taguchi Method ..... Tsukasa ONO, Jun OKAMOTO, Hidenori TAKAHASHI, and Kazumori MINAMI .....	72
High-reliability 660 nm Band Laser Diodes for POF Data Links ..... Tsuyoshi OHGOH, Atsushi MUKAI, Akihiro MUKAIYAMA, Yoshikatsu MORISHIMA, Hideki ASANO, and Toshiro HAYAKAWA .....	76
Tribological Properties and Applicability of Disk-like Compounds .....	80

### Reprints

Recognition of Persons and Typical Objects on Outdoor Photographs ..... Sadato AKAHORI, Toshihiko KAKU, Masahiko YAMADA, and Wataru ITO .....	86
Image Stability of a New Silver Halide Color Paper and Its Evaluation Method ..... Shin SOEJIMA, Takuya YOKOKAWA, Nobuhiko UCHINO, Sadanobu SHUTO, Yoshio SEOKA, Yoshihiko SHIBAHARA, Yukihiko KANAZAWA, and Kiyoshi TAKEUCHI .....	95
Mobile Printer for Camera Phone .....	105
Development of System for Detecting Abnormal Shadows in CR Mammograms and Its Performance Evaluation ..... Hideya TAKEO, Kazuo SHIMURA, Takashi IMAMURA, Akinobu SHIMIZU*, and Hidefumi KOBATAKE* .....	109
Tip-enhanced near-field Raman analysis of tip-pressurized adenine molecule ..... Hiroyuki WATANABE, Yasuhito ISHIDA*, Norihiko HAYAZAWA*, Yasushi INOUYE*, and Satoshi KAWATA* .....	123
Performance and Potential of High-Density Bit Recording Using Patterned Master Contact Duplication ..... Makoto NAGAO, Hideyuki KUBOTA, Masakazu NISHIKAWA, Tadashi YASUNAGA, Takashi KOMINE, and Ryuji SUGITA .....	134
TAC Film as a Key Component for LCDs .....	139
Development of Low-Retardation TAC FILM ..... Hajime NAKAYAMA, Nobutaka FUKAGAWA, Yousuke NISHIURA, Shigeaki NIMURA, Tomokazu YASUDA, Tadashi ITO, and Keiji MIHAYASHI .....	143
OCB-WV Film for Fast-Response-Time and Wide-Viewing-Angle LCD-TVs ..... Yoji ITO, Ryouta MATSUBARA, Ryou NAKAMURA, Michio NAGAI, Shun NAKAMURA, Hiroyuki MORI, and Keiji MIHAYASHI .....	147
Study and Control of the Interfacial Mass Transfer of Resist Components in 193nm Immersion Lithography ..... Shinichi KANNA, Haruki INABE, Kei YAMAMOTO, Shinji TARUTANI, Hiromi KANDA, Kazuyoshi MIZUTANI, Kazuyuki KITADA, Seiji UNO, and Yasumasa KAWABE .....	151
Near-field optical photolithography for high-aspect-ratio patterning using bilayer resist ..... Masayuki NAYA, Isao TSURUMA, Takeharu TANI, Atsushi MUKAI, Shinji SAKAGUCHI, and Shouichirou YASUNAMI .....	163

Published Papers List .....	166
-----------------------------	-----

# 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\*, 岩田 充\*\*, 谷 武晴\*\*\*, 永瀬 正規\*, 納谷 昌之\*\*\*

## Optical Characteristic Evaluation of a CCD by Electromagnetic Field Analysis Optical Simulation and Collimator Measurement — Development of Simulation Technology and Smear Analysis —

Shu TAKAHASHI\*, Mitsuru IWATA\*\*, Takeharu TANI\*\*\*,  
Masanori NAGASE\*, and Masayuki NAYA\*\*\*

### Abstract

Today, various simulation technologies are used for device development. But, many phenomena difficult to simulate still remain unanalyzed, among which simulation technology for future development of a CCD has been expected. We have developed a new simulation technology by combining a device simulator "SPECTRA" with an electromagnetic field analysis optics simulator "FOREST". With this combination, it has become possible for the first time to precisely analyze the optical as well as device characteristics by simulation. Such characteristics include sensitivity dependence on circuit board voltage, charge leakage to adjacent photodiodes, image smear, etc. In this paper our analytical result on smear is reported in which the simulation results were compared with collimator measurement results.

### 1. はじめに

CCDやCMOSなどの撮像素子は微細化が進み、2005年現在、画素サイズが $2\mu\text{m}$ もしくはそれ以下の製造、開発が行なわれている。CCDの構造上、このような画素サイズの開口サイズは $1\mu\text{m}$ 以下となり、その大きさは光の波長（可視光 $400\text{nm} \sim 700\text{nm}$ ）を無視できない領域に達している。つまり、光の波長を無限小近似して解く光線追跡計算では説明できない領域に達している。

2004年、この問題解決のために、上記微小なCCDにおける光の集光を電磁場解析手法の一つであるFDTD法

で高精度に解析する、3D電磁場解析光学シミュレータ「FOREST」（FORESTについては、4節で説明する）を開発した。「FOREST」を開発したことによって、厳密にCCDの光の集光、伝播を解くことが可能になり、この精度の高い集光結果を光学特性解析のみに限らず、他撮像素子特性解析に活用できる方法を考えた。その一つとしてわれわれは、CCD開発に広く利用されている、リンクリサーチ社製の3Dデバイスシミュレータ「SPECTRA」(1)と、「FOREST」を連結したシミュレーション技術の開発に着手した。このシミュレー

本誌投稿論文（受理2006年1月19日）

\*富士写真フイルム（株）電子映像事業部  
電子デバイス研究所  
〒981-3493 宮城県黒川郡大和町松坂平1-6

\*Electronic Device Laboratories, Electronic Imaging  
Products Division, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Matsusakadaira, Taiwa-cho, Kurokawa-gun, Miyagi  
981-3493, Japan

\*\*富士写真フイルム（株）電子映像事業部  
商品開発センター  
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-11-46

\*\*Products Research & Development Center, Electronic  
Imaging Products Division, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

\*\*\*富士写真フイルム（株）R&D統括本部  
先進コア技術研究所  
〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

\*\*\*Advanced Core Technology Laboratories,  
Research & Development Management Headquarters,  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa  
258-8538, Japan

シミュレーション技術は、「FOREST」によって解かれた光の伝播、強度分布を「SPECTRA」に光入力として受け渡し、半導体基板内の正確なキャリア発生分布とそのキャリアの移動を計算するものである。この計算は、例えば、CCD特有のノイズであるスミアや、Si基板に加える電極電圧を変化させた時の感度変化などの、光学特性とデバイス特性を切り離せないCCD特性を解析することが目的である。われわれは、このようにして得られる計算結果とコリメータ測定による実測との比較を行ない、その信頼性を確認した。

本稿では、新シミュレーション技術の開発と、計算精度検証のためのコリメータ測定（コリメータ測定については3節で説明する）との比較結果、また、新シミュレーション技術を用いたスミア解析結果について報告する。

## 2. スミア

スミアとは、電荷転送中の垂直電荷転送路（VCCD）に、電荷蓄積部から一定の比率で電荷が混入することによって発生するノイズである。この現象は、特に、高輝度な被写体を撮影した時に現れやすく、高輝度な部分の上下に白っぽい筋や帯状に発生するノイズである。スミアの発生例をFig. 1に示す。静止画撮影の場合、電荷転送中にメカニカルシャッターで電荷蓄積部（フォトダイオード：PD）への露光がさえぎられるため、スミアは大きな問題にならない。しかし、動画モードの場



Fig. 1 Smear occurrence example.

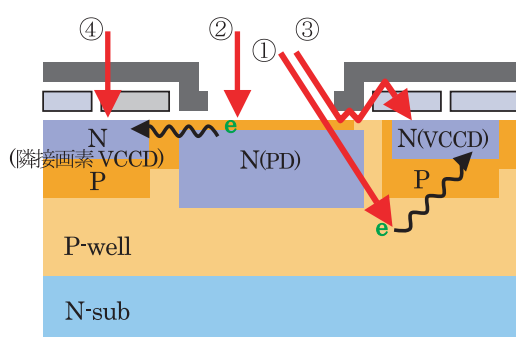


Fig. 2 Possible mechanisms of smear occurrence.

合はメカニカルシャッターを使用できないため、スミアの比率を小さくすることが重要となる。また、CCDの微細化が進むことで、CCD基板内を構成するN層とP層間の距離や、開口とVCCD間の距離が絶対的に短くなり、転送路への電荷混入が起り易くなるため、よりスミアが大きな問題となる。

一般的に、スミア成分がPDからVCCDへ流入するメカニズムは、Fig. 2に示すような4つの原因によるものと考えられている。

- ① フォトダイオード（PD）外で光電変換したキャリアが垂直転送路（VCCD）へ流れ込む。
- ② 半導体基板表面のP層を伝う拡散電流によってVCCDへ流れ込む。
- ③ 開口端での光の回折、多重反射によってVCCDへ光が入り込む。
- ④ 光が遮光膜を透過してVCCDに入り込む。

しかし、これらのスミア発生メカニズムが明確に示された例、解析手段は少なく、スミア発生原理を解くために新たな解析手法が必要になった。

## 3. コリメータ測定

撮像素子は、光の入射角度によって特性が変化することがわかっている。この性質は、撮像素子の微細化が進むにつれて顕著に現れる。コリメータ測定とは、光の入射角度によって変化する特性を評価するために、撮像素子に任意の角度で平行光を入射させる手法である。

コリメータ測定の概略図をFig. 3に示す。通常の方法では、さまざまな入射角度の光が撮像素子に照射するため、光の入射角度依存性について解析ができない。コリメータ測定では、従来の光源の光を平行光にして撮像素子に入射させる。また、撮像素子へ入射する平行光の角度を自由にできるようにしており、撮像素子の光入射角度依存性を解析できる測定方法である。

また、平行光を任意の角度で撮像素子に入射させることができる点で、コリメータ測定は、シミュレーション解析に近い条件で測定でき、実測とシミュレーションの比較を行なう手法としても有用な測定方法である。

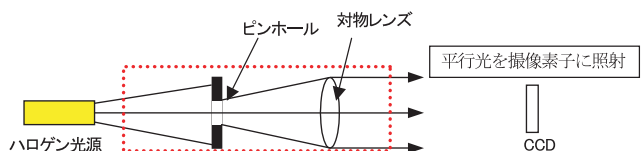


Fig. 3 Collimator measurement equipment.

## 4. 光学シミュレータ「FOREST」

「FOREST」は、CCDの集光状態などの光学特性を解析するために当社で独自に開発した3D光学シミュレータである。CCDのSi基板上に形成する光学層形状を、3D形状のまま正確に計算に取り込み、CCD内部の

多重反射，散乱，吸収などの現象を，電磁場の振舞いとして正確に求めることができる。Fig. 4に，「FOREST」による電場強度分布の計算例を示す。

本シミュレータでは，電磁場の数値解析手法の一種である，有限差分時間領域法(FDTD法)をベースとし，CCDの解析に特化させることでパラメータ設定などの利便性を高め，また，高速な計算を可能にしている。これまで，われわれは，本シミュレータをCCDの光利用効率を高めることに役立っているが，それだけに限らず，計算領域にSi基板を含めることでSi内の正確な光吸収の分布を計算することが可能である。

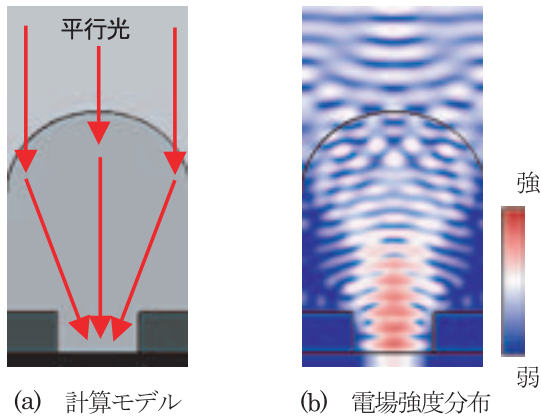


Fig. 4 Schematics of electromagnetic field optical simulation "FOREST".

## 5. 光学シミュレータ「FOREST」ーデバイスシミュレータ「SPECTRA」統合シミュレーション

「FOREST」-「SPECTRA」統合シミュレーション（以下，統合SIMと表記）は，Fig. 5に示すように，FORESTで厳密に計算したSi基板内の光強度分布をSi基板内の電位を計算するSPECTRAに光入力として受け渡し，正確なキャリア発生分布と発生したキャリアの挙動（感度成分，スミア成分，基板抜け成分，etc...）を計算するものである。

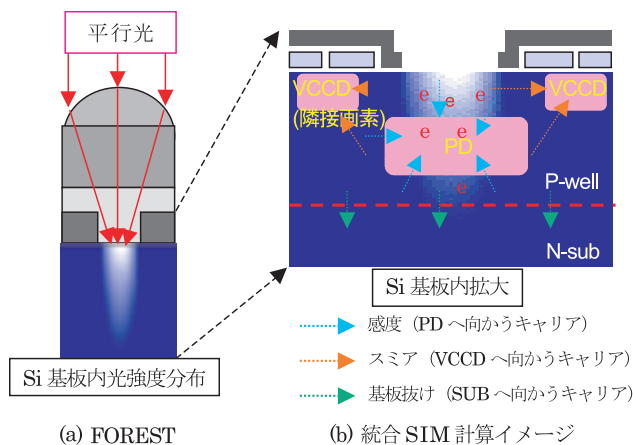


Fig. 5 Schematics of the "FOREST-SPECTRA" combined simulation.

統合SIMの計算フローを，以下に示す。

- ① FORESTで，光学層によって集められた光のSi基板内光強度分布を計算する。
- ② ①の結果を，半導体基板内のキャリア発生濃度分布に変換する（光電変換）。
- ③ ②の結果をSPECTRAへ受け渡し，キャリアの移動を計算する（電流計算）。

電流計算では，キャリアの移動先となるPD，VCCDへの電荷の流入量を検知するために，SPECTRA上で以下のように電極設定を行なっている。

- ・ 空乏領域に適切な擬フェルミ準位を設定し，その空乏領域内に設定した擬フェルミ準位と同じ電圧を印加した点電極を設置する（この点電極が各空乏層へ流入する電流を検知する電極である）。

こうして計算された結果，PDへの電流値が感度，VCCDへの電流値がスミア，隣接画素PDへの電流値が隣接PDへの電荷混入となる。

統合SIM結果の信頼性を確認するために，コリメータ測定によるスミアの実測定結果との比較をFig. 6に示す。

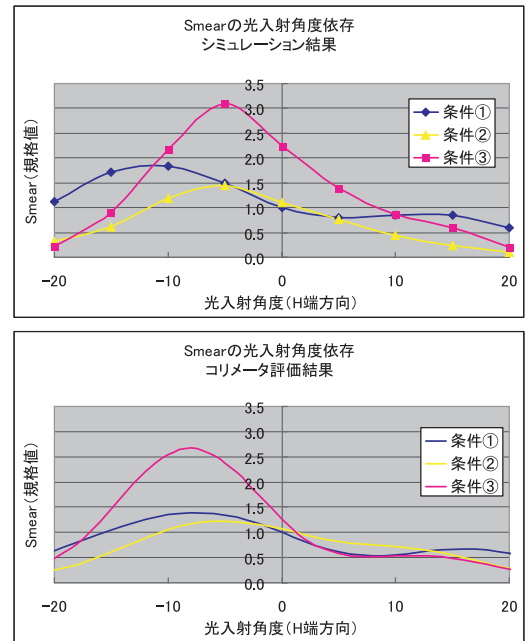


Fig. 6 Reliability verification of the "FOREST-SPECTRA" combined simulation. Comparison of smear analytical result with collimator measurement.

Fig. 6中の解析モデル条件①～③は，それぞれSi基板内を同条件とし，CCD光学層構造を大きく変化させた時のスミア信号量の光入射角度依存である。実測定したサンプルの形状ばらつきや，ある一つの形状についてシミュレーション解析していることを考慮すれば，これらの特性はコリメータ測定結果と統合SIM結果の傾向がほぼ一致しているといえる。故に，この統合SIMの計算が十分に信頼できるもので，FOREST-SPECTRA統合SIM技術開発に成功したといえる。これらの結果は，従来のFORESTとSPECTRAを分けていた技術では計算できないものである。



---

## 6. まとめ

「FOREST」-「SPECTRA」統合シミュレーションとコリメータ測定によってスミアの解析を可能にした。これらの手法を用いて、スミアがCCD光入射角度に依存することがわかった。

今後、統合SIMで理論的にスミア現象を解析し、コリメータ測定で得られる実物の特性の理解を深めることで、スミア特性に優れたCCDの開発が期待できる。また、統合SIMを用いることによって、これまでシミュレーション解析ができなかったさまざまな特性の解析にも大いに役立てることができると考える。

## 参考文献

- 1) H.Mutoh (Link Research Corporation). A device Simulator for 3-Dimensional Transient Analysis of CCD-SPECTRA. ITEC'92 : 1992 ITE Annual Convention.
- 2) T.Yamada et al. A Progressive Scan CCD Image Sensor for DSC Applications. IEEE Journal of Solid-State Circuits. **35** (12), 2044-2054 (2000).
- 3) M.Oda et al. A 1/4.5"3.1MPixel FT-CCD with 1.56 $\mu$ m Pixel Size for Mobile Applications. IEEE Solid-State Circuits. **48** (2005).
- 4) M.Kasano et al. A 2.0 $\mu$ m Pixel-Pitch MOS Image Sensor with an Amorphous Si Film Color Filter. IEEE Solid-State Circuits. **48** (2005).
- 5) N.Karasawa et al. A 2.20 $\mu$ m square pixel IT-CCD constructed from single-layer electrode. IEEE Electron Devices. (2005).

# 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 征剛\*, 日置 達男\*

## Picture Archiving and Sharing Standard

Hironobu ISHIDA\*, Takashi IGARASHI\*, Seigo SUGIMOTO\*, and Tatsuo HEKI\*

### Abstract

The Picture Archive and Sharing Standard is a digital imaging industry initiative that will allow consumers to easily save, print, playback, and share media assets in ways that have not been accomplished easily or reliably before. PASS will define how information will be encoded on a medium so that products from all participating companies can understand the information on the medium. In this report, we describe the technology overview and the aim of PASS.

### 1. はじめに

デジタル技術を利用した写真関連製品とネットワーク環境の普及によって、写真の共有・再生・保管方法が大きく変化しつつある。デジタルカメラによる撮影、電子メールを使ったデータ交換、PC・デジタル家電・携帯端末などを使ったデータの再生・保管などが簡単にできるようになり、従来の同時プリントにかわって写真をデジタルデータ（以降、データと記す）のまま活用する方法が主流になってきた。

写真がデジタル化したことによって、デジタルカメラ産業は電器メーカーなどの参入を促しながら急激な成長をとげ、多様な記録メディア（以降、メディアと記す）およびメディアへの記録方式を生みだしてきた。同時にメディアの大容量化も進み、数万点もの静止画データを記録できるメディアもすでに存在している。

こうしたメディア・記録方式の多様化は、データ互換性の問題をもたらしつつある。ここでいうデータ互換性の問題とは、メディアに記録されたデータが装置によっては再生できない場合があること、再生できたとしても、メタデータの意味論や演出効果の解釈が異なり、必ずしもユーザーの期待した結果が得られないことを指している。さらに、現在の再生装置やCODECの入手ができなくなった時点で、データの互換性を確保するすべがなく

なるということも考慮しなければならない。

また、メディアの大容量化は、ユーザーに記憶容量というメリットをもたらす一方で、数万点にもものぼるであろう記録済みデータを簡単に高速に探し出せるのか、という問題をもたらすと予測できる。

これら課題を解決するため、写真業界3社はデータの記録・再生・メタデータ記述の標準化に共同で取り組み、PASS (EVERPLAY) 規格として完成させた。本報告では、PASS規格の技術概要とねらいについて報告する。

### 2. PASS規格の技術解説

#### 2.1 PASS Digital Volume (以降、PDVと記す)

PASSルートディレクトリ（後述のIndex manifestが存在するディレクトリ）以下のPASS manifest (2.4参照)に記述されているMedia asset全体を含む論理的な記憶領域を表わす。特に、光メモリー・フラッシュメモリーなどのリムーバブルメディアに記録されているものをPASSメディアと呼ぶ。PDVの構造には、フォルダやファイルの名称および配置が厳格に定義されたRDS (Recommended Directory Structure) と、互換性確保のためにより制約事項を少なくしたODS (Open Directory Structure) が存在する。以下、ODSについて解説する。

#### 2.2 PASS asset type

PASSでは、OSTA (Optical Storage Technology Association) のMusic Photo Video (MPV™) で定義されているMedia asset typeのうち、Audio, Still, StillPanoramaSequence, StillMultishotSequence, StillWithAudio, Videoに対してそのファイルフォーマットを定義している。Media assetは静止画や動画のファイルのことであり、特に、顧客によって生成されてPDVに持ち込まれたMedia assetを、PASSではOriginal assetと呼んで区別している。

本誌投稿論文 (受理2005年11月25日)

\*富士写真フイルム (株) R&D統括本部

ソフトウェア開発本部ソフトウェア技術部

〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

\* Software Engineering Division

Software Development Headquarters

Research & Development Management Headquarters

Fuji Photo Film Co., Ltd.

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



## 2.3 ファイルフォーマット

PASS対応機器が記録・認識・再生すべき必須形式をTable 1にまとめた。

Table 1 PASS File Format.

Media assetの種類	分類	形式
Still	—	JFIF, EXIF/JPEG
Video	コンテナ	AVI, MOV, MPEG
	CODEC	MotionJPEG, MPEG1, 2, 4
Audio	—	MP3, WAVE

## 2.4 PASS manifest

### (1) Album manifest

Album manifestは、Media assetのURL、メタデータなどを記述したAsset要素、Asset要素を束ねるコンテナとしてのAssetList要素、スライドショーを記述するためのAlbum要素などから構成されるXMLファイルである。Album要素はそのAlbum manifest内に定義してあるAsset要素を参照してスライドショーを定義することができる。

Album manifestには以下の2種類がある。

#### (1-1) Default album manifest

1個以上のAlbum manifestから構成され、PASS Digital VolumeのすべてのDefault album manifestを集めるとAsset要素が互いにもれなく・重複なくPDV全体のOriginal assetを網羅する。この特徴を、仮にDefault album manifestのMECE (Mutually Exclusive Collectively Exhaustive) 制約と呼ぶ。Default album manifestの典型的な使いかたは、ディレクトリごとに1つのDefault album manifestを作成し、そのディレクトリに存在するOriginal assetをAsset要素としてDefault album manifestに含める方法である。

#### (1-2) Custom album manifest

0個以上のAlbum manifestから構成される。Default album manifestにあるMECE制約はなく、それぞれのmanifestで自由にAsset要素を記述できる。従って、PDVの外のMedia asset、例えば、ネットワーク上にあるMedia assetを参照することも、同一のMedia assetを複数のCustom album manifestから重複して参照することも可能である。

### (2) Index manifest

Index manifestの存在するディレクトリ以下の領域がPDVであることを表わし、PDV全体に関するメタデータ、および全Album manifestへの参照を記述するmanifestである。PDVのルートディレクトリに1つだけ存在し、PASSIDX.PVMという固定の名称を持つ。

### (3) Rendition

Media assetのオプションなデータである。PASSでは、Renditionとして以下の2つを定義している。

#### ① Screen

Media assetと同じフォーマットの低解像度、あるいは間引きデータでなければならない。

#### ② Thumbnail

Still形式の低解像度データでなければならない。

## 3. PDVの構造

既存のメディアにPASSのManifestを追加することで、簡単にPDVを構築することができる。例として、フジカラーCDをPASS対応にしたときのディレクトリ構造をFig. 1に示す。

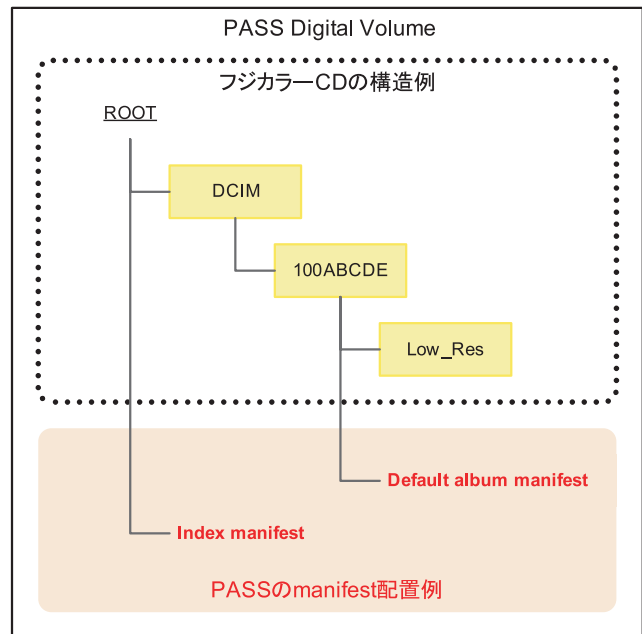


Fig. 1 PDV example using FUJICOLOR CD.

次に、新規にPASS Digital Volumeを作る場合の構造例をFig. 2に示す。

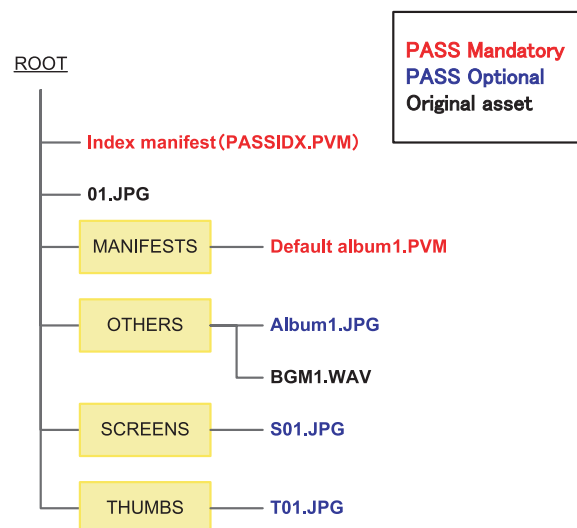


Fig. 2 ODS example.

Fig. 2において、Index manifest (PASSIDX.PVM)はDefault album manifest (Default album1.PVM)のURLとAlbum manifestのサムネイルRendition (Album1.JPG)の

URLを保持している。Default album manifest (Default album1.PVM)にはAsset要素が存在し、静止画(01.JPG)と音声(BGM1.WAV)データが定義されている。静止画(01.JPG)にはScreen Rendition (S01.JPG)とThumbnail Rendition (T01.JPG)が定義されている。さらに、このAsset要素を用いてManifest内にAlbum要素(スライドショーの記述)を定義できる。なお、ディレクトリ名や構造は例であり、必ずしもFig. 2に従う必要はない。

## 4. PASS規格のねらい・特徴

以下、PASSの特徴であるデータ互換性、高速再生、高速検索およびデータ継承について解説する。

### 4.1 データ互換性

これまで見てきたように、PASS規格ではディレクトリ構造やファイル名の付け方に依存しない汎用的なファイルアクセスの仕組みが提供されており、既存のあらゆるディスクサービスとの互換性を確保できる。つまり、PASS規格に対応した写真サービス・PCアプリケーション・家電機器などはメディアの記録構造が違っていても、同じ再生および演出効果をユーザーに提供することができる。これは、Manifestを利用するPASS規格の大きな特徴の1つである。

例えば、Album manifestに記述されたAlbum要素を参照することにより、PCアプリケーションでも家電機器でもまったく同じ演出効果で音楽付きスライドショーを再生することができる。また、店頭にある各社の受付機やセルフ端末機ではデジタルカメラからのPASSメディアの作成はもとより、同じ操作方法、操作画面でPASSメディアを読み込み、簡単にプリントすることが可能となるであろう。

### 4.2 高速再生および高速検索

メディアの大容量化とデジタル家電や情報端末の普及が進むと、数万枚、数十万枚のデータが記録されたメディアを、PCに比べて能力の劣る装置で再生、検索することが求められる。PASS規格は、ディスプレイ用に最適なRenditionをPASS Digital Volumeに用意することで、再生装置の負荷を大幅に軽減することを可能にした。さらに、データに関するサイズやコメント情報をAlbum manifestにまとめることにより、メディア内の個々のデータに付いている、例えば、ExifTAGなどの情報へのアクセスを不要にし、Album manifestを読むだけで全データのメタデータを得ることができるようになっていく。これによって、従来の記録規格に比べて再生・検索の大幅な高速化が可能になった。

Fig. 3に、PASS形式および非PASS形式のDVD-Rを

使用したメタデータ読み込み速度に関する実験データを示す。PASS形式では、XMLパーサーを使用してPASSのメタデータ (IMAGE\_SIZEおよびWIDTH, HEIGHT)を取得する。非PASS形式ではMedia assetをスキャンし、ExifTag (ImageSize)を取得する方法でそれぞれ実験を行なった。

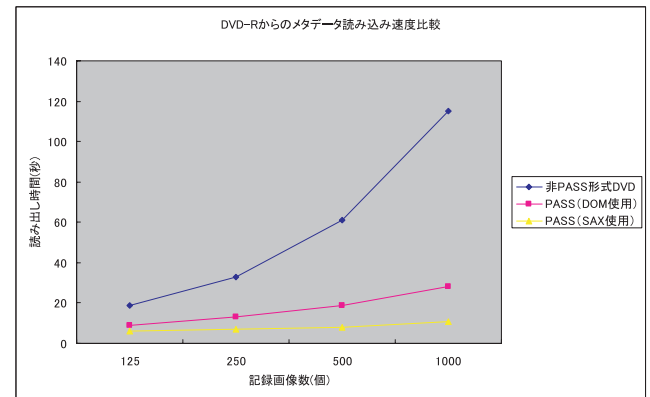


Fig. 3 Comparison of metadata access speed on DVD.

### 4.3 データ継承

データを資産として楽しむためには、数十年にわたり再生可能であることが要求される。記録技術の進歩によって記録形式も変化するため、今のデータやメディアが数十年後に再生できる保証はない。PASSでは、技術の進歩に追従するフォーマット変換およびメディア変換を行なうことで、これらの課題に対応する。なお、メディア変換の際には、複数のメディアを1枚の大容量メディアにまとめることもできる。この仕組みはMigrationとしてルール化されており、異なるメーカーのPDVであっても安心して次の世代にMigrationしていくことができる。

## 5. おわりに

PASS規格について、そのねらいと概要を説明した。PASSメディアを使用することで、デジタルデータをさまざまなPASS対応再生機で簡単に楽しむことができる。デジタルデータを長期にわたり継承することを可能にする。さらに、PASS規格はXMLを採用しており、プレゼンテーションやネットワークサービスとの親和性が高く、拡張も容易である。

このような特徴を持ったPASS規格が広く普及することにより、ユーザーが安心してデジタルデータを楽しめる環境がもたらされるものと考えられる。

(本報告中にある“フジカラー”、“FUJICOLOR”は富士写真フイルム(株)の商標です。)

# 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\*\*

## Development of Professional Color Negative Film “FUJICOLOR PRO160NS/NH/NC”

Masayoshi TOYODA\*, Hideyuki SHIRAI\*, Junichiro HOSOKAWA\*,  
and Hiroshige NAKAMURA\*\*

### Abstract

In last May, Fuji Photo Film Co., Ltd. proudly announced the introduction of a new series of professional color negative films; PRO160NS, NH and NC. NS is designed for studio portrait application, NH for wider applications, and NC is dedicated for fashion and commercial photo uses. PRO160 series have realized superb image quality and smooth flesh tone gradation by utilizing newly developed nano-structure AgX grains in conjunction with new DIR couplers having a proprietary timing group and an efficiency-enhanced yellow coupler in addition to fine control of the light incident in the emulsion layer via scattering suppression, etc.

### 1. はじめに

富士写真フィルムは、2005年5月にプロフェッショナルカラーネガフィルム「PRO160NC」を発表し、幅広い市場ニーズに応えられるプロフェッショナルカラーネガフィルムシリーズ「フジカラー PRO160NS/NH/NC」を完成させた。PRO160シリーズでは、新乳剤技術である“スーパー・ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術”，および画像制御技術であるスーパー・エフィシエント・ライトコントロール技術，スーパー・エフィシエントDIRカプラー技術，スーパー・エフィシエント・カ

プラー技術を採用し、より自然なグレーバランスと肌色再現性、および粒状/シャープネスの大幅な向上を実現した。これにより、PRO160シリーズは、多様化する撮影スタイルや、近年、需要がますます広がっているデジタイズ使用へのニーズなどに幅広く対応できるフィルムとなっている。本報告では、新プロフェッショナルカラーネガフィルムPRO160の特長、およびその実現を可能にした技術内容について報告する。



Photo 1 New Professional Color Negative Films.

本誌投稿論文（受理2006年1月19日）

\*富士写真フィルム（株）R&D統括本部材料研究本部  
デジタル&フォトイメージング材料研究所  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\*Digital & Photo Imaging Materials Research Laboratories  
Materials Research Division, Research & Development  
Management Headquarters, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\*富士写真フィルム（株）R&D統括本部材料研究本部  
品質設計評価センター  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\*Quality Design and Evaluation Center  
Materials Research Division, Research & Development  
Management Headquarters, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

## 2. フジカラー PRO160シリーズ (NS/NH/NC) の特長

新プロフェッショナルカラーネガシリーズ「フジカラー PRO160NS/NH/NC」は、営業写真分野において非常に重要な肌色再現性に優れ、豊富な階調とニュートラルなグレーバランスを有し、多様な撮影環境からくる露光量の過不足に対しても、彩度や階調バランスの安定した優れた描写力を発揮する。また、優れた粒状性と鮮鋭性を有する超高画質フィルムであると共に、デジタルサイズ使用にもより威力を発揮できるフィルムである。さらに、画像保存性にも優れ、システムに左右されない優れたアーカイブ性を有する点も本フィルムの一つの特長である。

### 2.1 用途に応じた階調設計と露光ラチチュードの拡大

プロフェッショナル用感材では、営業写真/コマース写真/建築写真など、その用途に応じた階調設計が必要となる。例えば、ポートレート用ネガでは、主要被写体となる人物の肌色階調再現を重視した階調設計が行なわれる<sup>1)</sup>。本報告のPRO160シリーズでもこれらを踏まえた階調設計を行ない、PRO160NSではスタジオポートレート撮影用として、調子再現、肌色再現が最適に仕上がる階調設計を行ない、PRO160NHではグレーバランスはPRO160NSと同等でありながら、階調を硬めに設計し、スナップ撮影、ロケーションフォトなど幅広いニーズに対応できるフィルムとしている。また、

PRO160NCでは、特に、グレーバランスの再現に注力し、メリハリ感のあるニュートラルなグレーバランスを実現している。

また、PRO160シリーズは、用途に応じた階調設計に加え、露光量の過不足に対してもニュートラルなグレーバランスを実現できるラチチュードの広さも実現している。Photo 2に、ノーマル露光およびオーバー露光（2絞り）の実技写真を示す。従来品が、オーバー露光で背景のグレーがやや緑色に再現されるのに対して、PRO160NSでは、オーバー露光の場合でもニュートラルなグレーバランスを実現している。

### 2.2 優れた肌色再現性

ポートレートネガで、非常に重要な性能として挙げられるのが肌色再現性である。肌色再現性をコントロールする重要な手段として、DIRカプラーを用いた重層効果設計が挙げられる<sup>2)</sup>。PRO160シリーズでは、当社独自の第4の感色層技術を用いた最適な重層効果設計により、肌のハイライトからシャドーにかけて色相変化の少ない自然な肌色再現を実現している。さらに、露光量の過不足による色相、彩度変化を減少させ、露光量の変化に対しても安定した描写力を実現している。

Fig. 1に、シャドー部からハイライト部までを再現した肌色を色度図上にプロットした図を示した。まず、従来品に対し、肌色のシャドーからハイライトまでの色相変化が小さく、さらに+2露光においてもノーマル露光（N）とほぼ同じ色相変化が実現できており、広い露光域で安定した肌色再現が可能となっている。



Current Type +2露光



ノーマル露光



PRO160NS+2露光

Photo 2 Comparison of exposure latitude.

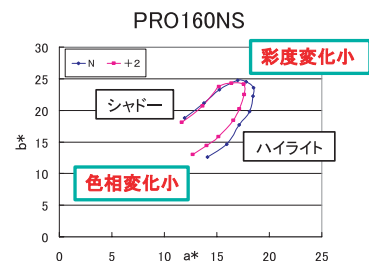
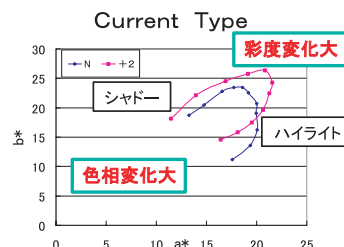
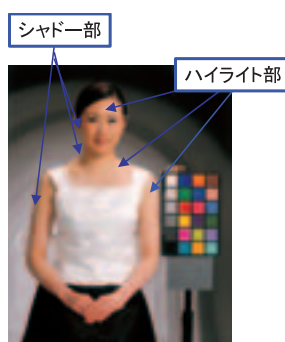


Fig. 1 Comparison of skin tone reproduction.



## 2.3 一段と向上した粒状性と鮮鋭性

PRO160シリーズでは、スーパー・ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術を導入し、その粒状性を大幅に改良した。また、スーパー・エフィシエント・ライトコントロール技術、スーパー・エフィシエントDIR技術、スーパー・エフィシエント・カプラー技術を導入し、鮮鋭性についても大幅に改良することで、今までにない高画質を達成し、銀塩感材ならではの描写力を実現した。

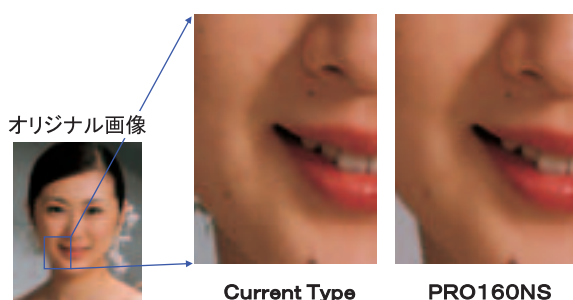


Photo 3 Improved granularity and sharpness.

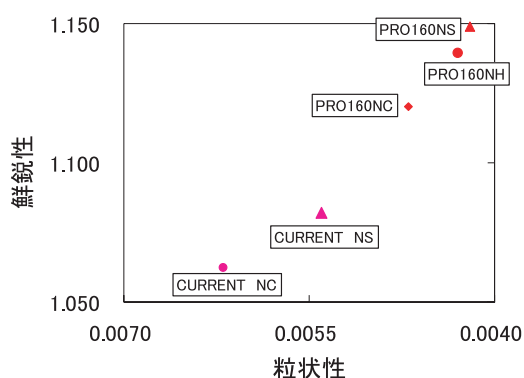


Fig. 2 Improved granularity and sharpness.

## 2.4 優れた画像保存性

PRO160シリーズの画像は、スーパー・エフィシエント・カプラー技術などの採用により、日本の平均的な気候である25℃、70%RH保存では、25年経ってもそのデータはほとんど失われず、良好なプリントが得られる (Photo 4)。また、50年後でも、画像データは十分残存しており (シアンが約60%、イエロー、マゼンタは90%以上)、デジタルカメラには無い、システムに左右されない優れたアーカイブ性を有している。

## 2.5 忠実色再現

PRO160シリーズでは、光源適性、色忠実性を向上させる当社独自の第4の感色層技術<sup>4)</sup>を従来品から引き続き搭載し、優れた光源適性を付与すると共に、鮮やかに忠実な色再現性を実現している。

経時前

室温25年経時相当

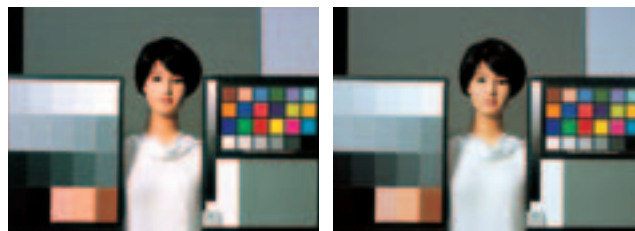


Photo 4 Picture preservation.

## 3. フジカラー PRO160NS/NH 搭載技術

感光材料の画質は、粒状度、鮮鋭度で表わされる像構造、忠実性や彩度で表わされる色再現性、ダイナミックレンジや調子の滑らかさで表わされるラチチュードの三つが重要な要素となる。これらの性能を左右する因子を、先ず、大きく二つに分けると、一つは光を感じる感光素子、もう一つは画像を捉え、そして、捉えた画像をカラー画像として再現するための画像制御の部分となる。

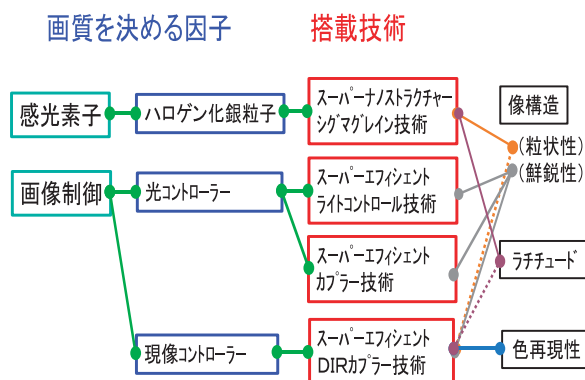


Fig. 3 Technologies for High Image Quality.

感光素子は、ハロゲン化銀粒子が担う。一方、画像制御は、画像を捉える際に光散乱などを制御する染料などの光コントローラーと、現像処理時に捉えた画像を再現するカプラーなどの現像コントローラーに分けられる。

PRO160シリーズでは、これらの画質決定因子であるハロゲン化銀粒子、光コントローラー、現像コントローラーそれぞれに、スーパー・ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術、スーパー・エフィシエント・ライトコントロール技術、スーパー・エフィシエント・カプラー技術、およびスーパー・エフィシエントDIRカプラー技術を導入することで超高画質を実現した。

### 3.1 感光素子改良技術

#### 3.1.1 スーパー・ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術

感光過程における一時電子トラップとして作用するフリンジ部刃状転位を、その導入法を精密に制御することで、均一、高密度化させることに成功し、高感度微粒子乳剤を実現した。

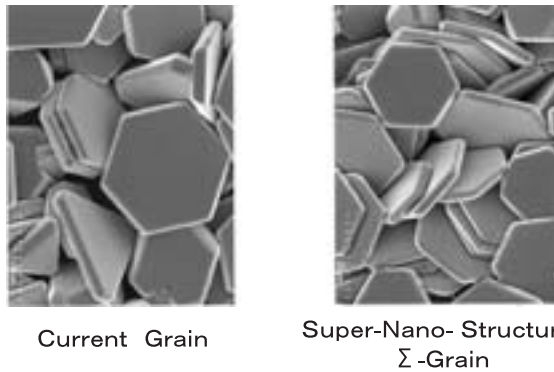


Photo 5 Comparison of the current grains with the Super-Nano-Structure-Σ-Grains.

### 3.2 画像制御技術

#### 3.2.1 スーパー・エフィシエント・ライトコントロール技術

フィルムに入射した光は、ハロゲン化銀粒子やフィルム表面で反射、屈折、散乱することにより、画像のぼけを生じる。PRO160シリーズでは、これを軽減するため、新規光吸収材を開発、導入した。これにより、画像のぼけの原因となる不要な反射、散乱光をカットし、その鮮鋭性を向上させた。

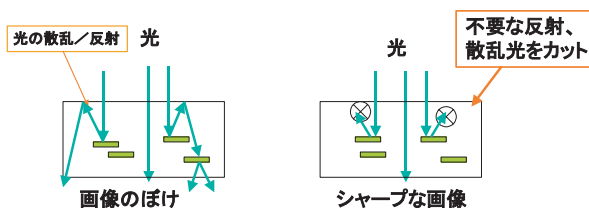


Fig. 4 Schematics of light scattering.

#### 3.2.2 スーパー・エフィシエント DIR カプラー技術

DIR カプラーは、現像時に抑制剤 (DI) を放出し、その DI がハロゲン化銀に吸着することで現像銀の成長を抑制し、エッジ効果および重層効果を与える。新開発のスーパー・エフィシエント DIR カプラー技術では、より効率的に現像銀の成長を抑制できる抑制剤を見出し、これを当社独自のタイミング基と組み合わせるこ

とで、大きなエッジ効果および重層効果を得ることに成功し、この特長を有する DIR カプラーの開発に結びつけた。PRO160 シリーズでは、この DIR カプラーを用いることでエッジ効果を高め、優れた鮮鋭性を実現した。

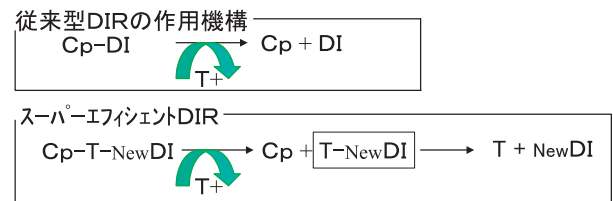


Fig. 5 Rereasing scheme of DI.

#### 3.2.3 スーパー・エフィシエント・カプラー技術

高活性、高  $\epsilon$  イエローカプラーを導入することで乳剤層の薄層化を実現し、スーパー・エフィシエント・ライトコントロール技術との組み合わせにより、光散乱を抑制することで鮮鋭性を大きく向上させた。同時に、暗保存堅牢性に優れるという特長を有し、高い画像保存性を実現した。

## 4. おわりに

本報告のプロフェッショナルカラーネガシリーズ「フジカラー PRO160NS/NH/NC」は、富士写真フィルムの銀塩カラー撮影材料技術の粋を結集した究極の超高画質カラーネガフィルムである。デジタルカメラの普及により、銀塩感材を取り巻く環境は大きく変わろうとしているが、デジタルカメラには無い、画質、利便性両面において大きな特長を有しており、営業写真分野をはじめとする、写真文化を長く支えていくに十分な性能を実現できたと信じている。このフィルムを通して、多様化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頂いた方々、および本製品の開発に携わりご協力頂いたすべての方々に謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 中村ほか. 日本写真学会誌. **68** (4), 281-286 (2005).
- 2) 河野ほか. 日本写真学会誌. **63** (6) 297-301 (2000).
- 3) 須賀陽一. 富士フィルム研究報告. No. 44, 7 (1999).
- 4) 豊田ほか. 富士フィルム研究報告. No. 49, 6 (2004).

(本文中にある“FUJICOLOR”は富士写真フィルム(株)の商標です。)



# 映画用カラーネガフィルム ETERNA シリーズの開発

白井 英行\*, 日吉 弘測\*\*, 山領 貞行\*\*, 横田 耕一\*, 西村 亮治\*

## Development of Motion-picture Color Negative Film ETERNA

Hideyuki SHIRAI\*, Hironori HIYOSHI\*\*, Sadayuki YAMARYO\*\*,  
Kouichi YOKOTA\*, and Ryoji NISHIMURA\*

### Abstract

In 2004, Fuji Film introduced ETERNA500—the first offering in the ETERNA series—a product offering the highest sensitivity of E.I.500. Fuji Film has subsequently expanded the series with the release of new films of sensitivities ranging from medium to high, including E.I.250, E.I.250D and E.I.400. The ETERNA series has successfully achieved our development goal of providing motion-picture color negative films that offer not only high image quality for traditional analog filming but also significantly improved adaptability to telecine, film scanning and other digital processes for which there is growing demand.

### 1. はじめに

映画制作は、撮影、編集、配給・上映の工程に大別され、各工程の用途に対応した銀塩フィルムが使用されてきている。近年、映画制作の現場でもデジタル化が進み、特に、編集工程において、種々のソースから作成された画像の合成、および編集のデジタル化が主流となり、観客に新鮮な驚きや感動を与える映像の創出を容易にしている。さらに、ここ数年、撮影から上映までの全工程をデジタル技術で行なう、いわゆるデジタルシネマも登場してきたが、インフラ整備などの問題以外に、銀塩フィルムの有する卓越した性能（高感度・高画質・広ラチチュード）との間にまだ隔たりがあり、依然として、ほとんどの映画制作で銀塩フィルムを使用している。筆者らは、今後も銀塩フィルムとデジタル編集システムの相互のメリットを活か

し合いながら、アナログ・デジタルの融合による映像制作がさらに進化してゆくと考え、今回、従来の撮影用途としての性能の飛躍的な改良に加え、デジタル編集システムに対応した映画用撮影フィルムの開発を目的とした。

富士写真フィルム（株）は、2004年10月にE.I.500「ETERNA500」（タンゲステンタイプ）<sup>1), 2)</sup>、2005年に軟調E.I.400「ETERNA400」（タンゲステンタイプ）、E.I.250, E.I.250D「ETERNA250, 250D」（D：デイトタイプ）の映画用撮影カラーネガフィルム「ETERNAシリーズ」を完成し、市場導入した<sup>3), 4)</sup>（Fig. 1）。

本報告では、「ETERNAシリーズ」の開発の背景および特徴、さらにこれらの新製品の開発を可能にした技術について説明する。

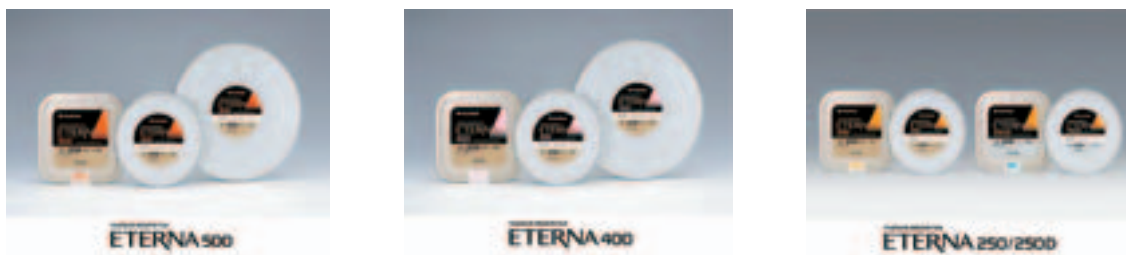


Fig. 1 Newly developed series of motion picture color negative films “ETERNA500, 400, 250 and 250D”.

本誌投稿論文（受理2006年1月19日）

\* 富士写真フィルム（株）R&D統括本部材料研究本部  
デジタル&フォトイメージング材料研究所  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\* Digital & Photo Imaging Material Research Laboratories  
Materials Research Division, Research & Development  
Management Headquarters, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\* 富士写真フィルム（株）R&D統括本部材料研究本部  
品質設計評価センター  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\* Quality Design and Evaluation Center  
Materials Research Division, Research & Development  
Management Headquarters, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

## 2. 開発の背景

近年の撮影ネガとデジタル技術の市場動向を述べる。

### 2.1 撮影ネガの市場動向

Fig. 2に、米国で発売されている「American Cinematographer」誌上で紹介されている、映画作品の撮影に使用されたカラーネガフィルムの感度別比率を示した。近年、E.I.500に代表される高感度フィルムの使用比率が増加し、高感度と中庸感度フィルムで全体の約80%を占めていた。高感度フィルム比率の増加は、1984年に当社が初めてE.I.500の高感度フィルムを開発し、以後、技術進歩による画質向上がシネマトグラファーに支持されたからである<sup>5)</sup>。高感度フィルムを使用するメリットは、暗部の撮影領域が拡大したことにより、暗いシーンでの映像表現が可能になること、映画制作に負担となっている、撮影用ライティング機材の簡素化によるコストダウンや機動性の向上などである。一方、シネマトグラファーからは、E.I.500に対して、さらなる粒状性向上の要望があり、主力商品であるE.I.500の高感度・高画質化を謳った新製品の導入は重要であった。

また、Fig. 3に、映画一作品に使用されるカラーネガフィルム数を示した。映画に使用されるフィルムは、二種以上使用される比率が高い。これは、撮影用カメラのシャッタースピードの選択肢が少ないため、カメラマンはシーンごとに絞り値を変えて撮影しており、その絞り値に対応した感度を有するフィルムを選択しているためである。このため、一作品の中で、感度の異なるフィルムを使用したシーンを編集時におおのつなげる際に、感度が異なるフィルムがシームレスにつながる事が重要で、これをインターカット適性と呼んでいる。従って、主力商品のE.I.500と同時に、E.I.250を始めとした中庸感度フィルムを含めたラインナップとして市場に提供することが重要である。

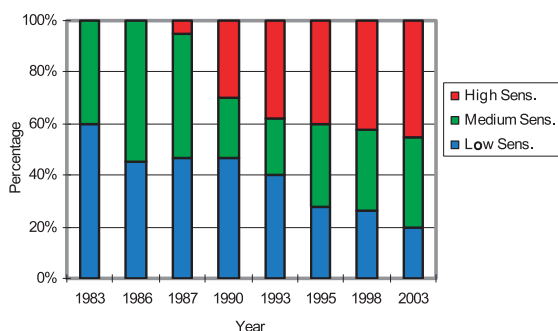


Fig. 2 Percentage of film use with regard to film sensitivity in motion-picture production.

### 2.2 デジタル技術の市場動向

Fig. 4に、映画撮影から上映までの流れを簡単に示した。映画制作は、撮影、編集、配給・上映の工程に大別される。

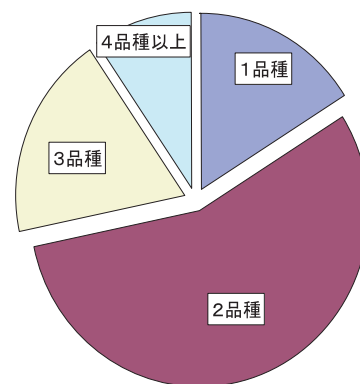


Fig. 3 Number of films of different sensitivities used per one title.

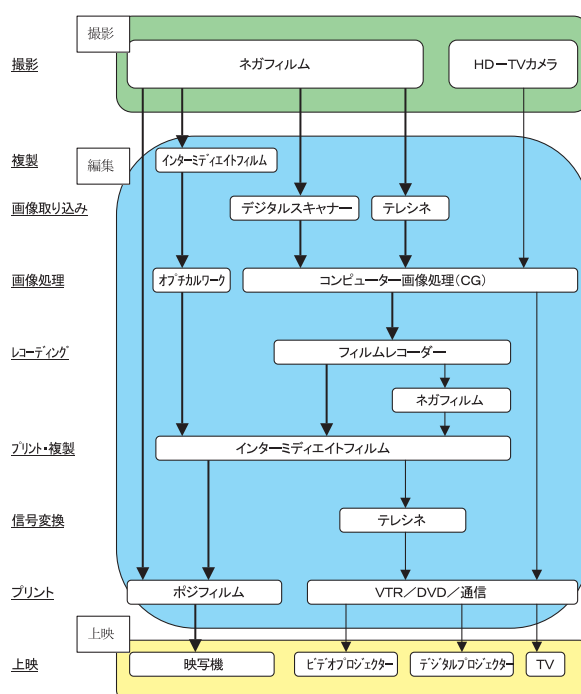


Fig. 4 Workflow of motion-picture film production.

1999年に、銀塩フィルムで撮影された「Star Wars Episode1」がUSAの4劇場にてデジタル上映されたこと、2000年に開発されたSONY製HD24pビデオカメラを使用し、ジョージルーカスが「Star Wars Episode2」を撮影から上映までデジタル化できることを業界に示したことで、映画業界では、映画制作について、銀塩フィルムを使用せず、撮影から上映までの全制作工程をデジタル技術で行なうデジタルシネマに移行すると考えられた。しかし、上映プロジェクターの導入およびメンテナンスのコスト負担、海賊版防止およびアーカイバル性への信頼度が低いなど、未解決の課題が多くあり<sup>6)</sup>、実際には、全制作工程をデジタル技術で行なうデジタルシネマの普及は鈍く、銀塩フィルムシステム

が現在も主流である。一例として、Fig. 5に世界中のデジタル上映プロジェクターについて、1999年頃の新聞、雑誌などの調査から予想したスクリーン数増加の見通しと、実際に市場に導入されたスクリーン数の推移を示した。1999年時に立てられた見通しに対し、実際の普及は鈍い。

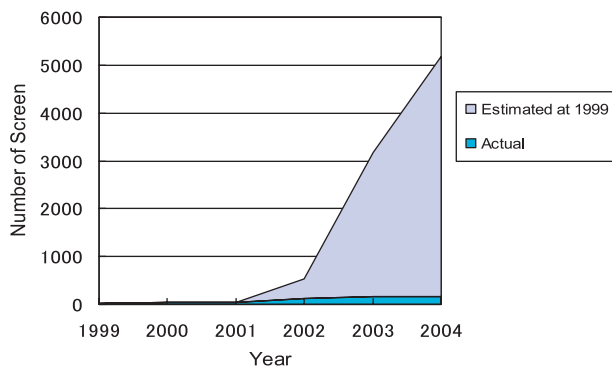


Fig. 5 Worldwide digital cinema screening.

その一方で、近年、編集工程において、高解像度で情報を取り扱うデジタル映像技術の進歩から、銀塩フィルムで撮影された高画質画像をフィルムスキャナー、テレシネで読み取り、デジタル情報に変換してコンピューターによる合成・編集で現実には有り得ない映像を創り出し、フィルムレコーダーで再びフィルムにアナログ変換して上映される制作工程が増加している。Fig. 6に、Fig. 2と同様の誌上で、このような編集工程におけるデジタル編集の推移を示すが、着実に増加している。このことは、デジタル変換プロセス時に、粒状性や画像エッジ付近のにじみがノイズとなる問題、シャドーからハイライトまで階調や色再現の変化が大きい時、色補正に与える問題を低減させる重要性を示している。

これらの撮影用途、デジタル編集用途の背景から、ETERNAシリーズの開発に着手した。

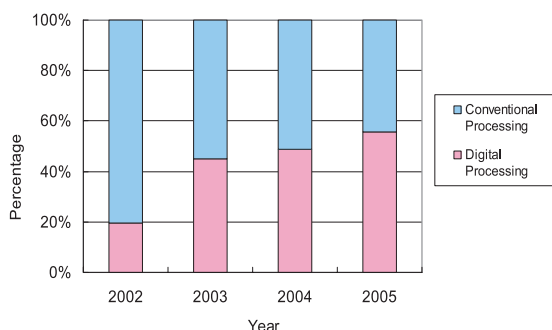


Fig. 6 Trend toward digitization in editing process.

### 3. ETERNAシリーズの設計思想と特徴

前述のように、ETERNAシリーズの設計上のポイントは、主力商品である高感度E.I.500に対し、画質向上、特に、粒状性の向上を実現することを最も重視した設計である。さらに、高感度フィルムから中庸感度フィルムを含め、シャドーからハイライトまで階調や色再現のつながりを良くし、インターカット適性を付与することを重視して設計した。また、高感度フィルムに期待される、暗部の撮影シーンの再現性についても向上させる設計とした。今回、開発したETERNAシリーズの特徴を以下に詳細に説明する。

#### 3.1 卓越した粒状性

これまで、高感度フィルムは、高感度・低画質というイメージを払拭するため、高画質化への挑戦、特に、粒状性を最も重要な性能として技術進歩を振り向けてきた。高感度フィルムE.I.500は、持続的な開発により、現在、主力商品として最も使用頻度が高いフィルムであるが、前述のようにシネマトグラファーからはさらなる粒状性の向上を強く望まれていた。さらに、近年、増加してきた画像のデジタル変換の際にも、シャープネス強調処理など、粒状がノイズとなることがあり、粒状性の改良への要望が大きい。シネマトグラファーの調査から、中庸感度フィルム（感度E.I.250以下のフィルム）の粒状性は不満が少ないことから、E.I.500で、中庸感度フィルム以上の粒状性を達成することを目標として掲げた。一般的に、粒状性を向上させるには、感光素子であるハロゲン化銀粒子の粒子サイズを小さくすることが必要である。しかし、粒子サイズを小さくすれば感度が低下するので、小さくしたままで感度を向上させる技術が必須である。

Fig. 7に、ETERNA500で実現した粒状性の進歩を、Fig. 8に、新旧でのフィルムの断面写真を示した。Fig. 7で示されるように、ETERNA500は従来のF500に対し飛躍的に粒状性が向上し、E.I.250（F250）と同等レベルの、E.I.500として世界最高水準の粒状性を実現した。

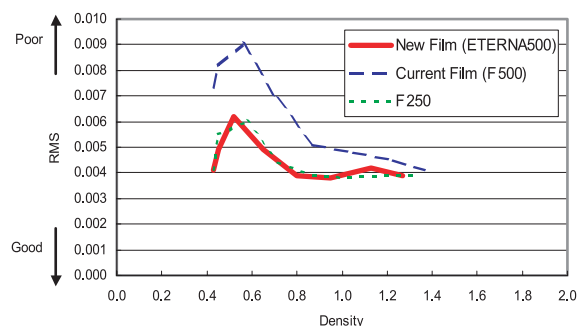


Fig. 7 Improvement of RMS granularity.

Fig. 8の断面写真からも、ハロゲン化銀粒子サイズが小さくなっていることがわかる。飛躍的な粒状性の向上を支え、このハロゲン化銀粒子の微粒子高感度化を実現したのが、スーパー・ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術である。技術内容については後述する。

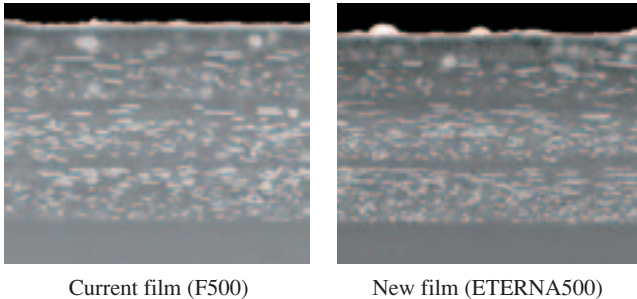


Fig. 8 Cross section of color negative films.

### 3.2 シャドーからハイライトまで安定したグレーバランスおよび色再現性

映画は動画であり、露光量の異なるシーンを連続して撮影することが多い。このため、シャドーからハイライトまで階調、色再現のつながりの変化が大きいと、連続したシーンで色変わりが生じる。通常、このような場合、プリント工程での色補正あるいはデジタル変換による色補正を行なうが、この補正には多大な手間がかかる上、補正が困難な場合には撮影者の意図する色表現が不可能な場合もある。

Fig. 9に、E.I.500の新旧フィルムでのシャドーからハイライトまでのグレーのグラデーションを背景としたプリントを示した。従来のF500は、背景のシャドーからハイライトに掛けてグレーの色相が変化しているが、ETERNA500は、安定したグレーバランスを実現した。さらに、Fig. 10に肌色再現性の露光量依存性を示したが、ETERNA500は、色度図上でシャドーからハイライトまで色再現のつながりの変化が小さい設計とした。



Fig. 9 Improved gradation balance.

### 3.3 インターカット適性の付与

劇映画など同一作品で、感度の異なるフィルムを併

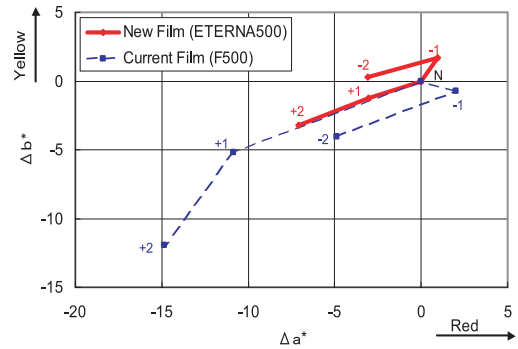


Fig. 10 Exposure dependence of skin tones.

用することが一般的であり、インターカット適性が重要となることを述べた。Fig. 11にETERNA500とETERNA250の特性曲線、Fig. 12にLab色度図を示した。インターカット適性を付与させるためには、フィルムの階調の $\gamma$ や色再現・彩度を合わせる感材設計が重要であり、Fig. 11, Fig. 12に示すように、階調の $\gamma$ 、色再現・彩度を同様な性能を有するように設計し、インターカット適性に優れたラインナップを実現した。

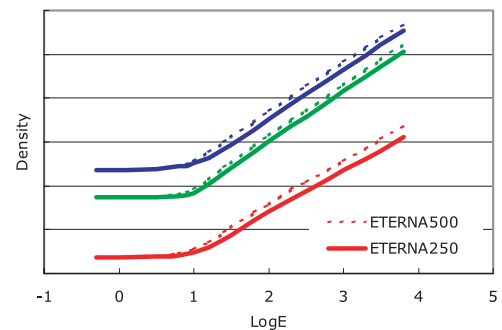


Fig. 11 Comparison of photographic characteristic curves. (with the standard exposure points matched.)

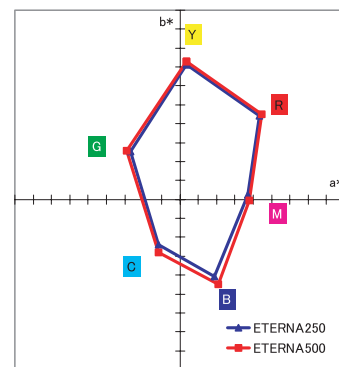


Fig. 12 Lab chromaticity chart.

### 3.4 優れたシャープネス

近年、フィルムをスキャナーやテレシネを使用して高解像度で取り込み、デジタル変換する編集が増加し



ていることを述べた。合成作業時に、取り込まれる画像のノイズとして、画像のエッジ付近のにじみが問題となるケースがある。このにじみは、例えば、デジタル編集で画像を切り取る際に、切り取り位置が不明瞭となり、編集作業の多大な非効率の原因となる。この現象は、R、G、Bのにじみのプロファイルがそろっていないことに起因している。Fig. 13に、ETERNA500とF500の画像のエッジ部を拡大した写真を示した。F500はエッジ部分が赤味を帯びているが、ETERNA500では赤味の低減を実現した。この赤味の低減を実現したのが、後述するシャープネスを向上できる新コープラー技術である。



Fig. 13 Improved red fringe.

### 3.5 シャドーディテールの向上

シネマトグラファーに対する調査から、映像表現で重要な色再現として黒と白が挙げられる。特に、黒の色再現が重要であり、ETERNAシリーズでは技術原資をアンダー側ラチチュードの拡大にも配分し、黒の表現力向上を実現した。例として、Fig. 14にETERNA400とF400のノーマル露光の18%グレー点を合わせた特性曲線を、Fig. 15に実技プリントを示した。Fig. 14の特性曲線に示すように、ETERNA400のアンダー側のラチチュードを拡大する設計とした。Fig. 15の実技により、背景にある置物やセーターの細部にわたるまで再現され、シャドーディテールに優れていることがわかる。

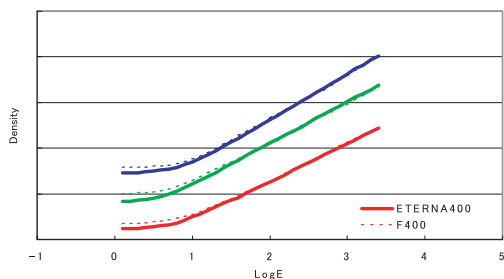


Fig. 14 Comparison of photographic characteristic curves. (with the standard exposure points matched.)



Fig. 15 Improved expression of black.

## 4. ETERNAシリーズを実現した技術

ETERNAシリーズに搭載した技術は以下である。

- ① スーパー・ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術
- ② スーパー・エフィシエント・DIRコープラー技術
- ③ スーパー・エフィシエント・コープラー技術

### 4.1 スーパー・ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術

粒状性の向上、アンダー側のラチチュード拡大によるディテール向上にはハロゲン化銀乳剤の高感度が不可欠である。ETERNAシリーズでは、新たにスーパー・ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術を開発し導入した。スーパー・ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレインは、感光素子であるハロゲン化銀乳剤の設計を、光吸収から現像に至るまですべての過程を見直し、トータルとして最も効率的に光を利用することのできる高感度ハロゲン化銀粒子である。

ハロゲン化銀粒子に入射した光は、その表面に吸着している増感色素に吸収されて光電子を発生させる。この光電子はハロゲン化銀粒子に移動し、電子蓄積部を経由して感光核に集まり、現像核となる潜像を形成する。その後、現像処理においてその潜像が現像され、画像を形成する。上述の過程の中で、粒状性を損なうことなく感度を向上させるためには、(A) 光吸収率、および (B) 潜像形成効率の向上、が重要である。

#### (A) 光吸収率の向上

ハロゲン化銀粒子の光吸収率を向上させるためには、粒子を平板化して表面積を増加させ、光を吸収する増感色素の一粒子当たりの吸着量を増加させることが有効である。さらに、干渉によって平板粒子で反射する光の波長が平板粒子の厚みにより変化することから、フィルムの下層で吸収される緑色および赤色光の反射が少ない厚みに設定することが重要となる。今回、平板状粒子の主平面と側面の粒子成長を精密に制御することにより、粒子体積が少なく、光反射が小さくなる粒子厚みとなるようにハロゲン化銀粒子の薄板化に成功した。この技術により、光吸収率の向上を達成して

いる。Fig. 16に新旧乳剤の粒子写真を示した。粒子の厚みが薄く，単位体積当たりの表面積の割合が増加していることがわかる。

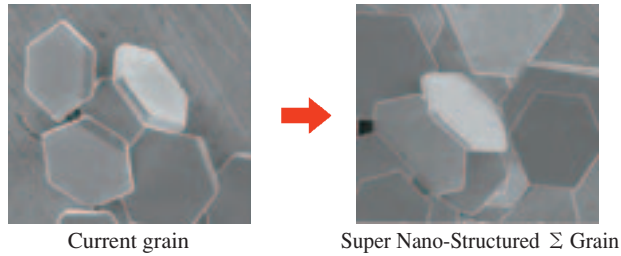


Fig. 16 Comparison of the current grains with the Super Nano-Structured  $\Sigma$  Grains.

### (B) 潜像形成効率の向上

光吸収した後に発生した光電子を，効率的に感光核に集め，潜像形成させることも重要である。増感色素が吸着したハロゲン化銀粒子は，光電子と色素正孔の再結合による固有減感が生じ，特に，増感色素を多量に吸着させる場合には，この固有減感を防止することが高感化の鍵となる。固有減感の防止は，光電子を一時捕獲して，色素正孔との再結合を抑制する電子蓄積部として平板状粒子のフリンジ部に刃状転位構造を内蔵させることが有効である (Fig. 17)。当社は，ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレイン技術<sup>7)</sup>によってこれを実現させてきたが，平板粒子の厚みが薄くなるにつれて転位構造が不均一となり，感度の減少を伴う。フリンジ部に限定して転位構造を内蔵させるには，基盤となるホスト平板粒子と格子定数のミスマッチが大きいハロゲン化銀エピタキシーを，ホスト粒子側面に均一に局在させることが重要となる。このことから，ナノスケールで制御できるエピタキシーの成長方法を新たに開発し，各粒子のフリンジ部に高密度でかつ均一な刃状転位を内蔵させることを実現した。この高密度で均一な転位による電子蓄積部により，潜像を効率的に形成することを達成した。Fig. 18に，新旧粒子の透過電子顕微鏡写真を示した。刃状転位が，粒子のフリンジ部に高密度で均一に内蔵されていることがわかる。

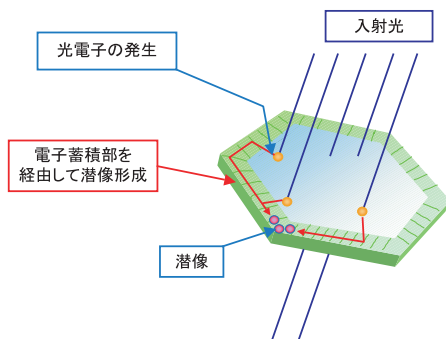


Fig. 17 Higher efficiency of latent image formation.

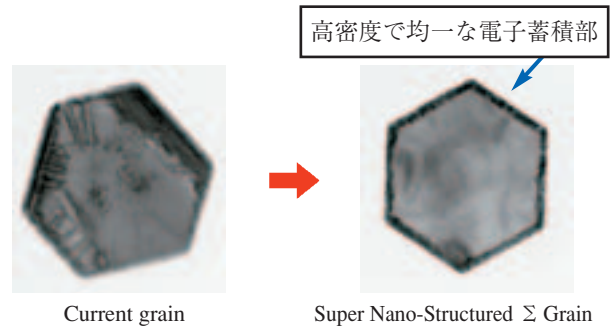


Fig. 18 Comparison of the current grain with the Super Nano-Structured  $\Sigma$  Grain.

### 4.2 スーパー・エフィシエント・DIRカプラー技術

DIRカプラーは，従来から色再現性，シャープネスの向上を目的としてカラーネガフィルムに一般的に使用されている。現像時に抑制剤を放出することにより，現像銀の成長を抑制し，重層効果およびエッジ効果を与える技術である。当社は，カップリング反応に特徴のある独自のDIRカプラー技術を開発してきた<sup>8)</sup>。その特徴とは，現像主薬酸化体 ( $T^+$ ) とのカップリング反応後，引き続き分子内反応が起こり，無色の化合物を形成するものである。従来のDIRカプラーは，カップリング反応によって抑制剤を放出する現像抑制放出機能に加え，発色色素形成機能を併せて持つため，使用する層の感光性と補色関係でない色に発色するDIRカプラーは，その使用量が制限され，大きな重層効果およびエッジ効果が得られない場合があった。一方，新開発のDIRカプラーは，着色しないことから，使用層，使用量に制約無く使用できる。Fig. 19に作用機構を示したように，ETERNAシリーズでは，当社独自のこのDIRカプラー技術をさらに進化させるため，新規開発のスーパー・ナノ・ストラクチャー・シグマ・グレインの現像銀に効率的に抑制を与えることができるように放出される抑制剤 (DI) を，さらに，その抑制剤の他の感光性層への拡散性をより向上させるようにタイミング基 (T) を設計して導入した。これらの，新規開発の抑制剤およびタイミング基により，従来より大きな重層効果およびエッジ効果を示すスーパー・エフィシエント・DIRカプラー技術の開発に成功した。この技術により，優れたシャープネスバランス，色再現性の向上を実現した。

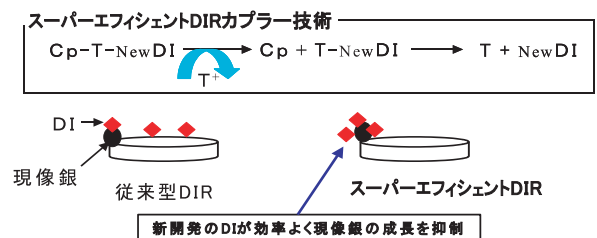


Fig. 19 Super Efficient DIR-Coupler Technology.



### 4.3 スーパー・エフィシエント・カプラー技術の開発

シャープネスを向上させる設計として、乳剤層を薄層化し、乳剤粒子や油溶性素材などによる光散乱の影響を少なくすることが重要な手段の一つである。従って、入射光により近い乳剤層を薄層化するほうが効果が高い。ETERNAシリーズでは、最も上層の感光性層である青感光性層に使用しているカプラーに、高活性、高 $\epsilon$ のイエロー発色カプラーであるスーパー・エフィシエント・カプラー技術を導入した。このカプラーは、従来から用いられてきたアセトアニリド型カプラーに換わり、新骨格であるベンゾチアジアジンジオキシド型カプラーであり、発色色素のモル吸光係数が高く、クリアな色相、暗保存堅牢性に優れる特徴を有している。Fig. 8に示したように、感光性層の最上層である青感光性層に新開発のカプラーを導入し、発色効率の向上によってカプラー使用量を低減でき、青感光性層を薄層化することに成功した。これにより、光の散乱を抑制し、シャープネスの向上を実現した。

### 5. おわりに

映画市場は、銀塩フィルムシステムが現在でも主流であると同時に、デジタル技術の融合が進んでいることを述べてきた。そのような市場状況を背景に、本報告の「ETERNAシリーズ」は、従来からの銀塩フィルムの特徴である高画質化の追求に加え、近年、増加している編集工程のデジタル化も考慮した感材設計になっている。今後も、映画市場のデジタル化に対応した、高画質な銀塩フィルムの開発を通して、映画産業に貢献できると考えている。最後に、本研究を進める上でご指導いただいた方々、および本感材の開発に携わり、ご協力いただいたすべての方々に謝意を表します。

### 参考文献

- 1) Hideyuki Shirai et al. 146th SMPTE Technical Conference & Exhibition 予稿集. (2004).
- 2) 富士写真フィルム(株). Fujicolor Negative Film ETERNA500. 映画テレビ技術. No. 630, 75 (2005).
- 3) Tetuo Kikuchi et al. 147th SMPTE Technical Conference & Exhibition 予稿集. (2005).
- 4) 富士写真フィルム(株). Fujicolor Negative Film ETERNA400/Fujicolor Negative Film ETERNA250/Fujicolor Negative Film ETERNA250D. 映画テレビ技術. No. 641, 51 (2006).
- 5) 西村亮治ほか. 高感度映画用カラーネガフィルム“New Super Fシリーズ”の開発. 富士フィルム研究報告. No. 45, 1 (2000).
- 6) 河合清ほか. デジタルシネマ時代のフィルム技術. 日本写真学会誌, 66 (3), 263 (2003).
- 7) 豊田雅義ほか. 高感度ネガ「Venusシリーズ」の開発と新コンセプト「写ルンですNight & Day」への展開. 富士フィルム研究報告. No. 49, 6 (2004).
- 8) 須賀陽一ほか. フジカラー「ズームマスター800」の開発. 富士フィルム研究報告. No. 46, 9 (2001).

(本文中にある“ETERNA”, “Fujicolor”, “写ルンですNight & Day”, は富士写真フィルム(株)の商標です。)

# 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\*, 中村 知己\*\*, 渡辺 敏幸\*

## Development of High Image Quality Inkjet Printing Paper KASSAI “SHASHIN-SHIAGE Pro”

Kozo NAGATA\*, Hiroshi YAMAMOTO\*, Shinichi TERAMAE\*, Kouichi SASAKI\*,  
Tomoki NAKAMURA\*\*, and Toshiyuki WATANABE\*

### Abstract

Inkjet photo glossy paper with a resin-coated paper support is now a main medium for photographic inkjet printing because of its whiteness and smooth surface, which closely resembles those of the conventional AgX photo print. We have developed KASSAI “SHASHIN-SHIAGE Pro” which has unprecedentedly high glossiness, high Dmax (wide color gamut) and excellent stiffness.

In this report, we describe the techniques developed to achieve high glossiness and high Dmax (wide color gamut).

### 1. はじめに

パーソナルコンピューターやインターネットの普及に伴い、インクジェットプリンターはホームプリンターとして広く普及してきた。その主用途はドキュメント出力であるが、写真プリントの出力が年々増加している。それに伴い、写真画質プリント用受像紙（フォト光沢紙）の需要が拡大している。特に、レジコート紙（RCペーパー）を支持体として用いたフォト光沢紙は、白色度や風合いが銀塩写真に近く、写真画質出力用として主流になっている。また、ユーザーの品質に対する要求レベルも年々高くなってきた。今回われわれは、アドアマ～プロ層の要求に応える品質として、①従来にない高い光沢感、②高い黒濃度（シャドー部のしまり）、広い色再現領域、③高級感のある紙のコシを基本コンセプトとして開発した画彩「写真仕上げPro」を上市した。

本報告では、高い光沢感と高い黒濃度（広い色再現領域）を実現するために開発した技術について解説する。



Fig. 1 Newly developed KASSAI “SHASHIN-SHIAGE Pro”.

### 2. 開発概要

ユーザーに性能訴求できる高い光沢感を実現するために、われわれは、まず、ユーザーが光沢感をどのよ

本誌投稿論文（受理2005年11月30日）

\*富士写真フイルム（株）R&D統括本部 材料研究本部  
デジタル&フォトイメージング材料研究所  
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200

\*Digital & Photo Imaging Materials Research Laboratories  
Materials Research Division  
Reserch & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

\*\*富士写真フイルム（株）  
富士宮工場プリント材料製造部  
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200

\*\*Print Materials Production Division  
Fujinomiya Factory  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

うに評価しているのか調査を行なった (Table 1)。その結果、光沢感の指標として、従来から広く用いられている光沢度よりも、むしろ、プリント面上に写りこんだ像の鮮鋭度、いわゆる、写像性を重視していることがわかった。われわれは、この指標に基づき、平滑性を極限まで高めたレジコートペーパーを開発し、従来にない高い光沢感を実現した。

次に、画質を大きく左右する性能として高い黒濃度を実現するための技術開発を行なった。フォト光沢受像紙としてインク吸収性、染料定着性に優れたナノポーラス型受像紙は、その空隙構造でインクの吸収を行なっているため、受像層が完全な透明ではなく、この受像層の透明性が印画濃度に影響を及ぼす。われわれは、インクの吸収性を損なうことなく受像層の透明性を高めることにより、従来タイプよりも黒濃度を大幅に高め、さらに広い色再現領域を実現した。

Table 1 Result of the Survey on Preferable Glossiness.

評価 サンプル	支持体	官能評価点数
フォト光沢IJ受像紙1 (アルミナ系)	白色PET	58
フォト光沢IJ受像紙2 (シリカ系)	白色PET+PEラミ	49
銀塩プリント (一般カラーペーパー)	一般RCペーパー	42
フォト光沢IJ受像紙3 (アルミナ系)	コート紙 (+キャスト処理)	33
フォト光沢IJ受像紙4 (シリカ系)	平滑RCペーパー	32
フォト光沢IJ受像紙5 (シリカ系)	一般RCペーパー	28
フォト光沢IJ受像紙6 (シリカ系)	原紙 (+キャスト処理)	6

### 3. 光沢感向上

光沢感を評価する方法として、従来の方法は次の2種類に大別できる。①正反射光強度 (光沢度など) : 正反射方向での反射光の強さを測る方法、②写像性: 試料面に投影した像の鮮明度を測る方法。この中で、①の正反射光強度を測る方法が最も多く使用されており、JIS (日本工業規格) によって定められている<sup>1), 2)</sup>。①と類似した方法として正反射光と拡散反射光の強さの比を測る方法もある。この方法は、偏向角において全反射光束と表面反射光束の比を求めるもの、正反射方向の輝度とある特定方向の輝度の比で表わすもの、正反射方向での受光角の開き角を変えた場合の反射光束の比で表わすものが報告されている<sup>3)</sup>。

これらの測定方法のなかで、光沢感を評価する方法としては、鏡面光沢度を測る方法が広く一般に用いられてきたが、必ずしも目視の光沢感とは一致していなかったため、光沢感の定量評価方法の確立が必要とされていた。Fig. 2は、市販あるいはテスト的に作成したプリント材料の60°光沢度と、複数の被験者によって官能評価を行なった光沢感の相関を表した図である。60°光沢度と目視光沢感の相関は低いことがわかる。

そこで、光沢感の異なるプリントサンプルに蛍光灯を映し、その映りこみ像を観察したところ、Fig. 3に示すように、①正反射光強度 (光沢度) と②写像性がいずれも高い場合に官能評価として高い評点を得ている

ことがわかった。そこで、われわれは光沢感を正反射光強度と写像性の線形結合で表わすことができると考え、重回帰分析を実施することで、官能評価での光沢感と非常に良好な対応を示す光沢感の評価式を得た。

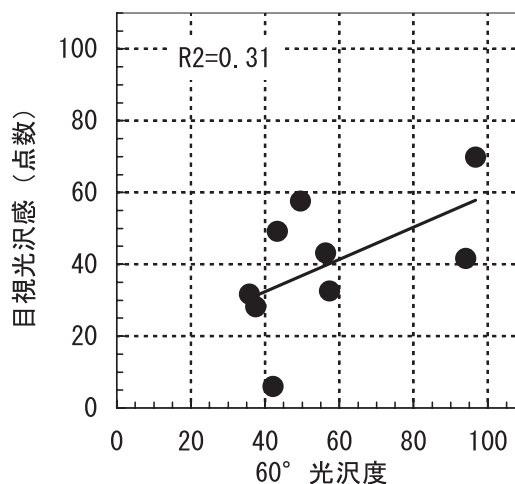


Fig. 2 Correlation between 60° glossiness and visual gloss evaluation.

#### 【光沢感の評価式 (重回帰式)】

光沢感  $C^* = 0.3 \times (\text{正反射光量}) + 0.4 \times (\text{写像性 } C \text{ 値})$   
 相関係数 = 0.96 寄与率 = 0.92

正反射光量: ゴニオフォトメーターで測定した最大反射光強度

写像性 C 値: くし幅 2mm, 1mm, 0.5mm, 0.25mm, 0.125mm における測定値の総和

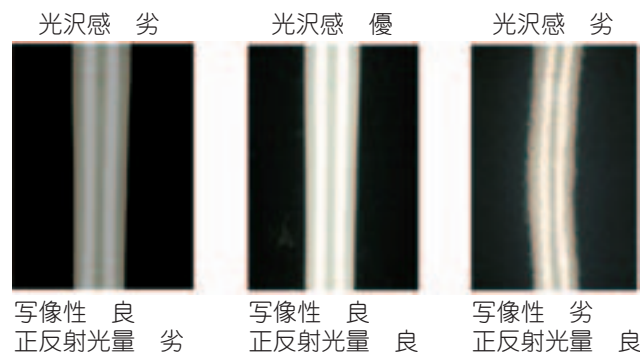


Fig. 3 Fluorescent lamp image on printed paper.

この評価式より、ユーザーはフォトプリントの光沢感を正反射光強度と写像性より評価しており、その重みづけは 正反射光強度 : 写像性  $\approx 3 : 4$  となっていることが明らかとなった。すなわち、ユーザーは光沢感として、正反射光強度 (光沢度) よりもむしろ、写像性を重視していることがわかる。この考え方にに基づき、われわれは主に写像性を向上させる検討を行なった。

ここで、再度、プリントサンプルに映しこんだ蛍光灯像を観察すると、同じ程度の像の明るさでも、ぼや

けて像が映る場合とゆがんで映る場合とがある。このように像が「ぼけて」映る、「ゆがんで」映るといのは、受像層表面の凹凸の大きさ（表面凹凸の波長）が異なるためではないかと考え、写像性と表面凹凸波長の関連を調べた。

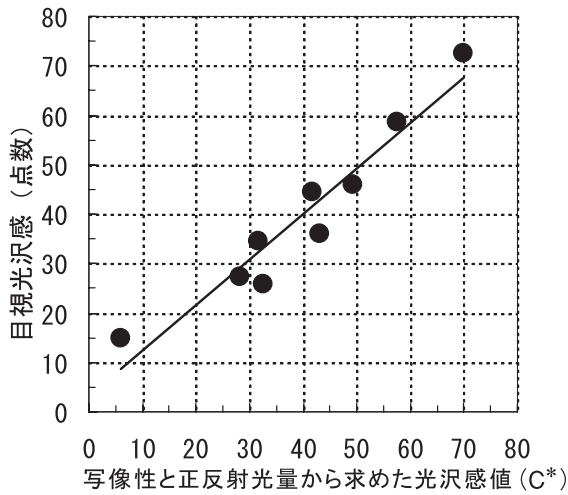


Fig. 4 Correlation between new gloss value (C\*) and visual gloss value.

まず、3次元粗さ計を用いて、さまざまなカットオフ波長にて受像紙の表面凹凸を測定し、光沢感（官能評価）との対応を調べた。その結果、光沢感と相関の高い凹凸波長が存在することがわかった（Fig. 5）。光沢感と相関が高い凹凸波長領域は、Fig. 5に示すように0.1～0.2mmの短波長領域と3～4mmの長波長領域があることがわかる。

そこで、次に、光沢感の官能評価値を前述したように「ぼけ」と「ゆがみ」に分離して、再度受像紙表面凹凸との相関を調べた。その結果、「ぼけ」は短波長領域の凹凸との相関が高く、「ゆがみ」は長波長領域の凹

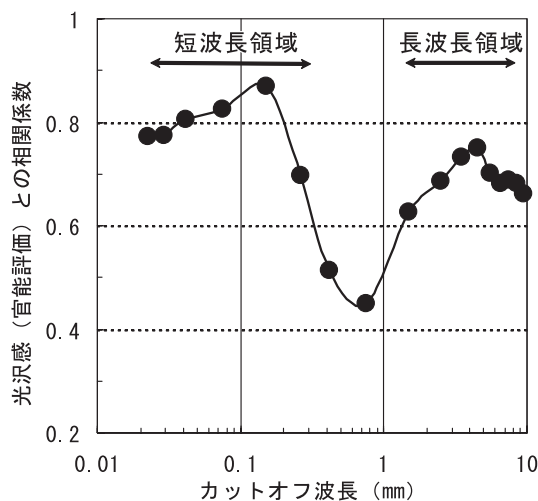


Fig. 5 Correlation between surface roughness wavelength and visual gloss value-1.

凸との相関が高いことがわかった（Fig. 6）。

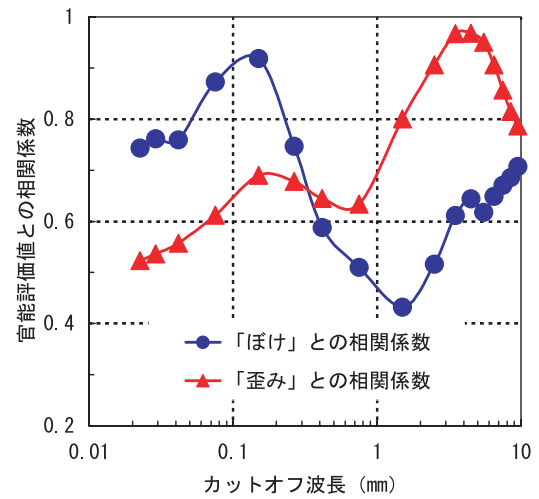


Fig. 6 Correlation between surface roughness wavelength and visual gloss value-2.

このように、受像紙の光沢感（官能評価）を向上させるには、0.02～0.5mmの短波長領域の凹凸と3～4mmの長波長領域の凹凸を平滑にしなければならない。そこで、われわれは、受像紙に用いるRCペーパーの凹凸を短波長領域、長波長領域ともに低減させる検討を行なった。Fig. 7にRCペーパーの原紙層およびラミネート層が短波長、長波長、両領域における表面凹凸（Sra）に対して、どのように影響するかを示す。ラミネート層の厚みアップは原紙の凹凸を平坦化し、全波長領域の凹凸を低下させる効果が高いが、長波長領域の凹凸低減に対しては限界がある。われわれは、銀塩写真系において培ってきた原紙の高平滑化技術を用いて、長波長領域においても凹凸を極限まで低減することで、

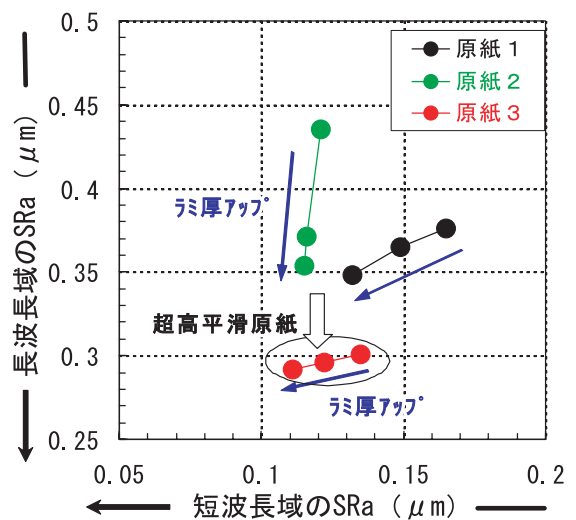


Fig. 7 Contribution of the base paper and the laminate layer on SRa.



RCペーパーの風合いを損なうことなく、かつ、従来タイプを大きく上回る光沢感を実現した (Fig. 8)。

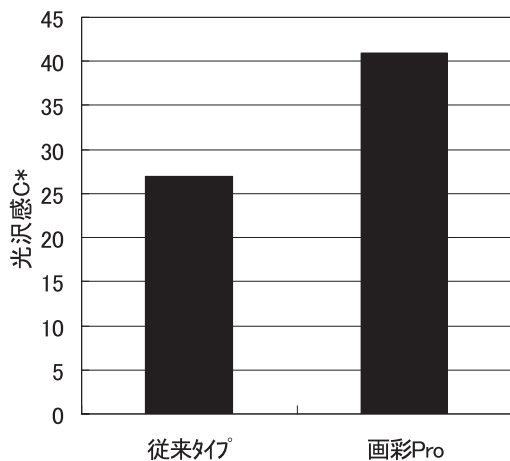


Fig. 8 New gloss value (C\*) comparison.

#### 4. 印画濃度向上, 色再現性向上

次に、われわれは、高い黒濃度、広い色再現領域を実現するための技術開発を行なった。

Fig. 9に印画後のインクジェット受像紙断面の模式図を示す。印画後、染料は受像層内のある程度の深さまで浸透する。プリント物を観察する時、観察光は一部が受像層の表面で散乱され、さらに受像層内部に侵入した光は空隙を形成している微粒子によっても散乱される。したがって、ナノポーラス型受像紙においては、染料の染み込み深さと受像層表面および内部での光の散乱が印画濃度、色再現性に大きな影響を及ぼす。

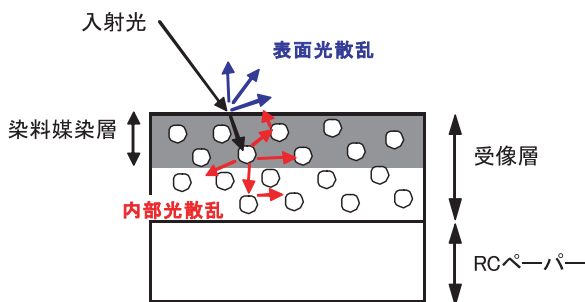


Fig. 9 Light Scattering in & on the ink absorbing layer.

Fig. 10は、受像層内部での染料の染み込み深さが変化した時の受像層 Haze 値 (印画後) と印画濃度の関係をシミュレートした結果である<sup>4)</sup>。この結果からわかるように、染料の染み込み深さが深いほど、受像層の Haze 値の影響が大きくなる。

受像層の Haze 値を低下させるためには、空隙自体あるいは空隙を形成する微粒のサイズを小さくすることが有効であるが、空隙を小さくすることはインクの吸収性を悪化させる (Fig. 11)。

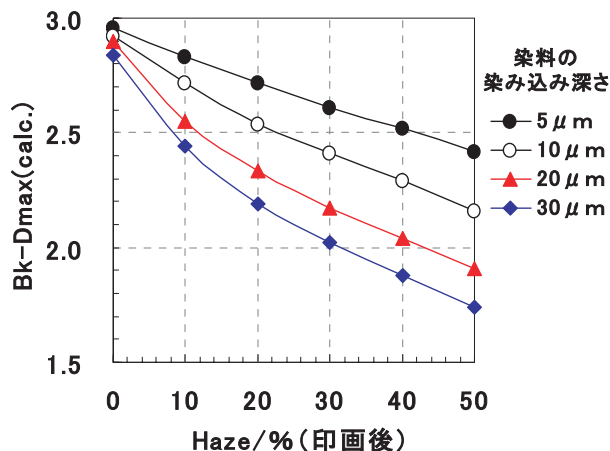


Fig. 10 Simulation of Dmax dependence on the haze of the image-receiving layer.

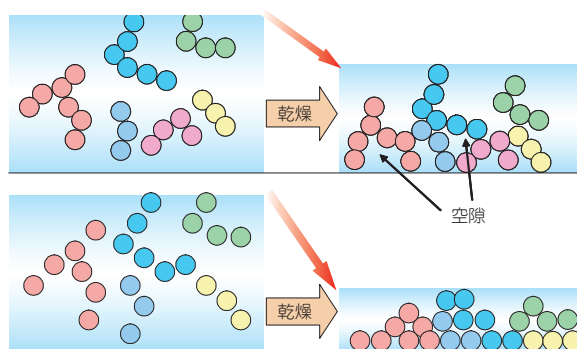


Fig. 11 Influence of pigment diameter on nano-porous structure.

われわれは、このトレードオフの関係をクリアするために、インクジェット記録用途として顔料の分散度を最適化する技術開発を行なった。すなわち、インク吸収性を低下させず、光の内部散乱を極限まで低減するために、インク吸収性に有効な粒子サイズを残しながら、光の散乱に影響の大きな大粒子径の顔料分散のみを促進し、分散粒子の単分散化を行なった (Fig. 12)。

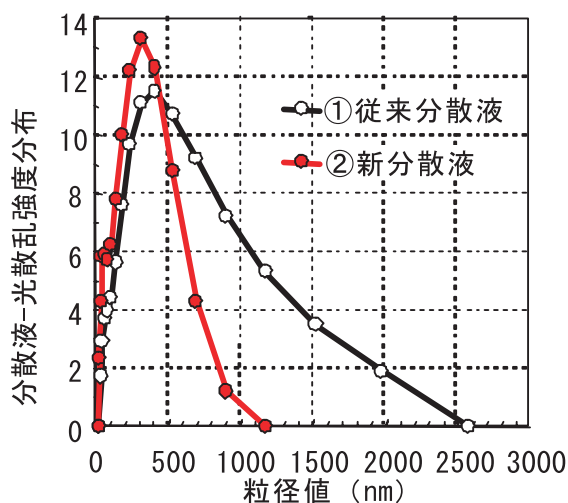


Fig. 12 Particle size distribution narrowing by our new dispersion method.

実際にこの顔料分散液を用いて作成した受像紙の細孔径分布を測定したところ、主なインク吸収領域である50nm以下の細孔径分布にはほとんど影響を及ぼさずに、光散乱に影響の大きな50nm以上の細孔を低下させ（Fig. 13）、黒濃度を大きく向上させることに成功した（Fig. 14）。

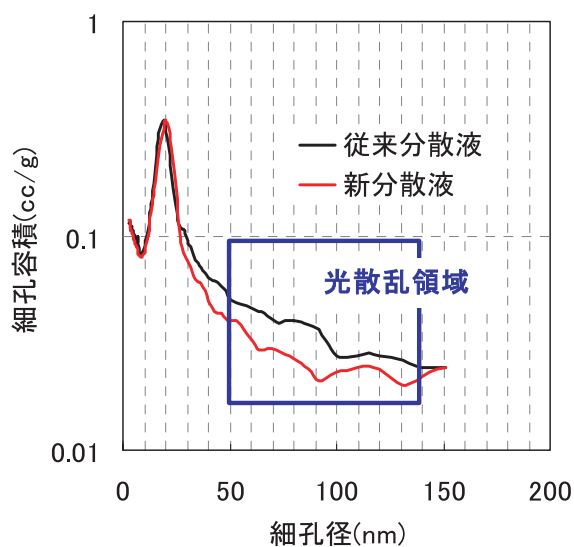


Fig. 13 Pore size distribution of the image-receiving layer.

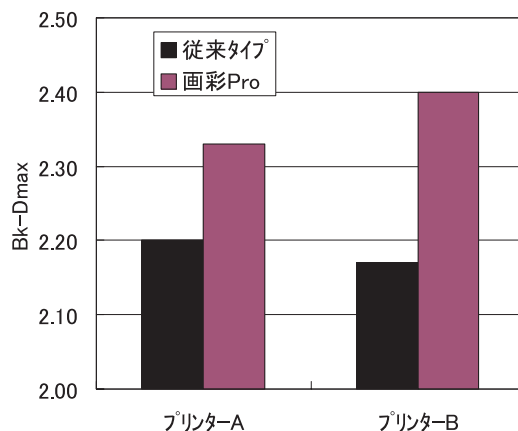


Fig. 14 Dmax of KASSAI "SHASHIN-SHIAGE Pro".

受像層のHaze値低減は、前述したように染料の染み込み深さが深いほど、その発色性に及ぼす影響が大きく、特に、インク液滴量の多いシャドウ部のしまりに影響が大きい。また、黒以外の各単色においても同様にDmaxアップ効果があり、広範な領域においての色再現性拡大を実現している（Fig. 15）。

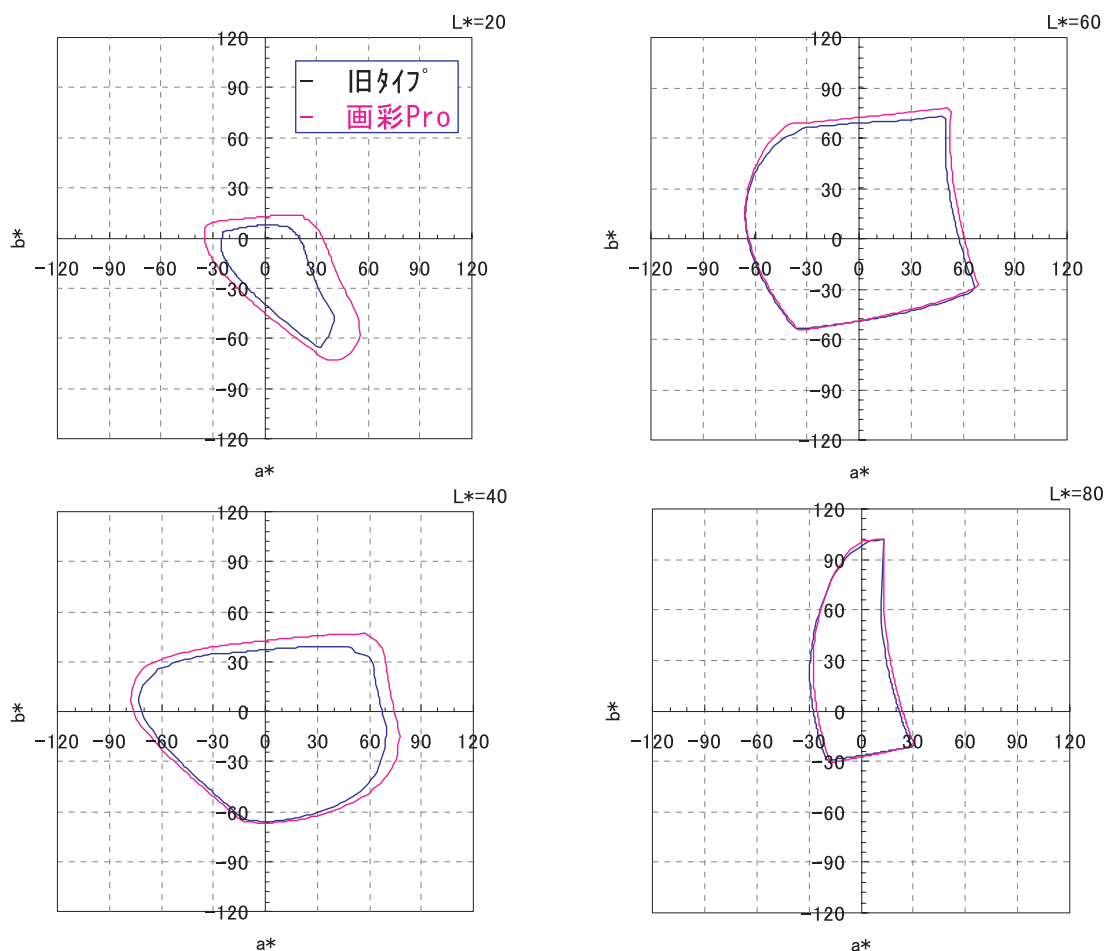


Fig. 15 Color gamut of KASSAI "SHASHIN-SHIAGE Pro".



## 5. まとめ

好ましい光沢感のユーザー官能評価を行なった。これにより、ユーザーは光沢感として、いわゆる写像性を重視していることを明らかとした。この指標に基づいた、平滑性を極限まで高めたRCペーパーを開発し、RCペーパーの風合いを損なうことなく、インクジェット用途として従来にない高い光沢感を実現した。

さらに、インクの吸収性を損なうことなく、受像層の透明性を高め、従来タイプよりも大きく色濃度を高めた。また、白色度の高い支持体との相乗効果により、幅広い色再現領域を達成した。

今後も、われわれは品質向上に取り組み続け、写真画質プリントの楽しみ方の巾を広げることには貢献していきたい。

## 謝 辞

高画質インクジェット超光沢受像紙、画彩「写真仕上げPro」の開発にあたり、多くの方々のご協力と励ましをいただいた。特に、インクジェット記録における

受像層ヘイズ値とDmaxのシミュレーションにおいては、当社R&D統括本部材料研究本部の実藤竜二氏、梅林励氏に多大な協力をいただいた。ここに深く謝意を表します。

## 参考資料

- 1) 鏡面光沢度測定方法. JIS Z 8741.
- 2) 紙および板紙の75度鏡面光沢度試験方法. JIS P 8142.
- 3) 日本色彩学会編. 色彩科学ハンドブック. 東京大学出版会, 1998, p.625-644.
- 4) 富士写真フイルム(株) R&D統括本部 材料研究本部 実藤竜二, 梅林励. インクジェット記録における受像層ヘイズ値とDmaxのシミュレーション.

(本報告中にある“画彩”は、富士写真フイルム(株)の商標です。)

## 「Pivi マイメッセージ」の開発

清水 亮\*, 浅井 有人\*, 羽田 典久\*,  
上田 智\*\*, 芦野 公一\*\*, 青崎 耕\*\*

## Development of “Pivi My Message”

Ryou SHIMIZU\*, Arito ASAI\*, Norihisa HANEDA\*,  
Satoshi UEDA\*\*, Kouichi ASHINO\*\*, and Kou AOSAKI\*\*

### Abstract

This paper presents a new application -Pivi My Message- which can compose image and text with template on a cellular phone.

This application is based on a novel approach in communication protocol enabling transmission of large image data under the constraint of strictly limited amount of data allowed per transmission.

A new framework to handle many exchangeable design templates has also been developed.

### 1. はじめに

近年、カメラ付き携帯電話の普及はめざましく、街中や行楽地で、カメラ付き携帯電話で撮影されるシーンが頻繁に見られるようになった。それと共に、携帯電話

の中には写真がたまり、その写真を気軽にいつでもどこでもプリントしたいというニーズは確実に増加してきている。

これに応じて、携帯電話用モバイルプリンター MP-100「Pivi (ピヴィ)」が富士写真フイルムから2004年



Photo 1



Photo 2

本誌投稿論文（受理2005年11月28日）

\* 富士写真フイルム（株）R&D 統括本部  
ソフトウェア開発本部インキュベーション部  
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-11-46

\* Business Incubation Division  
Software Development Division  
Research & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

\*\* 富士写真フイルム（株）R&D 統括本部  
機器開発生産本部機器商品開発センター  
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-11-46

\*\* Equipment Research & Development Center  
Equipment Development and Production Division  
Research & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

11月に発売された。「Pivi」は、携帯電話で撮影された画像を、①気軽に、②いつでもどこでも、③その場で、④きれいな画質で、プリントできることを特徴とするモバイルプリンターである。

そんな気軽にプリントできる「Pivi」を、より楽しむためのアプリケーションとして開発されたのが、「Piviマイメッセージ」である。「Piviマイメッセージ」は、①カメラ付き携帯電話で撮影した画像に、②フレームテンプレート、③ユーザーが入力した氏名などの文字、を合成し、「Pivi」でプリントすることができるアプリケーションである。「Piviマイメッセージ」は、NTTDoCoMoの「iモード」対応携帯電話で利用できるアプリケーション「iアプリ」として開発し、2005年6月24日に無償配布の形態でサービスを開始した(<http://pivi.jp>にて配布)。

本開発において、「iアプリ」のスペックによる通信量の制限下での、画像データの分割送受信のための新しい通信プロトコルを開発した点、多種のデザインテンプレートを統一的に利用可能なフレームワークを開発した点が新しいといえる。本報告においては、それらの技術について解説する。

## 2. 「Piviマイメッセージ」の機能

「Piviマイメッセージ」は、①カメラ付き携帯電話で撮影した画像に、②フレームテンプレート、③ユーザーが入力した氏名などの文字、を合成し、「Pivi」でプリントすることができるアプリケーションである。対応機種は、DoCoMo FOMA900以降、700以降である。「Piviマイメッセージ」のシステム図はFig. 1の通りである。

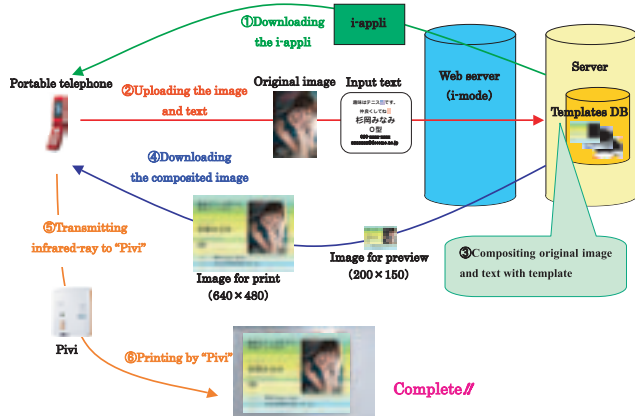


Fig. 1 System of "Pivi My Message".

- ① サーバよりiアプリをダウンロードする (サーバ→携帯電話)。
- ② iアプリで、携帯電話から、画像、テキストのアップロードを行なう (携帯電話→サーバ)。
- ③ 画像、テキスト、テンプレート画像の合成を行なう (サーバ)。
- ④ iアプリで、合成画像データを携帯電話にダウンロードする。その際、プリント用画像 (640×480サイズ) とプレビュー用画像 (200×150サイズ)

- の計2枚をダウンロードする (サーバ→携帯電話)。
  - ⑤ iアプリで、合成画像データをPiviに赤外線送信する (携帯電話→Pivi)。
  - ⑥ Piviでプリントする (Pivi)。
- また、操作フロー図は、Fig.2の通りである。

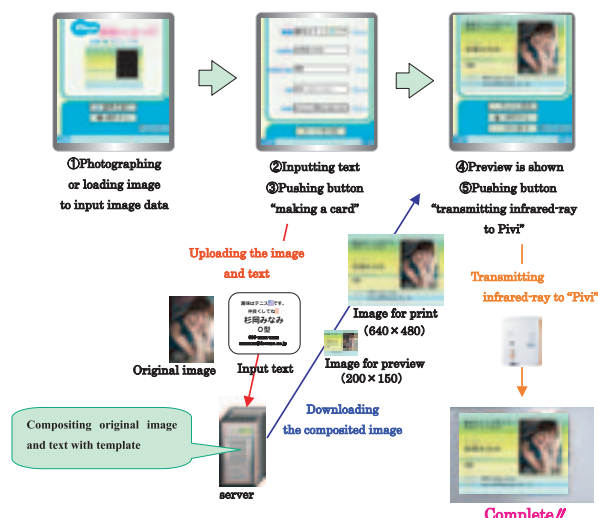


Fig. 2 Flowchart of "Pivi My Message".

- ① iアプリを起動し、「(携帯電話の画像保存領域から)画像を選ぶ」、「撮影する」いずれかの方法により、画像データを入力する。
  - ② 名前などのテキストを入力する。
  - ③ 「カードを作成」ボタンを押す (画像、テキストがアップロードされ、サーバ上でテンプレート画像と合成される。合成が完了すると、合成画像をダウンロードする)。
  - ④ プレビュー画面が表示される (「保存する」ボタンを押すと、合成画像が携帯電話の画像保存領域に保存される)。
  - ⑤ 「Piviに送信」ボタンを押し、Piviに画像データを送信することでプリントする。
- また、その他の機能としては、以下のようなものがある。

### ①画像保存機能

作成された画像を、携帯電話の画像保存領域に保存する機能。

※ただし、一部の機種 (N, Pの機種) においては、iアプリでVGA (640×480) サイズの画像を保存する機能がないため保存できない (通知メッセージが表示される)。

### ②テキスト履歴保存機能

入力されたテキストを、カード作成時に自動的に保存する機能。保存されたテキストは、テキスト入力時に呼び出すことができ、一度入力したテキストをもう一度入力する手間を省くことができる。

### ③「Pivi.jpへ」ボタン

「Pivi.jpへ」ボタンを押すと、ブラウザが立ち上がり、Pivi公式サイト (<http://pivi.jp>) を閲覧することができる。

### 3. 通信プロトコルの規定

前章で述べたように、「Pivi マイメッセージ」のフロー中の通信において、携帯電話から送信されるデータは、入力された画像データ、テキストデータであり、サーバでの画像合成後、受信するのは合成画像データ（プリント用 640×480）と、携帯電話の画面でプレビューするために上記の画像を縮小した画像データ（200×150）である。

一方で、iアプリの通信において、一回の通信容量には上限があり、携帯電話ごとの通信容量の上限は Table 1 のように定められている。

Table 1 Capacity Limit of i-appli Correspondence.

携帯電話の機種	リクエスト容量制限	レスポンス容量制限
PDC 携帯電話 (504 以前)	5kB	10kB
PDC 携帯電話 (505 以降)	10kB	20kB
FOMA 携帯電話 (一部の古い機種)	80kB	100kB
FOMA 携帯電話 (900,700 以降を含む新しい機種)	80kB	150kB

通常、携帯電話で撮影された VGA (640×480 サイズ) の画像のファイルサイズは 50kB 前後のものが多く、機種によっては 100kB 近い画像ファイルになることもある。また、1600×1200 サイズのような大きな画像を撮影できる機種も増えてきており、1MB 近い画像が入力されることも想定される。その場合、Table 1 で示した通信容量制限を超えてしまい、一回の通信で画像データをすべて送ることはできないため、通信データを分割して、複数回に分けて通信を行なう必要がある。従って、複数回の分割送受信に関するセッション管理、ステータス管理を HTTP 上を実現する必要がある (Fig. 3)。

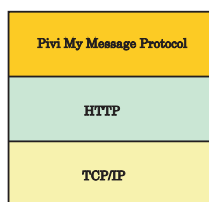


Fig. 3 Stack of "Pivi My Message Protocol".

以上の理由より、「Pivi マイメッセージ」におけるデータ通信には、以下のようなプロトコルを規定した。

#### 3.1 Pivi My Message Protocol

##### ①メッセージタイプ

HTTP の POST 上に乗せるリクエストと、レスポンスの BODY に乗せるレスポンスから成る。

Pivi My Message Protocol - message = Request | Response

##### ②リクエスト

リクエストは、一回以上の「key」「value」の組み合わせと画像データから成る。「key」は、テキスト情報のメタ情報を表わし、「value」が与えるテキスト情

報である。

「key」「value」の組み合わせによって、送信ステータス、レスポンス容量制限、入力されたテキストデータなどの情報を送信する。

Request = (key 0 value 0) + 0 [imagedata]

key = "END" ; 送信ステータス (value=1:元画像送信完了,2:元画像送信途中,3:合成画像リクエスト,4:サムネイル画像リクエスト)  
 | "POS" ; 合成画像読み込み位置  
 | "LEN" ; レスポンス容量制限 (149000)  
 | "SESSION" ; セッション。サーバで、一つのカード作成に対して割り当てられる特定の文字列。  
 | text-name ; [NAME (名前)] [ADDRESS (メールアドレス)] 等のユーザが入力する項目。Value にテキストが入る。

##### ③レスポンス

リクエストの送信ステータスに応じて、下記のように異なるレスポンスを返す。

Response = session 0 status datasize [imagedata] ; 送信ステータスの value = 1, 3 の場合  
 | session 0 ; 送信ステータスの value = 2 の場合  
 | [thumbnail image data] ; 送信ステータスの value = 4 の場合  
 session = <text> ; セッション。サーバで、一つのカード作成に対して割り当てられる特定の文字列。  
 status = DIGIT ; 合成画像の状態。0:合成画像送信完了,1:合成画像送信途中,2:画像が壊れている  
 datasize ; 4バイトの整数。画像データのデータサイズ。  
 [imagedata] ; 合成画像データ  
 [thumbnail image data] ; サムネイル画像データ

### 3.2 Pivi My Message Protocol のシーケンス

Pivi My Message Protocol による通信は、以下のようなシーケンスに従う。Fig. 4 にシーケンス図を示す。

- ①複数回の通信による元画像のアップロード
- ②複数回の通信による合成画像のダウンロード
- ③サムネイル画像のダウンロード (1回の通信)

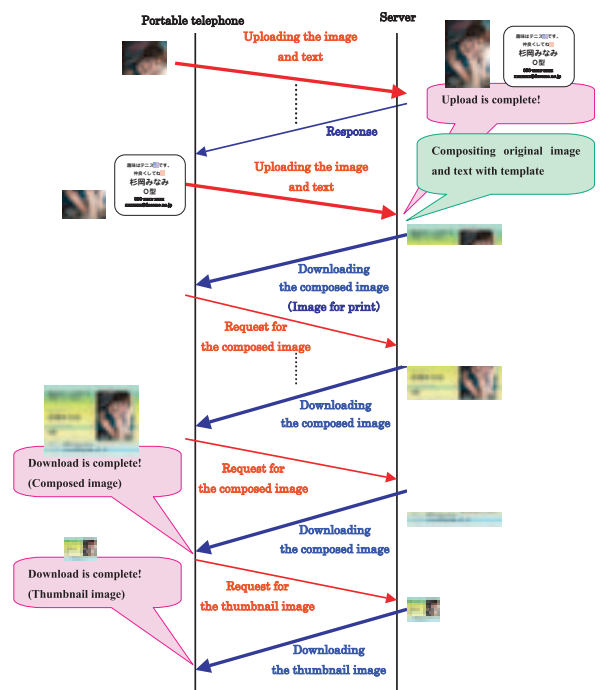


Fig. 4 Sequence chart of "Pivi My Message Protocol".



#### 4. 多種のテンプレートを利用するためのフレームワーク

「Piviマイメッセージ」には、現在12種のテンプレートがある (Fig. 5)。

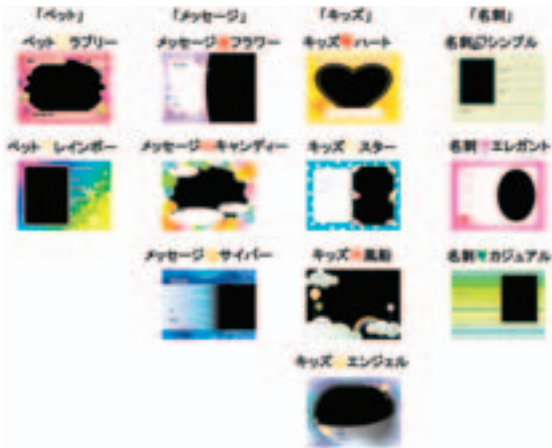


Fig. 5 Various templates of “Pivi My Message”.

これらのテンプレートは、デザインのみでなく、元画像を描画する位置 (座標)、テキスト内容、テキスト描画位置 (座標) などがそれぞれ異なっているため、iアプリにおける入力やサーバアプリにおける描画のコードも異なる。そのため、iアプリ、サーバアプリ共にデザインテンプレートの個数 (現在12個) ごとに作成を行なった。しかし、合成方法など、ほとんどの部分は共通しているため、アプリのコード内の全テンプレート共通部分と、テンプレート独自の部分を切り分けることで、開発の効率化とデザインテンプレートの拡張性を実現した。多種のデザインテンプレートを統一的に利用可能な、Fig. 6のようなフレームワークを開発した。

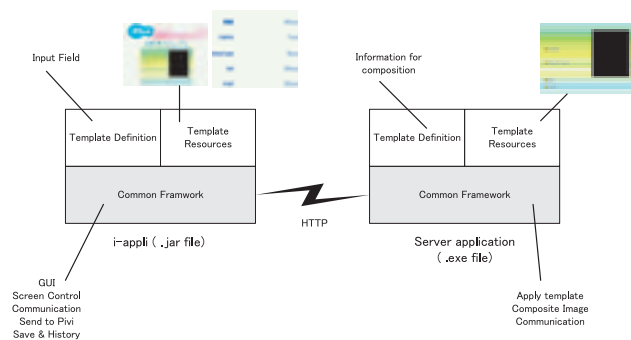


Fig. 6 Framework of “Pivi My Message”.

##### ① iアプリのフレームワーク

全テンプレート共通フレームワークでは、GUI、画面制御、通信などの機能を持ち、テンプレート定義の部分としてTable 2のような情報を持つ。

また、画像リソースファイルについては、全テンプレート共通部分としてアプリ画面の背景画像を持ち、テンプレート独自の部分としてアプリ見本画像、テキスト入力項目を記述した画像を持つ。

Table 2 Template Definitions in i-appri.

入力項目	入力欄のサイズ	入力初期モード	最大入力文字数	入力欄の位置
肩書き	18×1	日本語	8	(69,19)
名前	18×1	日本語	8	(69,57)
血液型	18×1	英語	8	(69,95)
電話番号	18×1	数字	18	(69,133)
メールアドレス	18×1	英語	18	(69,171)

##### ② サーバアプリのフレームワーク

全テンプレート共通フレームワークでは、画像合成、通信などの機能を持ち、テンプレート独自の部分としてTable 3のような情報を持つ。

また、画像リソースファイルについては、テンプレート独自の部分として合成用テンプレート画像を持つ。

Table 3 Template Definitions in Server Application.

入力項目	フォント名	フォントサイズ	フォントの太さ	フォントの色	フォント描画座標	フォント描画方法	文字の行数
肩書き	MSゴシック	29	BOLD	RGB(0,0,0)	(28,38)~(340,165)	左詰め	4
名前	MSゴシック	41	BOLD	RGB(0,0,0)	(28,194)~(340,254)	左詰め	1
血液型	MSゴシック	35	BOLD	RGB(0,0,0)	(28,289)~(345,328)	左詰め	1
電話番号	MSゴシック	28	BOLD	RGB(0,0,0)	(130,374)~(611,411)	左詰め	1
メールアドレス	MSゴシック	28	BOLD	RGB(0,0,0)	(130,410)~(611,443)	左詰め	1

#### 5. 利用状況

サービス開始から約1ヶ月間 (2005年6月24日~2005年7月27日) のアクセス数は総計4345アクセスであり、一日あたりのアクセス数はFig. 7の通りである。ここで、アクセス数とはカード作成が実行されたのべ回数を示すものとする。

2005年7月1日に、DoCoMo iメニュー内の「とくするメニュー」にある「もらっとく」という企画コーナーでの告知をスタートした。7月1日から数日、アクセス数が伸びているのは、この告知の効果があったものと思われる。また、7月22日のアクセス数が伸びているのは、朝霞事業所にて夏祭りが行なわれ、無料カード作成サービスを行なったためである。

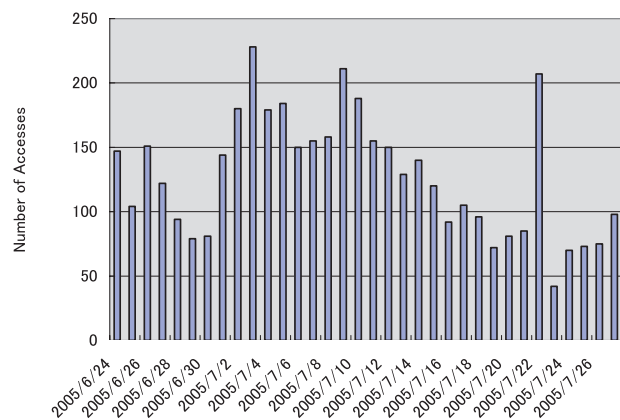


Fig. 7 Number of accesses to “Pivi My Message”.



## 6. 今後の課題

### 6.1 携帯電話完結アプリ化

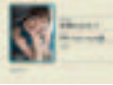

現状の「Piviマイメッセージ」は、サーバアプリケーション型であり、画像データを一度アップロードし、合成画像を再びダウンロードするというステップを踏んでいる。しかし、この手法には以下のような問題点がある。

- ① 画像のアップロード、ダウンロードに高額な通信料金が発生する。例えば、40kBの画像をアップロードとダウンロードを行うと、160円の通信料金が発生する（パケットパックなしの場合）。
- ② 画像データの通信には時間がかかる。40kBの画像の場合、約15秒。
- ③ 画像データ通信の際には、個人情報保護を考慮したシステムを検討する必要がある。現行サービスにおいては、SSL（情報を暗号化して送受信するプロトコル）を適用しているため、SSL採用のための認証の経費が発生する。
- ④ 通信状況の悪い場所でアプリを楽しむことができない。

上記のような問題を解決する手段として、アップロード、ダウンロードを行わず、携帯電話内で画像処理を行なうという方法がある。

その後、iアプリでの画像処理合成技術の開発を行なった結果、サンプルを作成し評価を行なったところ、Table 4のような結果が得られた。

Table 4 Comparison between Composing in Server and in Cellular Phone (i-appli).

	Processing time	Communication charge	Composed image
Composition in server	15 sec	160 yen	
Composition in cellular phone (i-appli)	5 sec	0	

上記のように、通信料金、処理時間の両面において性能向上することが確認できた。

さらに、画像と文字の合成においても、サーバ上で行なう場合、絵文字が本来持つフォント色を反映させることは困難であり、現行サービスにおいて絵文字フォント色は反映されないが、携帯電話内で文字合成を行なう場合、自動的に各絵文字が持つフォント色が反映されるというメリットがある。

### 6.2 全テンプレートアプリ単一化

現状の「Piviマイメッセージ」は、一つのテンプレートに対して一つのアプリケーションが対応しており、ユーザーはテンプレートの数だけiアプリをダウンロー

ドしなければならない。しかし、一つのアプリケーションから複数のテンプレートが選択できる方が、ユーザーにとってより使い勝手がよいと言える。

上記のバージョンアップにあたり、画像リソースなどを一つのアプリケーションにまとめる必要があるため、iアプリのファイルサイズの上限が障壁となる（Table 5）。

アプリケーションファイルであるjarファイルに収まりきれない画像リソースなどについては、初回起動時にダウンロードし、ScratchPadに保存するなどの工夫をすることで実現できると考える。

Table 5 Limit of File Size in i-appli.

PDA (505 series and after) FOMA (700 series)		FOMA (900 series and after)	
jar file	ScratchPad	jar file	ScratchPad
30 kB	200 kB	100 kB	400 kB

## 7. まとめ

「Pivi」を、より楽しむためのアプリケーションとして、フレーム、文字を合成し、Piviでプリントすることのできるiアプリである「Piviマイメッセージ」の開発を行なった。

その中で、「iアプリ」のスペックによる通信料の制限下での通信プロトコル、多種のデザインテンプレートを統一的に利用可能なフレームワークの開発を行なった。

本研究は、今後「Pivi」を使って楽しめるさまざまな機会、シーンを提供していくためのiアプリでの技術的な布石となった。

また、「Pivi」以外に関する本研究の応用例としては、以下のようなものが考えられる。

- ① インクジェットプリンターでのポストカード、名刺などのプリント

近年、赤外線通信対応のインクジェットプリンターが多く販売されている。本研究のアプリケーションと組み合わせることで、携帯電話上で作成したポストカード、名刺などのコンテンツをインクジェットプリンターでプリントすることが可能であると考えられる。

携帯電話のアプリケーションを用いることで、レイアウト、文字入れといった機能を、携帯電話のインタフェースから手軽に入力することが可能になる。

- ② MMK (Multimedia Kiosk : コンビニエンスストアなどの店舗に設置されているタッチパネル操作の情報端末) におけるポストカード、名刺などのプリント

近年、コンビニエンスストアなどでMMK端末が増加しており、赤外線通信による携帯電話との情報のやりとりが可能なものも多い。それらと、本研究のアプリケーションを組み合わせることで、携帯電話上で作成したポストカード、名刺などのコンテンツを、MMKにおいてその場でプリント、

もしくはプリント注文することが可能である。

また、サーバやMMK端末に、画像情報、テキスト情報、レイアウト情報などを登録しておくことで、より多様なコンテンツを、携帯電話を用いて簡単に、その場でプリントすることが可能になると考える。

③ デジタルカメラからのカード作成、プリント

当社製品のデジタルカメラ「Z1」は、画像データを赤外線送信することができる。本研究のアプリケーションを赤外線送信機能付きデジタルカメラに搭載することで、デジタルカメラに入った写真をもとに、簡単にポストカード、名刺などのコンテンツを作成し、インクジェットプリンター、MMK、「Pivi」などでプリントすることが可能になる。

④ デジタルカメラ、携帯電話同士の電子名刺、ポストカード画像のデータ交換

デジタルカメラでの赤外線通信による画像デー

タ受信が可能になれば、本研究のアプリケーションを用いて、デジタルカメラや携帯電話同士で作成した名刺、ポストカードのようなコンテンツを交換することができるようになる。

それにより、電子名刺、電子年賀状のようなデジタルカメラの新しい楽しみ方を提供できると考える。

⑤ テレビでの表示

本研究のアプリケーションを応用し、携帯電話で画像処理（フレーム、スタンプ、文字合成）を施したものを、赤外線通信機能を持ったテレビに送信し、表示することができる。大勢で、加工された画像を閲覧できるという、新しい楽しみ方を提供できると考える。

（本報告中にある“Pivi”は富士写真フイルム（株）の商標です。）

# 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\*\*\*

## High Brightness Luminous Powder-type Inorganic Electroluminescent Device

Seiji YAMASHITA\*, Tadanobu SATO\*, Masashi SHIRATA\*, Takafumi NOGUCHI\*\*,  
Kouji KAWATO\*\*\*, and Kyouhei OGAWA\*\*\*

### Abstract

Powder-type inorganic electroluminescent films were studied to obtain a flexible planar light source with high brightness, long lifetime and desirable color rendering capability. Conventional powder-type inorganic EL films have not achieved a brightness exceeding  $300\text{cd/m}^2$ , exhibiting insufficient lifetime and poor color rendering capability due to poor red light emission. To solve these problems, the fluorescent material, the layer structure as an EL device and the color conversion material were studied. Size reduction of ZnS EL particle, introduction of an insulating inter layer separating the ITO and EL layer, and development of a new organic pigment as a color converter proved effective for improvement.

### 1. はじめに

分散型無機EL素子は、フィルム状光源として1980年代にモノクロ液晶などのバックライトとして応用が広がり、1990年代前半には、液晶の発展に伴い需要を伸ばした。しかしながら、輝度は $100\text{cd/m}^2$ 以下、耐久性も半減寿命が1000～2000時間前後と十分でなく、蛍光体自身は青緑色発光で、赤色発光が実現できなかったため、液晶のカラー化に対応できず、携帯電話のキーパッド部やモノクロ液晶を用いた携帯機器用などに用途が限定されてきた。典型的な素子構成をFig. 1に示す。背面電極と透明電極の間に蛍光体層と耐電圧性の向上と光反射層としての機能を兼ねる誘電体層を有するが、これらの層は典型的には、数十 $\mu\text{m}$ の厚みで、外部を覆う保護フィルムを入れても厚さ1mm以下の構成が可能となり、薄くて軽い特長を有する。また、分散型無機EL素子は容量性の素子である。交流で駆動することによる蛍光体粒子の電界励起発光を利用する技術であるが、この原理的特長は、 $1\text{m}^2$ 以上の面積を1枚のフィルムで均一に発光させることを可能にする。この点は、

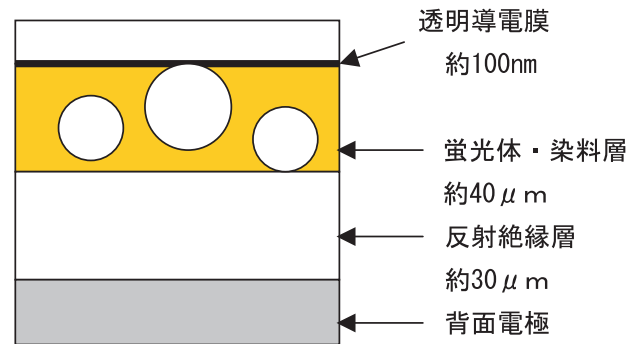


Fig. 1 Structure of a typical powder-type EL device.

電流注入型の素子であるLEDや有機ELと異なる点である。さらに、フィルム状の構成から類推されるように、形状の自由度も大きい。したがって、その輝度および寿命が大幅に向上し、赤色発光が可能になれば、フィルム状光源として多くの用途が期待されると考える。

本誌投稿論文 (受理2005年11月14日)

\* 富士写真フイルム(株) R&D統括本部

先進コア技術研究所

〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

\* Advanced Core Technology Laboratories

Research & Development Management Headquarters,  
Fuji Photo Film Co., Ltd.

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

\*\* 富士写真フイルム(株) R & D統括本部 材料研究本部  
品質設計評価センター

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\* Quality Design and Evaluation Center

Materials Research Division

Research & Development Management Headquarters,  
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\*\* 富士写真フイルム(株) R & D統括本部

先進コア技術研究所解析技術センター

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\*\* Analysis Technology Center

Advanced Core Technology Laboratories

Research & Development Management Headquarters,  
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

## 2. 開発した技術の特長

### 2.1 高輝度・高効率

Fig. 2 に印加電圧および周波数に対する輝度を示す。従来技術に対し、同一駆動条件でおおむね倍近い輝度を得ることができ、高輝度領域ではその差は特に顕著となる。電流注入型素子であるLEDなどは、基本的に低い印加電圧に対し急峻な電圧-輝度特性を持つが、分散型EL素子は電圧にほぼ比例した輝度-電圧特性を示す。さらに、Fig. 3 に示すように、従来技術に対し300cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度領域でおおむね倍以上の発光効率となっていることがわかる。このことは、高輝度領域で従来の素子の半分以下の消費電力で同じ輝度が得られることを示す。

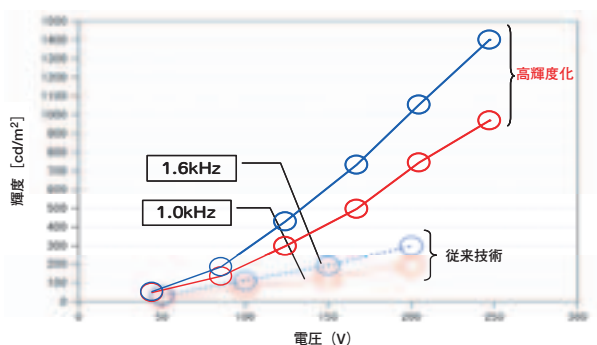


Fig. 2 Voltage dependence of brightness (model experiment).

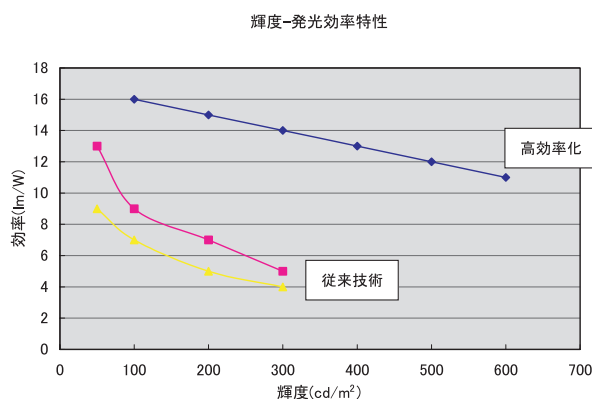


Fig. 3 Efficiency- brightness characteristics (model experiment).

### 2.2 高耐久性

Fig. 4 に、従来技術に対する定電流駆動での連続点灯時の初期輝度と輝度半減時間の関係を示す。温湿度環境は、20℃、60%である。従来技術に対し、開発した技術を集約したモデルEL素子は、特に、300cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度領域において、長い輝度半減寿命を示していることがわかる。前述の効率向上に加え、新たに蛍光体、透明電極などの劣化抑制技術を導入することで、従来弱点であった高輝度領域の耐久性を向上させることが可能になってきた。

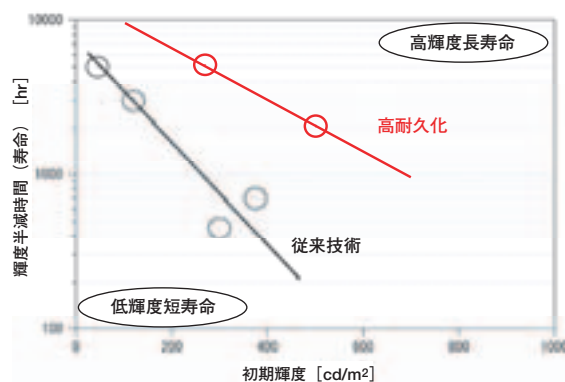


Fig. 4 Initial brightness-half-life characteristics (model experiment at 20°C 60%).

### 2.3 高演色性

Fig. 5 において、従来の蛍光染料技術と今回開発した新技術を用いて作成したEL素子を、同一駆動条件(140V 1.2KHz)で駆動した際に、デュプリケーティング・フィルムのサンプル画像を載せて演色性を評価した結果を示す。高輝度であるばかりでなく、赤色を中心に透過フィルム材料に対するバックライト光源としての色再現性が格段に向上していることがわかる。色温度は5500K前後である。その他、インクジェット画像などとの組み合わせにおいても、一般の蛍光灯並みのオリジナル色再現性が得られると予想している。

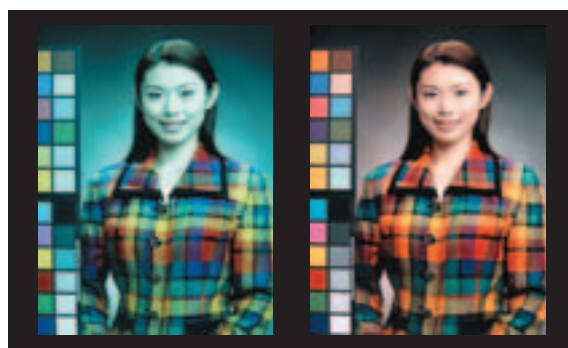


Fig. 5 Color rendition with a conventional device and the present device.

## 3. 技術解説

### 3.1 新蛍光体技術

EL用蛍光体として硫化亜鉛を検討した。一般に、EL用硫化亜鉛蛍光体は、1000℃を超える高温第一焼成で結晶性の高いウルツ構造を作成した後、低温第二焼成で閃亜鉛構造との混合構造を形成することで、結果として高密度の積層欠陥形成を行なう。この高密度積層欠陥の導入は、第二焼成前に導入された表面近傍の転位と密接な関係があり、電界で電子と正孔を生成する硫化銅を結晶中に偏析する場所を提供していると予想されている<sup>1)</sup>。



このEL蛍光体を微粒子化したもので蛍光体層を形成すると、発光効率がサイズに反比例して増加することが見出された。この様子を Fig. 6 に示す。

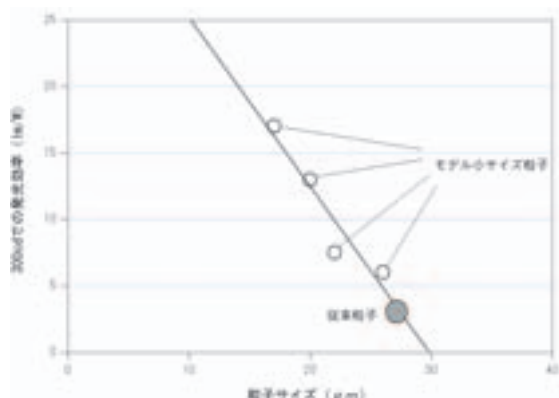


Fig. 6 Size dependence of photo-emission efficiency.

蛍光体を小サイズ化すると、同時に耐久性が低下することが一般に言われている。この常識は、小サイズ化が比表面積を増加させるため、耐久性の問題は特に表面近傍の欠陥の影響であることを示唆する。

Fig. 7 は硫化亜鉛中の欠陥に束縛された電子に起因するサーモルミネッセンスを示す<sup>2)</sup>。このサーモルミネッセンスをもたらす欠陥は、温度依存性の実験から、図中に示したように約0.27eVと0.36eVの電子捕獲中心を与える結晶欠陥であると同定された。これまでの検討から、0.36eVの欠陥の存在がEL蛍光体の劣化に寄与することが示唆され、この電子捕獲中心をできるだけ低減することが重要であることがわかった。また、エレクトロルミネッセンスの効率を向上させるドーパントなどの検討を行ない、EL蛍光体の寿命をさらに増加させる方法が見出された。

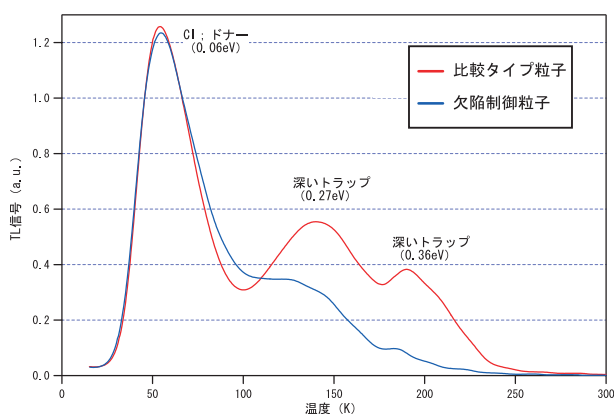


Fig. 7 Spectrum of thermo-luminescence.

### 3.2 中間絶縁層技術

EL素子の劣化要因の一つとして透明電極近傍での黒化が挙げられる。これは、透明導電材料として用いら

れているITO（インジウム-スズ酸化物）や、発光体である硫化亜鉛などが、通電中に還元されることなどが原因と考えられている<sup>3)</sup>。このことは、光取り出し効率の低下だけでなく、透明電極の抵抗の増加、硫化亜鉛自身の発光輝度低下など、EL素子全体として大きな性能低下を引き起こす要因の一つである。薄膜型のEL素子においては、2重絶縁構造化により特性が大きく改良されることが良く知られている<sup>4)</sup>。本研究においては、ITOと発光層とを物理的に隔離するため、新たに中間絶縁層を導入することで、上記のような劣化を大幅に抑制できることを見出した。

#### A) 消費電力の低減/発光効率の向上

中間絶縁層の導入により、消費電力の低減すなわち発光効率の向上を実現し、特に、高輝度発光時の消費電力を大幅に低減でき、効率を向上させた。モデル実験系の結果を Fig. 8 に示す。

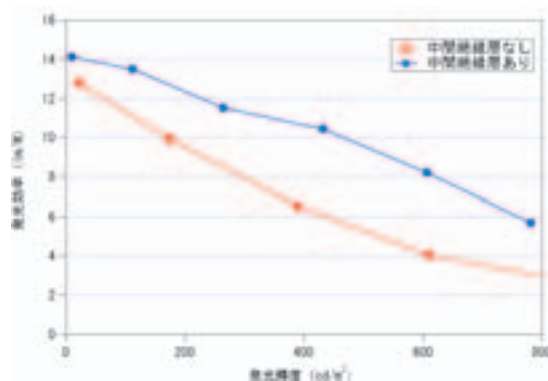


Fig. 8 Efficiency-brightness characteristics.  
Red : without inter layer  
Blue : with inter layer

#### B) 連続点灯試験における黒化の抑制

Fig. 9 に見られるように、連続点灯試験の結果（環境温度40℃）、中間絶縁層を導入することで黒化が抑制される事がわかる。このことから、ITOや硫化亜鉛の劣化を大幅に抑制できたことが推定される。特に、この効果は高温環境下で顕著である。

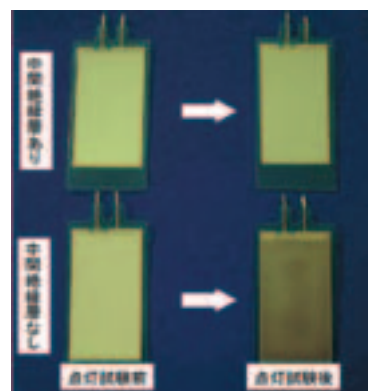


Fig. 9 Appearance of EL lamps before and after an endurance test at 40°C.

### 3.3 高演色化技術

従来の無機ELフィルムに用いられてきた蛍光染料技術と、新たに開発した蛍光染料技術を導入した無機ELフィルムの発光時のスペクトルを比較したものが、Fig. 10である。長波側（赤色側）ピークの発光波長が大きく異なることがわかる。この赤色発光の長波化技術が、赤色や人肌の色再現性良化・高演色化技術の本質となる。

無機ELでは、電界によって発光する蛍光体は青緑色に発光する。従って、白色発光ELを得るには、電界発光蛍光体が発する光を吸収し、赤色の光を発光する色変換材料が必要となるが、この色変換材料としては蛍光染料をポリマー中に分散した“有機顔料”が従来用いられている。有機顔料中の染料として、発光効率の高さから、ローダミン系の染料が使用されてきたが、短波な赤色発光はこのローダミン系染料の発光のみに頼ってきたことに由来する。

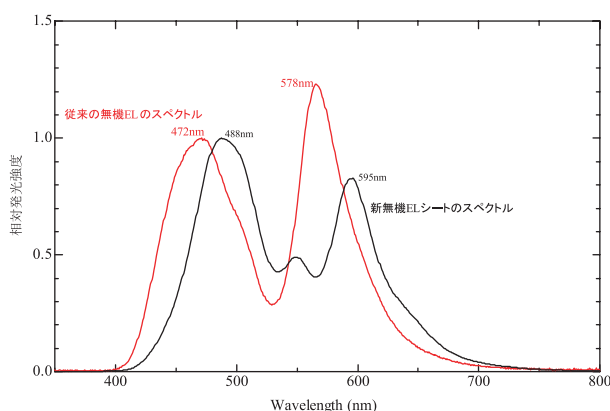


Fig. 10 EL spectra of a conventional EL device and the present EL device.  
The emission intensity is normalized at the peak of the blue-green band.

今回、新たに開発した新蛍光染料技術においては、人間の視感度を基にしたシミュレーションから、青緑発光+赤色発光で構成されるスペクトルにおいて最も好ましい発光波長を設定し、光学層設計技術と新有機顔料によって赤色発光の長波化を実現した。光学層設計技術の効果を示すモデル実験として、Fig. 11に示すように、ローダミン6Gをアクリル樹脂に分散し、従来法で蛍光顔料層を塗布したサンプルに対して、蛍光顔

料層の上下の層の光学特性を変えることで、まったく同一のサンプルの発光ピーク波長を、550nmからほとんど発光強度を落とさずに30nm程度の長波化ができることがわかった。

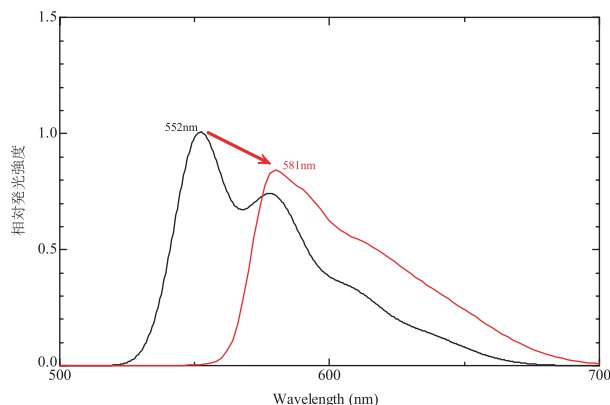


Fig. 11 Peak shift only by optical system modification.

## 4. まとめ

分散型無機ELフィルムの輝度・寿命の向上技術を開発した。また、赤色発光を可能にし、高い演色性の白色発光を実現する技術を開発した。これらの技術開発により、フレキシブルな平面光源である分散型無機ELの用途が大きく広がり、未来の新たな光源となることを期待する。

## 参考文献

- 1) Andrew C. Wright ; Ian V. F. Viney Philosophical Mag. B. 81 (3), 279-297 (2001).
- 2) Thermally Stimulated Relaxation in Solids. Springer-Verlag, 1979, Chap. 4.
- 3) 黒川仁士. LCDバックライトとしてのEL. 月刊ディスプレイ. 2 (5), 46-50 (1996).
- 4) 猪口敏夫. エレクトロルミネセントディスプレイ. 産業図書, 1991.

# プレジジョンフォーカスTVレンズの開発

佐々木 正\*, 矢作 智\*\*

## Development of Precision Focus Assistance System

Tadashi SASAKI\* and Satoshi YAHAGI\*\*

### Abstract

We have developed a focus assistance system for Broadcast TV lenses. This system calculates the velocity and the direction of the focusing lens movement by detecting the difference in contrast between before and behind the image-forming plane simultaneously and by comparing them to control the focusing lens precisely.

This system was tested in various situations, and practically satisfactory performance was demonstrated.

### 1. はじめに

フジノン（株）は、2004年4月に米国で開催された放送機器の展示会、NABショーで世界初となる放送用オートフォーカスシステム「プレジジョンフォーカスTVレンズ」を発表した（Fig. 1）。

オートフォーカスは、現在、あらゆるカメラで一般的となっているが、放送用のカメラ・レンズに関しては、これまで商品化されたものがなかった。合焦精度と応答性を得るために、重いレンズ群を高速・高精度に制御しなければならず、高精細な画面ではワブリング動作さえも見えてしまうなど、技術的な課題のほか、効果上、わざとピントを追従させたくない場合や、画面の端の被写体にピントを合わせたい場合などもあり、民



Fig. 1 PF-built-in lens line-up (Nov. 2005).

生のビデオカメラとは一線を画した、カメラマン主導のAFが必要とされていた。このため、名称も開発途中においてオートフォーカスではなく、プレジジョンフォーカス（略称PF）とした。

### 2. 背景

2000年秋、衛星デジタルハイビジョン放送やBSデジタル放送の開始を控え、NHKでは制作技術関連各部門からのメンバーでプロジェクトチームを立ち上げて、ハイビジョン撮影時のピンボケ対策を検討していた。カメラマンが使用する小型のビューファインダー（例：500TVL）では、高精細なハイビジョンテレビ（600～800TVL）のベストピントが確認できないのである（Fig. 2）。このため、ビューファインダーを見るカメラマンの目よりも、高い合焦精度を持ったAFを必要として、共同開発の依頼を受けた。

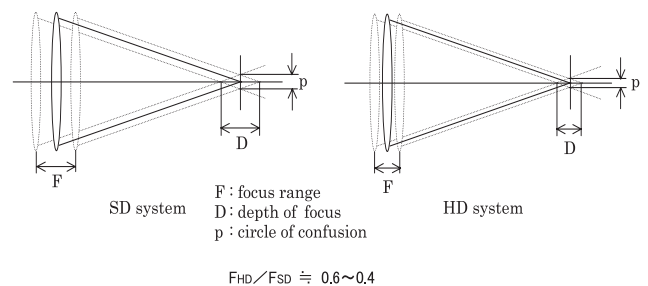


Fig. 2 Focus range of SD and HD lens systems.

本誌投稿論文（受理2005年10月17日）

\*フジノン（株）テレビレンズ部

〒331-9624 埼玉県さいたま市北区植竹町1-324

\*Television Lenses Department, FUJINON Corporation  
Uetake, Kita-ku, Saitama-shi, Saitama 331-9624, Japan

\*\*フジノン（株）光学設計部

〒331-9624 埼玉県さいたま市北区植竹町1-324

\*\*Optical Design Department, FUJINON Corporation  
Uetake, Kita-ku, Saitama-shi, Saitama 331-9624, Japan

以下は、NHK がまとめたハイビジョン用 AF に関するカメラマンの主な要望である。

- ① オンエア時にも使えるように、違和感ない動作で合焦すること
- ② ピントを合わせたい範囲が画面上で指定できること
- ③ 距離が変わる被写体や、ズームングに対しても連続的に追従すること

特に③の、距離が変わる被写体やワイドからテレへのズームングに関しては、ハイビジョンに限らず、プロのカメラマンといえどもピンボケさせずにフォーカスを操作することは至難の技であり、条件によっては不可能であることも多い。これらにスムーズに追従できる AF であれば、用途は広がり、新しいカメラワークへの展開も期待できる。

### 3. AF 方式

フジノンからは、AF 方式として複数枚の CCD を使用したコントラスト方式を提案した。

構成として、結像位置に対し、光軸上に前後等間隔に位置をずらしたピント検出専用の CCD を配置する (Fig. 3a)。これにより、同時刻の前後のピント状態を知ることができ、ワブリングに比較して動体追従性能が格段に向上するはずである。

AF 動作は、カメラ側の結像面でのコントラストを表わす焦点評価値 (以下、評価値とする) が最大となるように、CCD A の評価値と CCD B の評価値が等しくなるように制御する (Fig. 3b)。一般的な山登り方式 AF は、一度、合焦点を過ぎる動作が必要であるが、この方式では行き過ぎることなく合焦が可能である。どちらに移動すれば評価値が最大になるかは、それぞれの評価値の大小比較で判断し、その差 (比) に応じたフォーカシング速度を設定することで、合焦までの自然な動作が得られることを期待した (Fig. 3c)。これまでの AF 方式と区別するため、この方式の名称を光路長差方式とした。

ピント検出用 CCD は、カメラと同じハイビジョン用 CCD (2/3" 200 万画素) を使用することが無難ではあったが、ハイビジョンシステムは NTSC システムなどに比べ、回路規模・消費電力・入手性の点で非常に不利である。本方式は、CCD をベストピントの位置で使用しておらず、高画素 CCD の優位性はないことが予想されたため、38 万画素の NTSC 用 CCD を採用した。Fig. 4 は、横軸がフォーカス群の位置で、縦軸が評価値である。青と橙のグラフは、映像信号の高域をカットした評価値であるが、カットしない赤と緑に比較して交差する位置に差はない。ピント検出用に分光する光量も少しずつ削減していき、現在は 20% (約 1/3 絞り分) と、ユーザーの納得を得られる値となっている。光学構造イメージを Fig. 5 に示す。

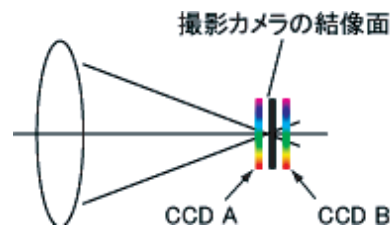


Fig. 3a Optical path length difference AF system using two CCD's. CCD A and CCD B are built in the lens barrel to detect the focusing conditions before and behind the image-forming plane. Each is arranged at the same distance before and behind the image-forming plane.

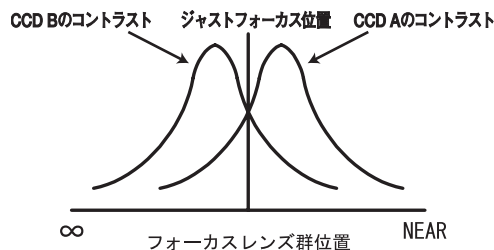


Fig. 3b Focusing principle. The position where the contrast values of CCD A and CCD B match is the best focus position.

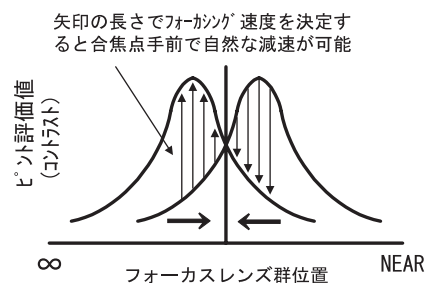


Fig. 3c Determination of the focusing velocity.

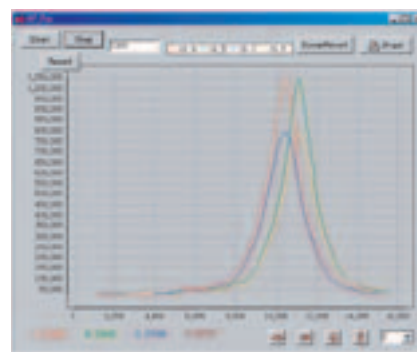


Fig. 4 Example of actual operation.

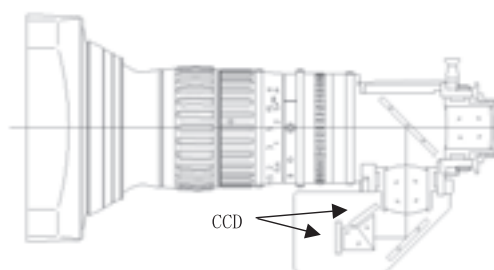


Fig. 5 Optical layout of PF lens.



## 4. 映像信号処理部

映像信号処理部は、各 CCD からの映像信号をデジタル化し、高周波成分を取り出すための HPF とゲート回路を介して加算器で加算され、そのデータを CPU に取り込んで評価値として出力する (Fig. 6)。ハイパス処理された後の評価値グラフが、2板で同じ形状にならなければ合焦精度が低下するため、A/D コンバータのリニアリティが重要となるが、この時点では見合う性能のものがなかったため、1個の A/D コンバータを走査線1本ごとに切り替えて2板を交互に読み解決した。走査線を間引いてサンプリングすることで速度の低下を防いだが、間引かないときに比較してピント検出精度に遜色はなかった。

## 5. ピント状態表示機能

前述のように、光路長差方式では現在のフォーカス位置が前ピンか後ピン、あるいは合焦かが瞬時に判断できる。NHK の要求により、このピント情報をカメラマン用に表示したが、手動フォーカス操作のときもフォーカシングの目安とすることができるため、NHK 以外からも大きな支持を受けている。

表示用として、試作当初は LED3 個が入った表示ユニットをビューファインダーのフードに取り付けていたが、現在は、カメラメーカーの協力を得て AF サンプルリングフレームと共に、ビューファインダーの映像にスーパーインポーズしている (Fig. 7a, Fig. 7b, Fig. 7c)。この例は、中央の花に AF サンプルリングフレーム (白枠) を設定してあり、前ピンの場合は ‘+’ を、ジャスピンの場合は ‘0’ を、後ピンの場合は ‘-’ を、それぞれ画面右下に表示している。

## 6. AF 操作部

AF 操作部の操作性の善し悪しは、合焦性能と共にシステムの性能に直結する。基本的な操作機能は、AF の ON/OFF と AF モード (連続 AF/モメンタリ AF) の選択、および AF サンプルリングフレーム位置の設定であるが、最も多用するのは手動操作用フォーカスノブである。このため、一般的なフォーカス操作部のボディに各スイッチ類を配置した (Fig. 8)。

テスト運用でユーザーの意見を取り入れながら改善を重ね、この機種は試作機から数えて4世代目である。この操作部は拡張用コネクタを設けてあり、外付けの合焦表示機、AF ON/OFF スwitchの延長設置への対応やメンテナンス用通信機能など、これまで要求のあった、あるいは今後予想されるさまざまな要求に対応できるようにしてある。

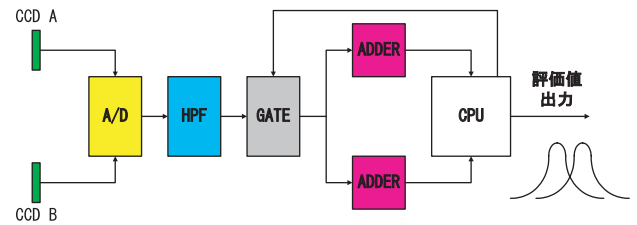


Fig. 6 Image signal processing block diagram.



Fig. 7a Focus on the near side.



Fig. 7b The best focus.



Fig. 7c Focus on the infinity side.



Fig. 8 AF control unit.

## 7. 運用実績

これまで、NHKをはじめとする国内外の放送局でテスト運用が行なわれた。Fig. 9a, Fig. 9b, Fig. 9c, Fig. 9d, Fig. 9eはアテネ五輪（サッカー、マラソン）、府中競馬場、鈴鹿8耐とバーチャルスタジオでの運用である。競馬場ではハイスピードハイビジョンカメラを使用し、近く馬を真正面から撮影したが、スロー再生において全フレームの合焦が確認でき、カメラマンによる手動操作では不可能な映像であるとの評価をいただいた。

2004年秋から販売を開始したPFレンズは、NHKや国内の民放キー局、地方局をはじめ、海外でも2006年FIFAワールドカップ、トリノ五輪、2008年北京五輪を控えて受注台数が増加しつつある。

各展示会への出展においては、2003年2月のNHK番組技術展で大賞を、5月のテレビ映画技術展でテレビ映画技術協会賞を、2004年のNABショーで各マスコミから4つの賞を、中国BIRTVショーでは技術大賞をそれぞれ受賞することができた。また、2005年に「ハイビジョン化に対応した高性能レンズの開発」でフジノンが受賞した、放送機器で最も権威のあるとされるエミー賞の2度目の受賞にも、光学性能や防振機能と共に貢献の一端を担えたのではないかと考えている。

## 8. おわりに

以上のように、光路長差方式を採用し、ユーザー意見を最大限に取り入れたプレジジョンフォーカスTVレンズは、放送用に適したAF性能を発揮することができたが、光学的な最大の欠点としては、絞り開放時の光量が落ちてしまうこと、そのほかにも、専用の光学系と専用の電気信号処理系が必要となるため、質量・消費電力・コストの点でも不利となっている。しかし、ハイビジョンシステムではAFが不可欠な要素となっていくことは間違いないと思われ、AFの応答性や感度といった性能の向上と共に、前述の欠点を克服していくことが必要である。

なお、本件に関する出願特許はこれまでに100件を超えており、外国出願では権利化されたものも出てきている。しかし、これらの出願を回避しつつ、他社の追従も予想されているため、性能の向上と共に、出願は今後も継続していく。

## 参考文献

- 1) 特許第2504497号。

(本報告中にある“フジノン”、“FUJINON”はフジノン(株)の商標です。)



Fig. 9a Athens the Olympics (Foot Ball).



Fig. 9b Athens the Olympics (Women's Marathon).

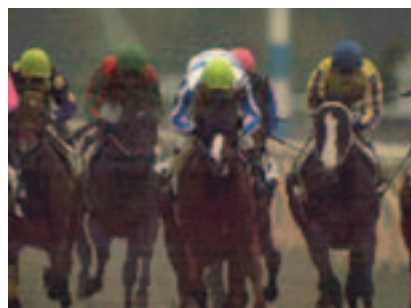


Fig. 9c Fuchu race track.



Fig. 9d Eight hours endurance race in Suzuka.



Fig. 9e Virtual Studio.

# 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\*

## QuickGene-800 : Rapid and Simple System for DNA/RNA Extraction Using a Porous Polymer Membrane

Yoshihiko MAKINO\*, Toshihiro MORI\*, Yumiko TAKESHITA\*, Yoshihide IWAKI\*,  
Rie HANDO\*, Hiroyuki KOMAZAWA\*, Hiroko OTOMO\*, Tasuku SASAKI\*,  
Shinichi WATANABE\*, and Yasuhito MOMOKI\*

### Abstract

Fuji Photo Film introduced a nucleic acid extraction system, QuickGene-800, into the biological market in 2004. This makes it possible to extract nucleic acids (DNA or RNA) automatically without centrifugation. The key technology is a porous polymer membrane with highly hydrophilic surface. When a polarity-controlled lysate goes through this membrane under pressure, nucleic acids can be trapped selectively on the surface of the membrane.

In the present paper, the mechanism and the feature of QuickGene system are described in detail and several results of nucleic acid extraction are shown.

### 1. 背景

近年、分子生物学の進歩により、各種遺伝子の解析が急速に進み、個人の遺伝的特性に適合したテーラーメイド医療の実現も目前に迫っている。基礎研究の現場での試料数増加に対応していくため、また、医療現場での遺伝子検査の普及に伴い、実験の出発点に当たる核酸（DNA または RNA）抽出工程に対し、迅速化、簡便化、自動化のニーズが高まってきている。

核酸抽出工程においては、伝統的な「フェノール・クロロホルム法」による方法が標準とされており、煩雑な遠心分離工程を繰り返すため、操作に長い時間を要し、自動化適性も低い。加えて、危険な試薬を必要

とするという安全上の問題もある。「フェノール・クロロホルム法」以外にも、限外ろ過膜、イオン交換樹脂、ガラス（シリカ）繊維を用いた核酸抽出方法があるが、どの方法においても操作が煩雑で長い時間を要し、また自動化適性が低いという問題が存在する。

一方、核酸抽出の自動化を達成している方法として「磁気ビーズ法」がある。この方法は、多孔質シリカを表面にコーティングした磁気ビーズを用いて核酸を固定化する。現在、多くの自動核酸抽出装置に採用されているが、「磁気ビーズ法」の原理的な問題点として、①磁気ビーズが精製物に混入する、②磁気ビーズの洗浄が困難なため、核酸抽出に要する時間が長い、③磁気ビーズ間の残液のキャリーオーバーにより不純物が混入する、④核酸が吸着するビーズの表面積が小さく、核酸収量が低い、などの点が問題であった。

### 2. QuickGene システム

富士写真フイルム（株）は、迅速、簡便に生体試料から核酸（DNA または RNA）を抽出する自動システムを開発し、2004年にQuickGene-800として発売した

本誌投稿論文（受理2006年1月26日）

\*富士写真フイルム（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  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan





Fig. 1 QuickGene-800 system; the kit (left) and the instrument (right).

(Fig. 1)。本システムは、高分子多孔質メンブレン（以下、メンブレンと称する）と処理液のキット、および専用の自動機からなる。従来、使用されてきた核酸抽出作業の煩雑な遠心操作を不要にするものである。以下に、QuickGene-800の技術的ポイントを述べる<sup>1), 2)</sup>。

## 2.1 メンブレン

本システムのメンブレンは、Fig. 2に示すようにガラス繊維（1mm）と比較すると非常に薄く（80  $\mu\text{m}$ ）、不純物の混入が少ない核酸が得られる。また、メンブレンの孔径は均一性が高いので、空気加圧による濾過が適用でき、装置の小型化が可能となった。

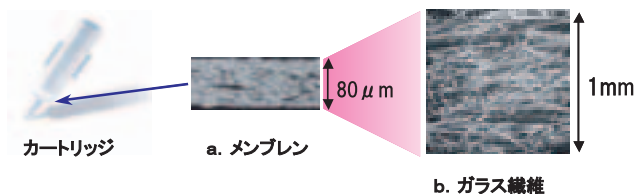


Fig. 2 Porous membrane (a) and glass fiber (b) observed by SEM.

## 2.2 メンブレンの表面特性と核酸固定性

全血試料（200  $\mu\text{l}$ ）からゲノムDNAを抽出した場合の、メンブレン表面の親水性とゲノムDNA収量との関係をFig. 3に示す。この結果からわかるように、メンブ

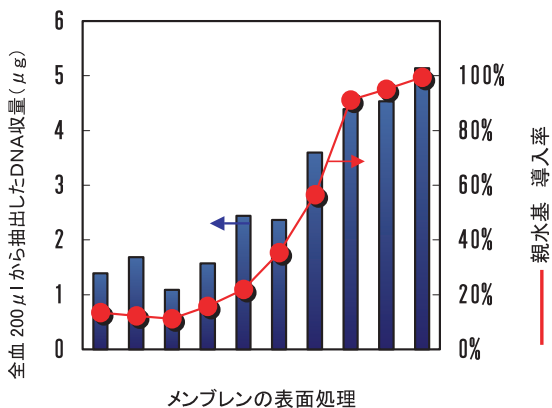


Fig. 3 Effect of the hydrophilicity of the membrane surface on DNA yield.

レンの表面特性を制御し表面の親水性を上げるとゲノムDNAの収量が増加する。ガラス繊維では表面特性の制御は困難だが、有機高分子からなる多孔質メンブレンの場合、各種官能基による表面改質が可能という特徴を活かして、この例のように、メンブレンへの核酸の吸着・脱着を制御することが可能になる。

洗浄工程直後に凍結乾燥して撮影された、メンブレン表面の電子顕微鏡写真をFig. 4に示す。

核酸にはDNAとRNAの2種があり、RNA（リボース環）はDNA（デオキシリボース環）より単位糖環当たり水酸基が1個多く親水的である。この2種類の化学的特性差を利用し、DNAとRNAの混合物中よりRNAを選択的に抽出することができる。すなわち、Fig. 5に示すように洗浄液のエタノール濃度を特定領域（例えば、20～30%）に設定することにより洗浄時にDNAを優先的に溶出させることができる。

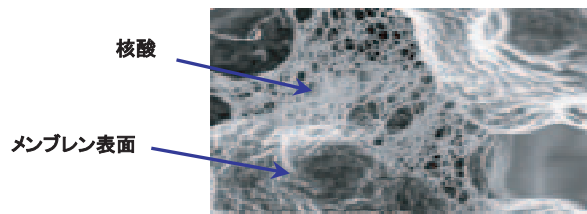


Fig. 4 Adsorbed nucleic acid on a porous membrane observed by SEM.

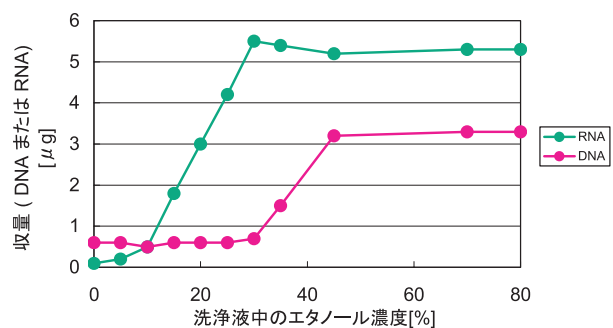


Fig. 5 Effect of the ethanol concentration in wash solution on DNA or RNA yield.

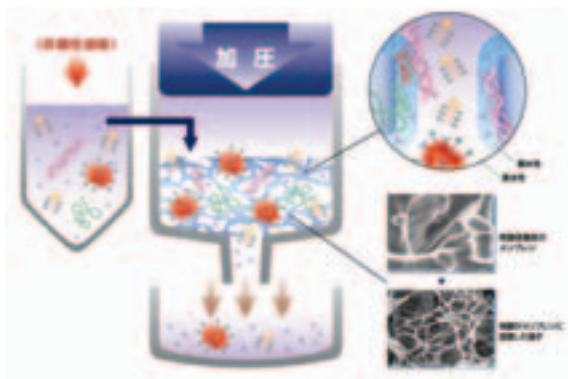


## 2.3 核酸抽出工程

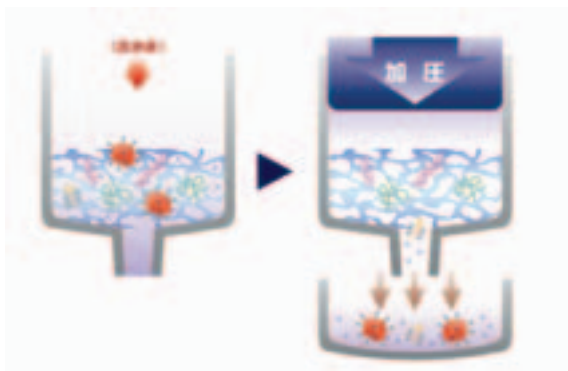
本方法は、メンブレンの表面特性、および核酸を含むライセート、洗浄液、回収液の極性を適切に制御することにより、核酸をメンブレン表面に吸着・脱着させる工程からなる (Fig. 6)。

①エタノールのような有機溶媒を添加することによりライセートの極性を低下させると、メンブレンに核酸が吸着する (Fig. 6a)。②溶離前に極性の低い液でメンブレンを洗浄することにより、目的の核酸は吸着させた状態でメンブレンに留まっている核酸以外の成分を除去する (Fig. 6b)。③最後に、極性の高い液により核酸を溶離する (Fig. 6c)。

### a. Lysate filtration and nucleic acid adsorption process



### b. Wash process



### c. Elution process

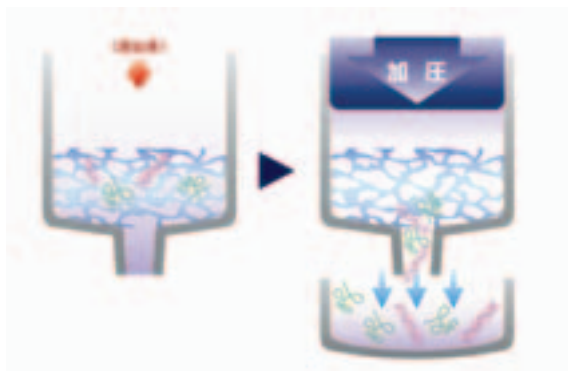


Fig. 6 Schematics of the nucleic acid extraction process using a porous membrane.

## 3. 各種サンプルからの核酸抽出結果

### 3.1 全血からのゲノムDNA抽出

#### 試料の前処理工程

全血とタンパク質分解酵素 (EDB), および溶解液 (LDB) を混合することで、全血中のタンパク質の分解、脂質の分散、核膜の破壊を行ないゲノムDNAを放出させる。エタノールを添加し、ライセートの極性を下げてゲノムDNAをメンブレンに吸着させる (Fig. 7)。

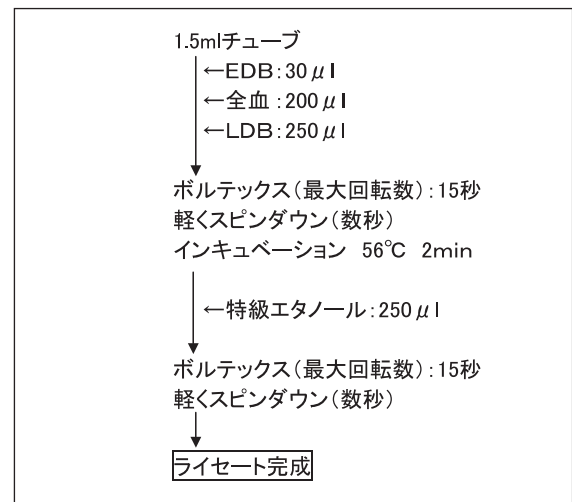


Fig. 7 Preparation workflow of genomic DNA from human whole blood.

#### 抽出工程

ライセートをメンブレンに通過させた後、エタノールを含んだ洗浄液で洗浄し、ゲノムDNAがメンブレンに吸着した状態で不要物のみを洗い流す。回収液によってメンブレンからゲノムDNAを溶出する。これらの工程は QuickGene-800 専用自動機によって行なわれる。抽出工程は、8 試料当たり 6 分とこれまでにない短時間で完了する。

#### 抽出結果

QuickGene 専用キット (QuickGene DNA Whole Blood kit S) を用いた抽出結果と、A 社スピнкаラムキット (ガラス繊維) および A 社自動核酸抽出システム (磁気ビーズ法) を用いた結果を Table 1 に示す。

Table 1 Yield and Purity of Extracted Genomic DNA from Whole Blood Cell.

	DNA収量 ( $\mu\text{g}/\text{白血球数}$ $1 \times 10^5$ 個)	260nm/280 nm OD比	260nm/230 nm OD比	400nm OD 値
QuickGene-800	0.46	1.97	1.79	0.01
A社スピнкаラム	0.43	1.91	1.68	0.02
A社自動抽出機	0.56	1.93	0.92	0.03

QuickGene-800 は、ゲノムDNAの回収量がA社スピнкаラムキットと同等であった。タンパク質の混入を示す

「260/280比」も、いずれのキットとも差は無いが、カオトロピック塩の混入を示す「260/230比」は、A社スピナラムキット、A社自動抽出機よりも良好で高純度なゲノムDNAが得られた。A社自動抽出機は回収量が良好だが、カオトロピック塩の混入が顕著に多いため、実際のゲノムDNA回収量を反映していないと考えられた。また、QuickGene-800は、ヘモグロビンの混入を示す400nmの吸収もほとんどなく、純度が高かった。

採血時の抗凝固剤について、EDTA-2NaおよびヘパリンNaを使用した時のUV吸収スペクトルをFig. 8に示す。抗凝固剤の種類によらずに高純度のゲノムDNAを回収できていることがわかる。

Fig. 9に抽出した全血ゲノムDNAのパルス電気泳動結果を示す。

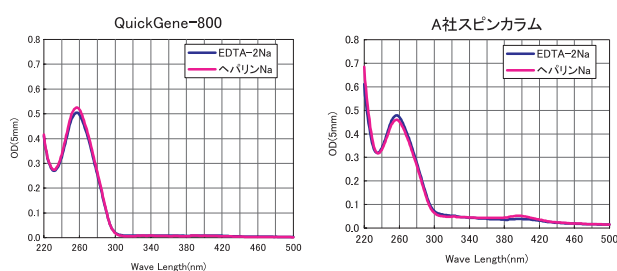


Fig. 8 UV spectrum of the extracted genomic DNA from human whole blood.

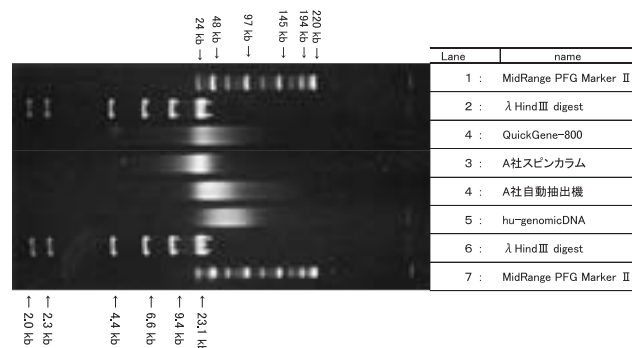


Fig. 9 Agarose gel electrophoresis analysis of the extracted genomic DNA from human whole blood.

A社スピナラムキットでは約7kbから約60kbまでのDNAが回収されているが、QuickGene-800では約10kbから約140kbまでのDNAを回収できている。QuickGene-800は、より長鎖のDNAが得られていることがわかった。

### PCR 結果

QuickGene-800システムおよびA社スピナラムキットを用いて、全血から抽出したゲノムDNAを用いてPCRを行なった。抽出したゲノムDNAの原液、および0.1ngに希釈したサンプルを使用し、G3PDH Primerを使用して行なった。PCR産物を用いてアガロース電気泳

動を行なった結果をFig. 10に示す。回収ゲノムDNA原液、および0.1ngのゲノムDNAから行なったPCRで、いずれのキットでも同程度のPCR産物の電気泳動バンドを検出した。

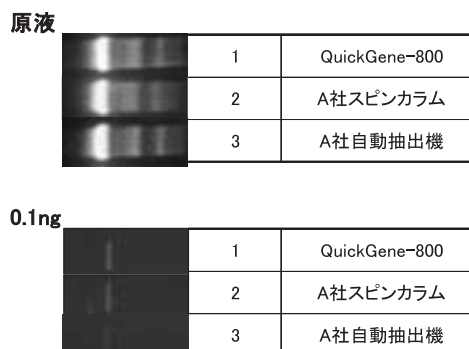


Fig. 10 Agarose gel electrophoresis analysis of the PCR product.

## 3.2 培養細胞からのトータルRNA抽出

### 試料の前処理工程

ペレット化した細胞の場合、細胞溶解を効率良く、かつ均一に行なうために、細胞をPBSで分散させる。次に、カオトロピック塩（塩酸グアニジン）、界面活性剤を主成分とする溶解液（LRC）を加え、細胞膜を破壊することで細胞内のトータルRNAを溶解液中に放出させる。溶解液中のカオトロピック塩は、RNA分解酵素RNaseの活性を抑える作用も持つことから、目的のトータルRNAを分解することなく抽出する役割も担っている。この溶液に、エタノールを加えることでライセートを調製する。ここで、エタノールのような極性溶媒は、核酸がメンブレンに吸着しやすいような環境に変える役目を担っている（Fig. 11）。

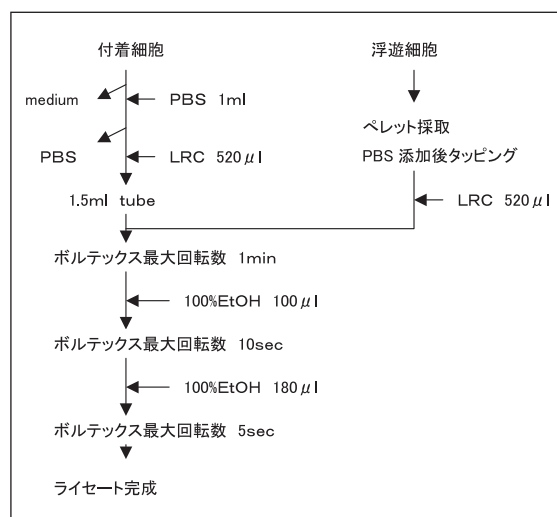


Fig. 11 Preparation workflow for total RNA from cultured cells.

## 抽出工程

核酸をメンブレンに吸着させるために、調製したライセートは加圧によりメンブレン中を通過させる。この操作により、ゲノムDNAなどの目的とするトータルRNA以外の不要物もメンブレンに吸着するが、エタノールを主成分とする洗浄液を通過させることでこれらを選択的に除去する。次に、メンブレンからトータルRNAを回収するために回収液を通過させる。なお、回収液は、トータルRNAの保存性を向上させるために弱酸性緩衝液から構成されている。これらの一連の工程は、QuickGene-800専用自動機によって自動的に行なわれ、8試料当たり13分と、これまでの処方と比較して大幅に短時間で処理は完了する。

## 抽出結果

QuickGene-800と専用キット（QuickGene RNA cultured cell kit S）を用いて、培養動物細胞からトータルRNAの抽出を行なった。Table 2にトータルRNAの収量を示した。また、Fig. 12に抽出したトータルRNAの電気泳動を示した。これらの結果から、トータルRNAを分解することなく、収率よく回収できていることがわかる。

Table 2 Yield of Total RNA from Cultured Cells.

		QuickGene	A社スピナラム
浮遊細胞	HL60 1×10 <sup>6</sup> 個	12.8	10
	3×10 <sup>6</sup> 個	34.2	32.8
接着細胞*	HeLa	23.4	18.7
	HEK 293	21.9	16.1

\*接着細胞の収量は1×10<sup>6</sup>個当たりの収量（μg）

1 2 M



HL60 1×10<sup>6</sup>個からの抽出物  
 レーン1; QuickGene による抽出物  
 レーン2; A社スピナラム  
 レーンM; 分子量マーカー

Fig. 12 Agarose gel electrophoresis analysis of the isolated total RNA.

Table 3, Table 4にタンパク質の混入を示す「A260nm/A280nm」、カオトロピック塩の混入を示す「A260nm/A230nm」をそれぞれ示した。これらの結果は、QuickGene-800および専用キットを用いることで、タンパク質や酵素反応を阻害するカオトロピック塩の混入の少ない高純度なトータルRNAを抽出できることを示している。

## RT-PCR 結果

Fig. 13に、HL60 3×10<sup>6</sup>個より QuickGene-800を用いて抽出したトータルRNA 500pgをテンプレートとし、β-アクチンに対するプライマーを用いて RT-PCRを行なった結果を示す。

QuickGene-800で抽出したトータルRNAを用いた、RT-PCR結果の電気泳動写真から PCR産物の生成が確認された。

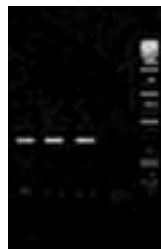
Table 3 Purity of Total RNA A260nm/A280nm.

細胞種	抽出法	A260nm/A280nm
HL60 (1×10 <sup>6</sup> 個)	QuickGene-800	2.016
	A社スピナラム	1.993
HL60 (3×10 <sup>6</sup> 個)	QuickGene-800	2.016
	A社スピナラム	1.985
HeLa (1×10 <sup>6</sup> 個)	QuickGene-800	1.999
	A社スピナラム	1.975
HEK293 (1×10 <sup>6</sup> 個)	QuickGene-800	2.028
	A社スピナラム	1.980

Table 4 Purity of Total RNA A260nm/A230nm.

細胞種	抽出法	A260nm/A230nm
HL60 (1×10 <sup>6</sup> 個)	QuickGene-800	2.042
	A社スピナラム	2.048
HL60 (3×10 <sup>6</sup> 個)	QuickGene-800	2.020
	A社スピナラム	2.195
HeLa (1×10 <sup>6</sup> 個)	QuickGene-800	2.086
	A社スピナラム	1.966
HEK293 (1×10 <sup>6</sup> 個)	QuickGene-800	2.065
	A社スピナラム	1.842

1 2 P N M



レーン1; QuickGene による抽出物  
 レーン2; A社スピナラム  
 レーンP; ポジティブコントロール(ヒト トータル RNA)  
 レーンN; ネガティブコントロール(テンプレートなし)  
 レーンM; 分子量マーカー

Fig. 13 Agarose gel electrophoresis analysis of the RT-PCR products.

## 3.3 動物組織からのゲノム DNA 抽出

### 試料の前処理工程

動物組織からゲノムDNAを抽出するためには、固形の動物組織を溶液状に溶解する必要がある。機械的に粉砕してしまうと、ゲノムDNAが寸断されてしまい、長鎖のゲノムDNAを回収できなくなる。試料の前処理工程は、組織をマイルドな攪拌条件で溶液化するために、タンパク質分解酵素（ProteinaseK）、強力な陰イオン界面活性剤（SDS）、DNA分解酵素（DNase）活性をなくすキレート剤（EDTA）を組織溶解液（EDT, MDT）として用いる。EDT, MDTの存在下、55℃で攪拌しながら組織の溶解液を調製する。この工程で、組織をしっかりと溶解することが大切であるため、一晩処理を行なう。例えば、肝臓のような柔らかい組織では3時間程度で溶解可能であるが、マウステールや腎臓、肺などでは一晩あるいはそれ以上の処理が必要である。上記の処理を行なった組織は、次に溶解液（LDT）と混合し、カオトロピック塩（塩酸グアニジン）によるタンパク質の変性を行なう。次いで、エタノールを添加する

ことで、核酸がメンブレンに吸着しやすいライセートを作成する (Fig. 14)。

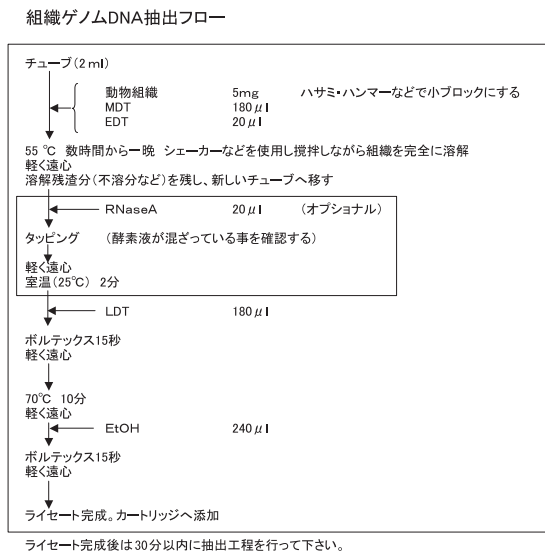


Fig. 14 Preparation workflow for genomic DNA from animal tissue.

### 抽出工程

ライセートをメンブレンに通過させる。メンブレンに吸着した不要物をエタノールを含んだ洗浄液で洗浄する。核酸溶液の保存に適した pH の緩衝液により、メンブレンからゲノム DNA が溶出される。これらの工程は、QuickGene-800 専用自動機によって自動的に行なわれる。抽出工程は、8 試料当たり 13 分と、これまででない短時間で処理が完了する。

### 抽出結果

QuickGene-800 と専用キット (QuickGene DNA tissue kit S) を用いて、5mg の動物組織からのゲノム DNA の抽出結果を示す。Fig. 15 に、マウス肺、腎、尾、肝から抽出した結果のアガロース電気泳動結果を示す。QuickGene-800 と専用キットを使用することで、動物組織から高収量、高純度でゲノム DNA を抽出することができた。

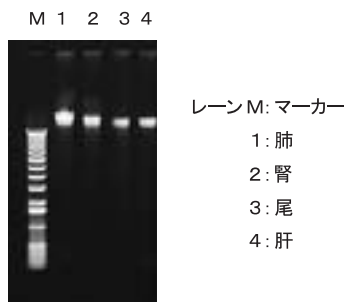


Fig. 15 Agarose gel electrophoresis analysis of the isolated genomic DNA.

QuickGene-800 と専用キット (QuickGene DNA tissue kit S) を用いて、マウス尾からのゲノム DNA 抽出結果を示す。Table 5 にゲノム DNA の収量を、Table 6、Table 7 にタンパク質の混入を示す「A260nm/A280nm」、カオトロピック塩の混入を示す「A260nm/A230nm」をそれぞれ示し

た。これらの結果は、QuickGene-800 および専用キットを用いることで、タンパク質や酵素反応を阻害するカオトロピック塩の混入の少ない高純度なゲノム DNA を抽出できることを示している。

Table 5 Yield of Genomic DNA from Animal Tissue.

収量	5mg 当たり
QuickGene-800	3.6 μg
A 社スピнкаラム	3.6 μg

Table 6 Purity of Genomic DNA A260nm/A280nm.

Total	検体 1	検体 2	検体 3	検体 4	検体 5	検体 6	検体 7	検体 8
QuickGene-800	1.95	1.94	1.95	1.93	1.95	1.97	1.96	1.96
A 社スピнкаラム	1.96	1.94	1.97	2.01	1.95	1.99	2.00	1.99

Table 7 Purity of Genomic DNA A260nm/A230nm.

Total	検体 1	検体 2	検体 3	検体 4	検体 5	検体 6	検体 7	検体 8
QuickGene-800	1.90	1.88	1.90	1.84	1.91	2.05	2.03	2.12
A 社スピнкаラム	2.21	2.31	1.94	1.77	1.96	1.71	1.57	2.03

### PCR 結果

5mg の動物組織から抽出したゲノム DNA で G3PDH をターゲットに PCR を行なった。Fig. 16 に、マウス肺、腎、尾、肝から抽出したゲノム DNA 30pg をテンプレートに用い、PCR を行なった結果のアガロース電気泳動結果を示す。この PCR の結果では、ゲノム DNA テンプレート量 30pg の PCR で、増幅産物の電気泳動バンドを検出した。

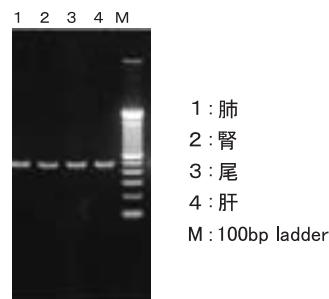


Fig. 16 Agarose gel electrophoresis analysis of the PCR product.

### 制限酵素切断結果

Fig. 17 に、マウス肺、腎、尾、肝から抽出したゲノ

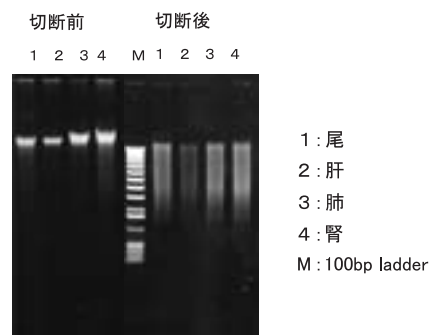


Fig. 17 Agarose gel electrophoresis analysis of the EcoRI restriction enzyme digestion fragments of the extracted genomic DNA.



ム DNA17  $\mu$  l に対し、EcoRI を用いて制限酵素処理を行なった結果のアガロース電気泳動結果を示す。この制限酵素処理の結果では、ゲノム DNA が切断されたことを示す、電気泳動のバンドを検出した。

### 3.4 動物組織からのトータル RNA 抽出

#### 前処理工程

組織 DNA キットと異なり、動物組織から RNA を抽出する場合は溶解液中でホモジナイズする必要がある。また、培養細胞と異なり、動物組織の場合は RNA 分解酵素 (RNase) 活性が高いため、塩酸グアニジンをベースとした溶解液ではその活性を完全に止めることはむずかしい。そこで、溶解液 (LRT) は変性効果の強いグアニジンチオシアン酸塩を使用する。メンブレンへの RNA 保持効率を上げるためには、界面活性剤の存在が不可欠であることから、可溶化液 (SRT) を用いる。エタノールを添加することで、ライセートの極性を制御し、肝臓などのトータル RNA を効率的に抽出することを可能にしている (Fig. 18)。

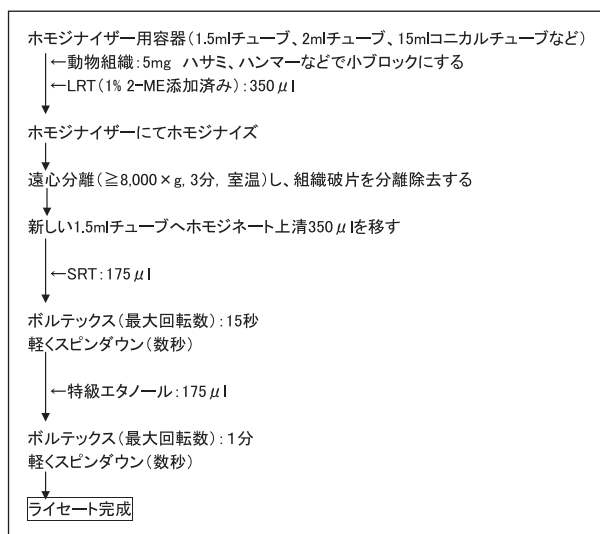


Fig. 18 Preparation workflow for total RNA from animal tissue.

#### 抽出工程

ライセートをメンブレンに通過させる。メンブレンに吸着した不要物を、エタノールを含んだ洗浄液で洗浄する。組織 RNA 抽出キットでは、ゲノム DNA の混入を極力減らすために、洗浄液中の塩化ナトリウム濃度およびエタノール濃度の制御を行ない、トータル RNA を膜に保持したまま、ゲノム DNA を効率的に洗浄除去できる洗浄液 (WRT) を用いる。洗浄後、RNA 溶液の保存に適した pH の緩衝液により、メンブレンからトータル RNA が溶出される。これらの工程は、QuickGene-800 専用自動機によって自動的に行なわれる。抽出工程は、8 試料当たり 13 分と、これまででない短時間で処理が完了する。

#### 抽出結果

QuickGene-800 と専用キット (QuickGene RNA tissue kit S) を用いた、5mg マウス肝臓からのトータル RNA の抽出結果と、A 社スピнкаラムキット (ガラス繊維)、A 社自動核酸抽出システム (磁気ビーズ法)、および B 社キット (フェノールクロロホルム法) を用いた場合の結果の比較を以下に示す。

Fig. 19 に、抽出したトータル RNA の電気泳動結果を示す。18S rRNA, 28S rRNA のバンドパターンから、いずれのキットにおいても RNA は分解なく回収できていることが確認できた。レーン 4 において、ゲノム DNA のバンドがほとんど見えていないことから、QuickGene-800 と専用キットを用いた場合は、DNA 分解酵素 (DNase) 処理をしなくてもゲノム DNA の混入を抑えられることがわかった。一方、B 社キット (サンプル No.6) では若干のゲノム DNA バンドが観察された。

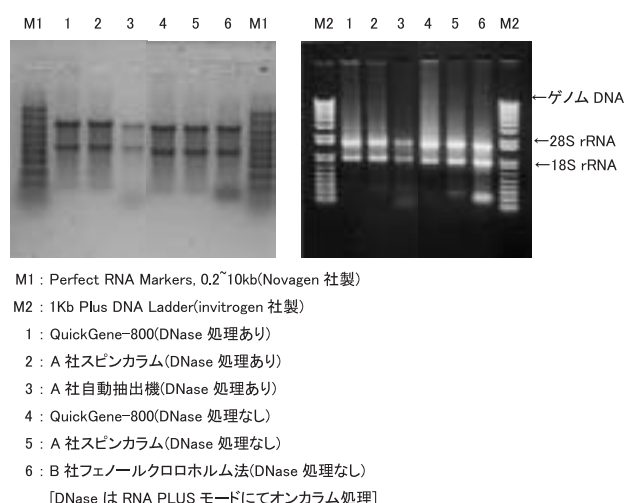


Fig. 19 Agarose gel electrophoresis analysis of the isolated total RNA.

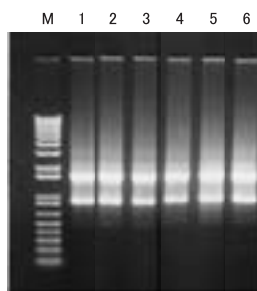
Table 8 に、トータル RNA の回収量および純度の結果を示す。回収量は A 社スピнкаラム同等であり、A 社自動抽出機の 2 倍量のトータル RNA を回収できている。タンパク質の混入を示す「A260nm/A280nm」はいずれのキットとも差がないが、カオトロピック塩の混入を示す「A260nm/A230nm」に関しては、A 社スピнкаラムよりも高純度であることがわかる。

Table 8 Yield and Purity of Total RNA.

	total RNA 回収量 [DNase 処理あり]	A260nm/ A280nm	A260nm/ A230nm
QuickGene-800	21.3	2.07	2.13
A 社スピнкаラム	22.2	2.03	1.30
A 社自動抽出機	10.1	1.99	1.88

## DNA 分解酵素 (DNase) 処理

Fig. 20 に、推奨 DNase を用いてオンカラムで DNase 処理をした場合の電気泳動結果を示す (5mg マウス肝臓)。QuickGene-800 と専用キットを用いた場合は、DNase 処理をしなくてもゲノム DNA の混入を低く抑えることができるが、Real-time PCR など、実験の目的によっては混入したゲノム DNA を除去する必要がある。DNase を用いて「RNA PLUS」モードにてオンカラム処理することで、ゲノム DNA の除去が可能である。また、DNase 処理後、DNase は自動的に洗浄除去されるため、トータル RNA 溶液中に混入することはない。

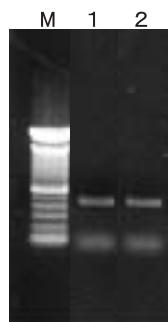


M: 1 Kb Plus DNA Ladder (Invitrogen 社製)  
 1: RQ1 RNase-Free DNase (Promega: Cat. No. M6101)  
 2: RNase-Free DNase Set (QIAGEN: Cat. No. 79254)  
 3: DNase I, Amplification Grade (Invitrogen: Cat. No. 18068-015)  
 4: DNase I, Amplification Grade (Sigma: Cat. No. AMP-D1)  
 5: Deoxyribonuclease (RT Grade) (ニッポンジーン: Cat. No. 313-03161)  
 6: DNase I, RNase-Free (Ambion: Cat. No. 2222)

Fig. 20 Agarose gel electrophoresis analysis of the isolated total RNA treated with DNase.

## RT-PCR 結果

Fig. 21 に、QuickGene-800 と専用キット (QuickGene RNA tissue kit S) と A 社スピナラムキット (ガラス繊維) を用いて、5mg マウス肝臓から抽出したトータル RNA を希釈し、G3PDH mRNA をターゲットに RT-PCR を行なった結果を示した。RT-PCR では、 $1\text{pg}/\mu\text{l}$  のトータル RNA から行なった RT-PCR で、いずれのキットでも同程度に増幅産物の電気泳動バンドを検出した。



M: Ladder  
 1: QuickGene-800  
 2: A社スピナラム

Fig. 21 Agarose gel electrophoresis analysis of the RT-PCR product.

## 3.5 プラスミド DNA の抽出

### 前処理工程、抽出工程

遺伝子研究の分野では、目的の DNA を大量に調製す

るためにプラスミドなどのベクターに目的の DNA を組み込み、大腸菌宿主へ取り込ませ増幅するシステムを用いている。大腸菌からプラスミド DNA を回収する方法として、一般的に、アルカリ SDS 法が用いられており、①菌の分散工程、②溶菌工程、③中和工程、④精製工程が含まれ、④の精製工程は塩化セシウム密度勾配超遠心法、アルコール沈殿法、イオン交換樹脂を用いたカラム分離法、シリカを用いた固相精製法などが用いられる。

QuickGene-800 と専用キット (QuickGene Plasmid kit S) を用いて行なうプラスミド DNA の抽出では、一般的なアルカリ SDS 法のライセートに界面活性剤と有機溶剤を添加することで、高分子多孔質メンブレンへのプラスミドの吸着を実現している (Fig. 22)。

### プラスミド DNA 抽出フロー

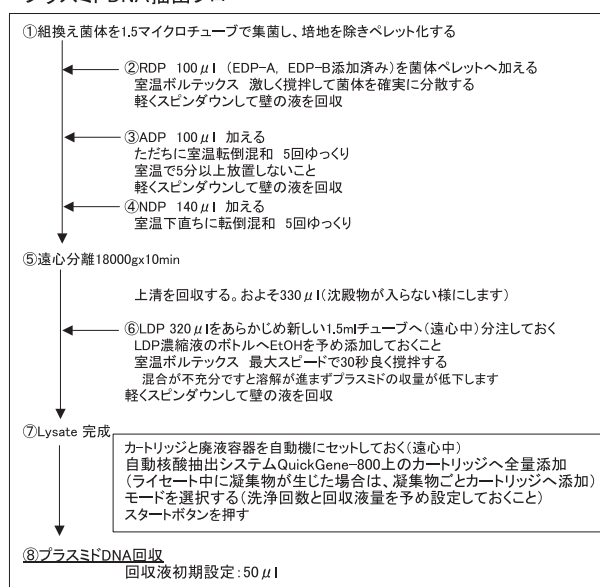
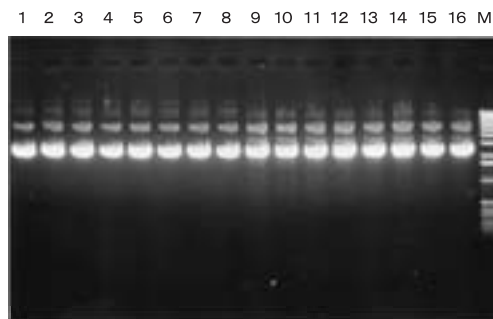


Fig. 22 Preparation workflow for plasmid DNA from transformed E. coli.

### 抽出結果

プラスミドをトランスフォームした大腸菌を、LB 培地で 16 時間培養した 1ml の菌液から、QuickGene-800 と専用キット (QuickGene Plasmid kit S) を用いてプラスミド DNA の抽出を行なった。アガロース電気泳動結果を Fig. 23 に、



レーン M: マーカー  
 1~8: QuickGene プラスミドキット  
 9~16: A 社スピナラム

Fig. 23 Agarose gel electrophoresis analysis of the isolated plasmid DNA.

収量および純度のデータを Table 9 に示す。結果は、QuickGene システムは、形質転換大腸菌から高収量、高純度でプラスミド DNA を抽出することができることを示している。

Table 9 Yield and Purity of the Extracted Plasmid DNA.

収量	QuickGene	A 社スピнкаラム
1ml 培養当たり (N=8 平均値) OD260 値から算出	15.8 $\mu$ g	14.9 $\mu$ g
タンパク質の混入: A260/280	1.93	1.91
グアニジウム塩の混入: A260/230	2.30	2.29

大腸菌: DH5  $\alpha$  プラスミド: pBlueScriptII インサート: GAPDH 約 1.2kbp

### PCR 結果

抽出したプラスミド DNA のインサート GAPDH をターゲットに PCR を行なった。Fig. 24 に、回収したプラスミド DNA 5ng/reaction をテンプレートに用いて行なった PCR 産物の電気泳動結果を示す。テンプレート量 30pg の PCR で、増幅産物の電気泳動バンドを検出した。

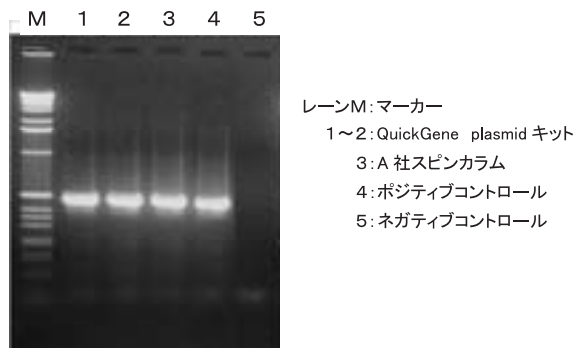


Fig. 24 Agarose gel electrophoresis analysis of the PCR product.

### 制限酵素切断

抽出したプラスミド DNA に対し、制限酵素処理を行なった。NotI, XhoI を用いてインサートを切り出した。切断は完了していることが確認できた。Fig. 25 に電気泳動結果を示す。

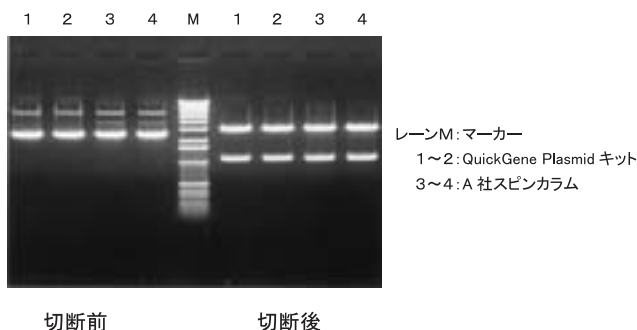


Fig. 25 Agarose gel electrophoresis analysis of the NotI and XhoI restriction enzyme digestion fragments.

### シーケンス反応

抽出したプラスミド DNA をダイターミネーター法で蛍光標識反応し、シーケンス解析した。500 塩基以上のシーケンス解析が可能であった (Table 10)。

Table 10 Dye-terminator Sequencing Analysis of the Extracted Plasmid DNA.

	可読長
QuickGene-800	794base
A 社スピнкаラム	784base

## 4. まとめ

QuickGene システムでは、

- ①メンブレンの表面特性の制御技術
- ②ライセートおよび処理液の極性の制御技術
- ③メンブレンを加圧処理する自動機

との組み合わせにより、高収量、高純度で各種サンプルから核酸の抽出を迅速・簡便に行なうことが可能となった。

上市後の市場ニーズとして、

- ①処理可能検体量の増加
- ②一度に処理可能なサンプル数の増加
- ③処理プロトコルの拡充

などが上げられており、今後これらユーザーニーズに答えていく予定である。

また、本システムの基幹材料であるメンブレンについて、

- ①化学的反応性を付与でき、任意の官能基による修飾が可能である。
- ②大規模なメンブレンからマイクロサイズのメンブレンまで、工業的に生産することが可能である。

という利点を活かし、ライフサイエンスに役立つ機能性材料として、さらなる発展を推し進めていく。

## 参考文献

- 1) 日本化学会第 85 回春季年会講演予稿集 I. 473, 講演 3H6-31 (2005).
- 2) European Patent 1382677.

(本報告中にある“QuickGene”は、富士写真フイルム(株)の商標です。)

# 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\*\*

## Function Enhancement of Double-coated Positive Thermal CTP Plate

Ikuo KAWAUCHI\* and Ippei NAKAMURA\*\*

### Abstract

In 2005, we have developed a standard plate “HP-F” and a long run plate “HP-L” adopting (1) heat diffusion reduction technology, (2) side etching suppression technology, (3) Surface oleophilicity enhancing technology, and (4) scratch resistance enhancement technology for double-coated positive thermal CTPs. These technologies are also effective for achieving consistent development performance as well as stable dot reproduction.

### 1. はじめに

ポジサーマルCTPの画像形成は、ノボラック樹脂に代表される水素結合性ポリマーを加熱して、水素結合力が弱めることで非加熱部分との溶解性の差をつけて、現像によりポジ画像を形成するものである (Fig. 1)。化学結合の変化を伴わないため、溶解性の差をつけることが重要である。多くのサプライヤーは、現像液に添加する界面活性剤により溶解ディスクリミネーションを高める方式 (外型; Fig. 2) を用いた。界面活性剤がノボラック樹脂の表面に溶解と競争的に吸着、非露光部の溶解性を低下させて、溶解ディスクリミネーションを高めている。現像液にアルカリ剤のほかに、界面活性剤を含有し、両者の濃度バランスが崩れると、現像性が変化するため、処理安定性が不十分である。当社は、感光層重層化技術により、溶解ディスクリミネーションを高めた「HP-S」を上市している。

この感材は、処理安定性が高いほか、耐薬品性・刷り易さにも優れ、市場では好評であったが、①近年、浸透しつつあるFMスクリーン・高精細スクリーン適性、②画像部のインキ受容性が不十分であった。また、一部で求められていたロングラン印刷に対応するためには、設計上、③画像部の耐傷性が不十分であった。重層構成を活かしてそれらに対応する高機能化技術を開発し、「HP-S」の後継品種である「HP-F」(Photo 1)、高耐刷版「HP-L」を開発した。本論文では、それらの技術について報告する。

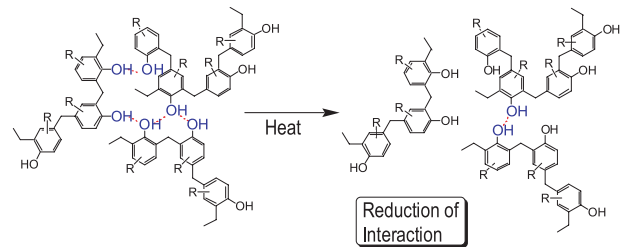


Fig. 1 Image formation mechanism of a typical positive thermal CTP.

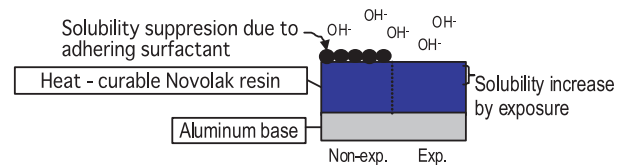


Fig. 2 Discrimination enhancement by surfactant in developer.



Photo 1 Thermal CTP plate “HP-F”.

本誌投稿論文 (受理 2005 年 12 月 16 日)

\* 富士写真フイルム (株) R&D 統括本部  
材料研究本部印刷材料研究所  
〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4000

\* Printing Materials Research Laboratories  
Materials Research Division  
Research & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Kawajiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan

\*\* 富士写真フイルム (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  
Kawajiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan



## 2. 重層型サーマルCTPプレートの構成と課題

### 2.1. 重層型サーマルCTPプレートの構成

「HP-S」の構成はFig. 3に示す通り、粗面化支持体上に高密度性現像促進層（L1層）が設けられ、その上にアルカリ水溶液易溶性のアクリル樹脂層（L2層）、さらに画像形成機能を有するノボラック樹脂層（L3層）を有する重層構成である。L2層のアクリル樹脂は、特定の溶剤に可溶であるが汎用溶剤に不溶性であるため、層間混合しない重層構造が形成可能である。また、L2層のアクリル樹脂が汎用溶剤に不溶性であることから、各種印刷周辺薬品に対する耐性が高い。

各層のアルカリ性現像液に対する溶解速度は、L2層が露光部・非露光部ともに100nm/sec.、L3層は非露光部が10 nm/sec.、露光部が60 nm/sec.である。このため、非露光部は難溶性のL3層が溶解抑制し、露光部は熱の作用により相互作用が緩和されたL3層と高速溶解性であるL2層とが速やかに溶解する。感材自体が高い溶解ディスクリ性を有しているため、アルカリ主体の現像液で処理可能である。高濃度の現像補充液を少量加えて、電導度を管理することで一定品質が得られるため、廃液量も少なくなり、処理安定性が高い。

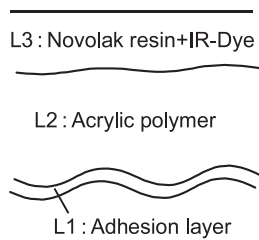


Fig. 3 Structure of HP-S.

### 2.2. 重層型サーマルCTPプレートの課題

ヒートモードでは、露光により生じた熱が非露光部に拡散するため、画像部の淵は現像液に溶解し易く、その溶解量はアルカリ濃度によって変化してしまう。また、「HP-S」のL2層は高速溶解性であるために、L2層はサイドエッチを生じる（Fig. 4）。コンベンショナルPS版で問題となる、光が支持体で乱反射することによる点細り（ポジの場合）と比較すると、程度は軽く、サーマルCTPは高解像度といわれているが、FMスクリーンや高精細スクリーンにおいては、小さな網点をより正確に再現することが求められた。従って、L3層の熱拡散抑制とL2層のサイドエッチ抑制の技術構築が必要となった。

また、小さな網点を確実に印刷で再現するためには、インキ受容性をより一層高める必要があり、表面の親油性向上が必要であった。

さらに、高耐刷版の設計においては、L2層の溶剤難溶性アクリル樹脂を厚膜化する必要があり、低下してしまう画像部の耐傷性の補填が必要になった。

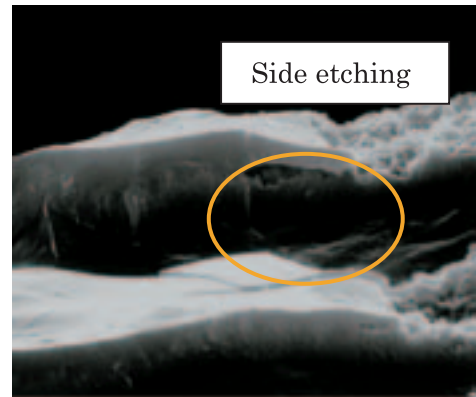


Fig. 4 Side etching in L2 layer.

## 3. 主要技術

### 3.1. 熱拡散抑制技術

ヒートモードは、露光部から非露光部へ熱拡散するために、非露光端部に潜像が形成され現像工程で溶解する。しかも、現像液のアルカリ濃度によりその程度が変化しながら溶解してしまう。そこで、フォトンモードを併用することで、画像形成に対するヒートモードの寄与を低減し、露光に忠実な画像再現を実現できると考えた。各種オニウム化合物の光分解を検討した結果、特定のスルホニウム塩が効率良く分解し、発生した酸による溶解促進効果も高められることを見出した。スルホニウム塩の分解機構は、IR染料を用いないとスルホニウム塩は分解しないこと、スルホニウム塩とIR色素を異なる層に添加してもスルホニウム塩は分解しないことから、IR染料からの電子移動によるものと推定している。

本技術による効果をFig. 5に示す。FMスクリーンでのアルカリ濃度による画像再現の変動が従来と比べて半減し、従来のAMスクリーンの変動とほぼ同レベルになった。すなわち、従来のAMスクリーン並みの刷版工程の管理でFMスクリーンを扱えることになる。

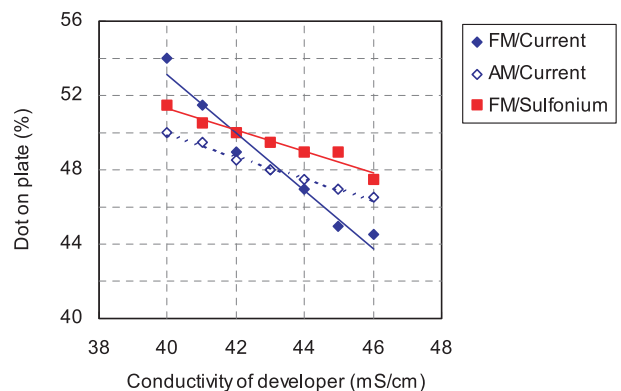


Fig. 5 Effect of developer concentration on dot reproduction.

L3層に添加したスルホニウム塩の分解率は約10%であるが、単層モデル感材における分解率は2%程度に過ぎず、溶解ディスクリの向上には寄与しない。従って、スルホニウム塩によるフォトンモード分解は、重層技術との組み合わせで有効になったものといえる。

### 3.2. サイドエッチ抑制技術

「HP-S」のL2層は、露光部と非露光部の溶解速度にほとんど差がない。露光時の到達温度シミュレーション (Fig. 6) に示す通り、アルミ基板近くは温度が上がりにくいことから、L2層の中で、化学的な変化を生じさせることは困難であると考えた。

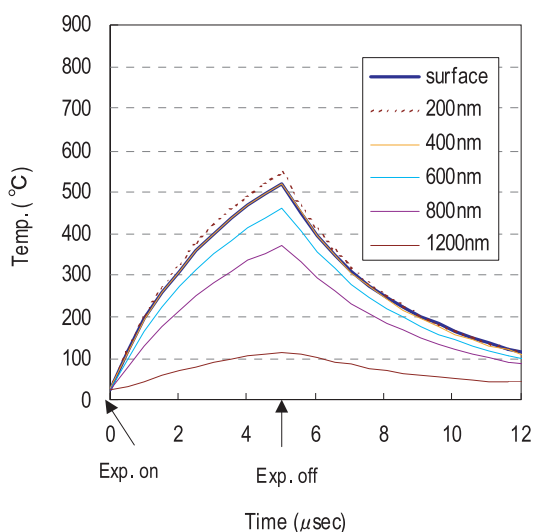


Fig. 6 Simulation of temperature elevation during exposure.

そこで、拡散性に着目して検討する中で、ノボラック樹脂のようにL2層の主バインダーであるアクリル系樹脂よりも溶解速度が遅く、アクリル系樹脂と相分離する樹脂をブレンドすることにより、横方向の溶解性を抑制できることを見出した (Fig. 7)。現像時に分散相となるノボラック樹脂の溶解が律速になるが、分散相が扁平状であるため、深さ方向の溶解時は速やかに拡散し、横方向の溶解時には溶解抵抗になるものと推定している。

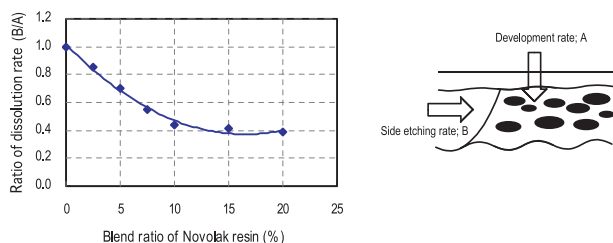


Fig. 7 Anisotropic dissolution.

Fig. 8には網点形状を示す。ノボラック非ブレンド系は、サイドエッチにより歪んだ形状であるが、ブレンド系はほぼ正確に再現しているといえる。

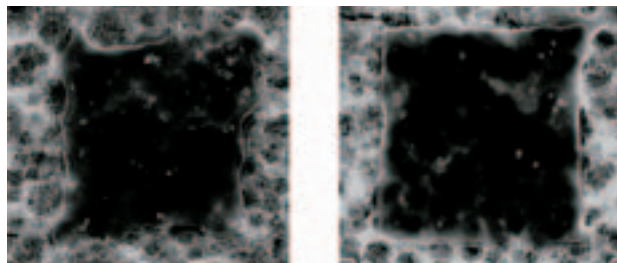


Fig. 8 Dot shape ; HP-S (Left), Novolak blend in L2 (Right).

### 3.3. 表面親油性向上技術

表面親油性の向上は、表面配向性基と親油性基を有するポリマーを基本骨格とし、より親油性の素材をより効率良く表面に偏在化させることが鍵と考えた。Fig. 9に示す通り、フルオロアルキル基が最も低表面張力であり、表面配向性基として選択した。一方、親油性基としては、側鎖に脂肪族基を含有するモノマーを検討し、トリシクロ環が特異的に高親油性となることがわかった (Table 1)。直鎖アルキル基と比較して親油性が高い理由は、分子体積が小さいため効率的に表面に配向しているためと考えられる。

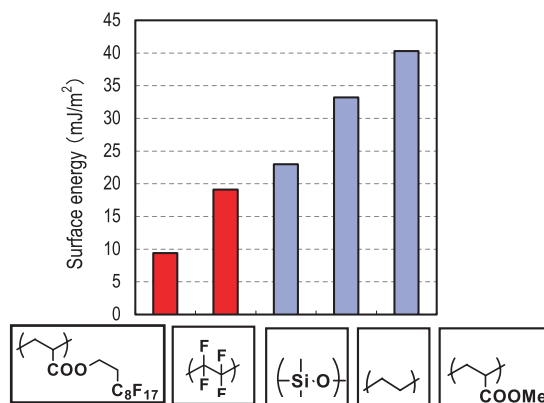


Fig. 9 Surface energy vs. monomer structure.

Table 1 Contact Angle vs. Monomer Structure.

Monomer Structure	Contact angle (°)	Molecular volume of side chain (Å <sup>3</sup> )
	87.6	—
	85.4	—
	87.2	—
	84.6	—
	86.3	213.4
	94.6	158.9
—	82.5	—

また、アルカリ性現像液溶解性を付与するため、酸基含有モノマーを共重合させたが、疎水的な構造に覆われたカルボキシ基を側鎖に有するモノマーを採用することで、親油性を低下させることなく、現像液溶解性を確保することができた。シクロヘキシル基が表面偏在化し、カルボン酸の露出を抑えているものと考えている (Fig. 10)。さらに、重合反応を均一化すべく滴下重合法を採用し、アルカリ性現像液溶解性を確保し、高親油性なポリマーの表面偏在化技術を確立した。「HP-S」では、種々の過酷印刷条件でインキ受容不良が見られていたが、この親油性ポリマーを表面に配向させることで、それらの条件におけるインキ受容性を大幅に向上させた。

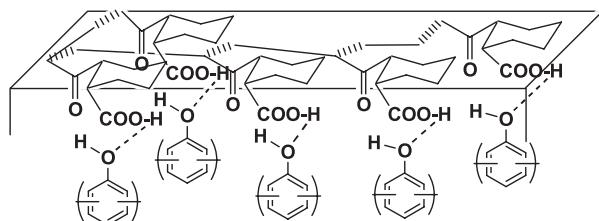


Fig. 10 Assumed structure of surface containing hindered carboxylic acid.

### 3.4. 耐傷性向上技術

感材表面には、現像前の取扱いにおいて各種部材との接触時に傷付きにくいことも要求される。感材と部材の接触によって画像部に傷が生じると、現像時に溶解抑制が不十分となり、アルカリ水溶液溶解性の高いL2層が溶解してしまう。高耐刷版である「HP-L」はL2層の膜厚を上げたため、L3層表面が平滑化し、部材との接触機会が増えるため、表面に凹凸を設けて傷の抑制を図った。

0.2g/m<sup>2</sup>ときわめて薄いL3層中に相分離構造による表面凹凸を形成させることで、耐傷性の向上を達成した。L3層の主バインダーであるノボラック樹脂と相溶性の低い長鎖アルキル基を側鎖に有するポリマー (Fig. 11) の共重合比、分子量を制御してブレンドすることで、相分離構造を形成した (Fig. 12)。

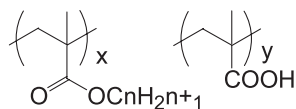
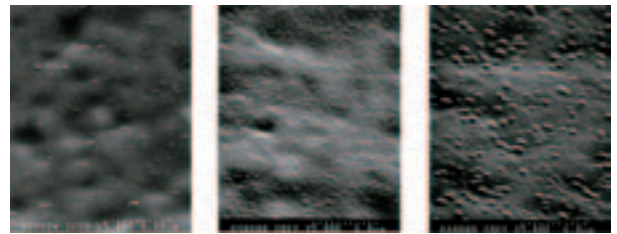


Fig. 11 Copolymer poorly compatible with Novolac resin.



(a) (b) (c)

Fig. 12 Surface structures obtained by polymer blend ;(a):Novolac resin alone, (b):x/y=27/73,10 % blend, (c):x/y=57/43,10% blend.

## 4. まとめ

これらの技術を基に開発した標準版「HP-F」、および高耐刷版「HP-L」は、性能面で従来の「HP-S」から大幅に飛躍したものとなり、刷版の安定性と高品質な印刷物が得られることで好評を得ている。

# 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\*, 碓井 一海\*\*

## Development of DRY FACSIMILE FILM「NEW DX II」

Ken-ichi KUWABARA\*, Yutaka OKA\*, and Kazumi USUI\*\*

### Abstract

Fuji Photo has introduced a new dry facsimile film "NEW DX II" into the market in last August. Analysis of the mechanism of line width fluctuation depending on the temperature and humidity during storage and development revealed that the ammonium content in the binder is a key factor. By expelling ammonium from the binder for the emulsion layer, namely by adopting an ammonium-free SBR latex polymer as the binder, we have succeeded in suppressing the line width (operational sensitivity) dependence on the temperature and humidity during development. In addition, fog reduction, storage stability improvement, and improvement of tone reproduction have been achieved.

### 1. 序

熱現像処理方法を用いて写真画像を形成する熱現像感光材料は、医療分野や新聞印刷の製版分野で利用されている。この方式に基づく熱現像感光材料は、還元可能な銀源（例えば、有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えば、ハロゲン化銀）、銀の色調を制御する色調剤および還元剤を有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有しており、常温で安定であるが、露光後、高温に加熱すると還元可能な銀源と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を形成する。この酸化還元反応は、露光で生成したハロゲン化銀潜像の触媒作用によって促進され、露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、非露光領域と対照をなし、熱処理のみで黒色画像が形成されるという利点をもっている。

従来のハロゲン化銀写真感光材料のような現象、定着、水洗、乾燥といったウェット処理工程を経ることがなく、処理廃液の出ない熱処理のみのモノシート画像記録方式であり、配管設備や薬品調液、廃液回収、自動現像機のラック洗浄などの付帯作業が不要となる。環境保全や省スペース、処理の迅速性の観点からみて大きなメリットがある画像形成方法であり、上記医療分野や新聞印刷の製版分野に受け入れられ、市場を形成するに至っている。

新聞ファクシミリの製版分野においては、良好な網

点画像および文字や線画像を得るために、画像部と非画像部が明瞭に区別された超硬調な画像を形成するシステムが求められるが、富士フィルムは、ドライ処理においても超硬調画像を形成する技術を開発し、平成11年にドライイメージングシステム「REXER」を発表し、市場導入した<sup>1),2)</sup>。

### 2. ドライファクシミリフィルムのその後の進歩

ドライイメージングシステム「REXER」は、赤外光に感光するドライファクシミリフィルムDXと加熱処理のための専用処理機（熱現像機）FDS-6100Xから成り立っており、NEC社製CTS版下プロッタと専用コンベアによってオンライン接続されている。

Fig. 1にNEC社製版下プロッタFT-296Rと処理機FDS-6100Xとをオンライン接続した例を示す。

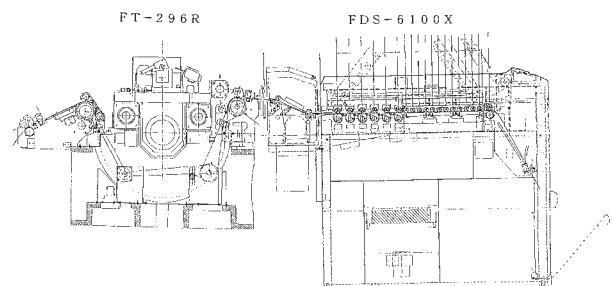


Fig. 1 On-line Connection of FT-296R and FDS-6100X.

本誌投稿論文（受理2005年11月28日）

\* 富士写真フィルム（株）R&D統括本部材料研究本部  
デジタル&フォトイメージング材料研究所  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\* Digital & Photo Imaging Materials Research Laboratories  
Materials Research Division  
Research & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\* 富士写真フィルム（株）R&D統括本部材料研究本部  
品質設計評価センター  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\* Quality Design and Evaluation Center  
Materials Research Division  
Research & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan



導入当初の処理速度は、A2サイズ出力専用のFT-286Rの場合、1枚目は174秒、連続出力の場合93秒（コンベア入り口からフィルム排出完了までの処理時間は85秒）であったが、新聞社からの高速化要請に対応し、プロッタ出力の高速化およびフィルムの改良（「NDX」）による処理時間の短縮化を図り、走査線密度にもよるが、最速で1枚目は129秒、連続出力の場合は60秒（コンベア入り口からフィルム排出完了までの処理時間は72秒）まで処理可能な迅速システムに改善し、市場での要望に応じてきた。大サイズ出力に対しては、FT-296RでA1サイズ出力の場合、連続出力84秒～91秒で対応できるシステムになっている。

平成17年現在、国内新聞各社で約200台が稼動するに至っている。

### 3. 現像環境温湿度依存性の問題とその対策

このような中で、平成14年頃から、新聞社でのシステムを設置した作業環境が安定に管理できていない場合、冬場低湿時期と夏場高温高湿時期で画像の線幅が変動し、文字のつぶれやベタ現象となるべき部分に白スジが発生するといったトラブルが指摘されてきた。具体的には、高温高湿条件で処理すると、高活性高感度となり、白線幅や網点がつまるようになること、一方低温低湿下では低活性低感度となり、最大濃度の低下や白線幅の広がり、レーザー露光によるスキッピングラインとラインの重なるべき部分が白スジとして見えるようになること等の問題である。同じ程度の線幅変動でも、走査線密度が、454lpiから681lpi、909lpiと高密度化するほど顕在化しやすい傾向にある。

線幅変動が起きた場合、プロッタの露光出力調整をすることで対応することは可能であるが、点検調整対応中はフィルムを出力できないといった問題があり、感光材料の改良が求められてきた。

現像環境条件により性能が変動する原因について解析を行なった結果、乳剤層に存在する水分量に依存して可逆的に性能変動する部分のほかに、高温高湿条件を履歴することにより、不可逆的に活性が高くなる挙動をしている部分があることが明らかになった。この不可逆的变化は、乳剤層のバインダーとして使用しているポリマーラテックスに添加しているアンモニアが膜外に揮散することによって生じていることを突きとめた。

乳剤層のバインダーにはスチレン-ブタジエン-アクリル酸からなるポリマーラテックスを使用しているが、中和剤としてNH<sub>4</sub>OHを使用し、ポリマーの重合時にもアンモニウム塩型の薬品を使用してきた。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンは塗布・乾燥後も膜内に残存し、ロール形態に製品加工される。露光-現像時に感光材料が引き出され

ると、環境温湿度と処理までの時間に依存してアンモニアが膜外に揮散し、性能変化（活性アップ）を引き起こす。

今回の改良では、中和剤や重合開始剤としてアンモニアを含まないものに変更して、アンモニアフリーのポリマーラテックスを開発導入した。塗布液のpH調整もアンモニアを含まないものを選択した。アンモニアを除くことに伴う性能の変化は、造核剤および現像促進剤の使用を見直すことで、最適な感度、階調となるように設計し直した。

### 4. 新規ポリマーラテックス導入による改良の効果

平成12年に迅速化対応の改良をした、従来タイプのNDXとNEW DHⅡを20℃、20% RH、25℃、50% RHおよび30℃、75% RHでそれぞれ16時間放置後、露光処理した時の特性曲線の挙動をFig. 2に示した。NEW DHⅡは温湿度の変化に対する感度変化が小さくなっており、特に、高温高湿条件である30℃、75% RHでの感度の上昇が抑制されていることがわかる。

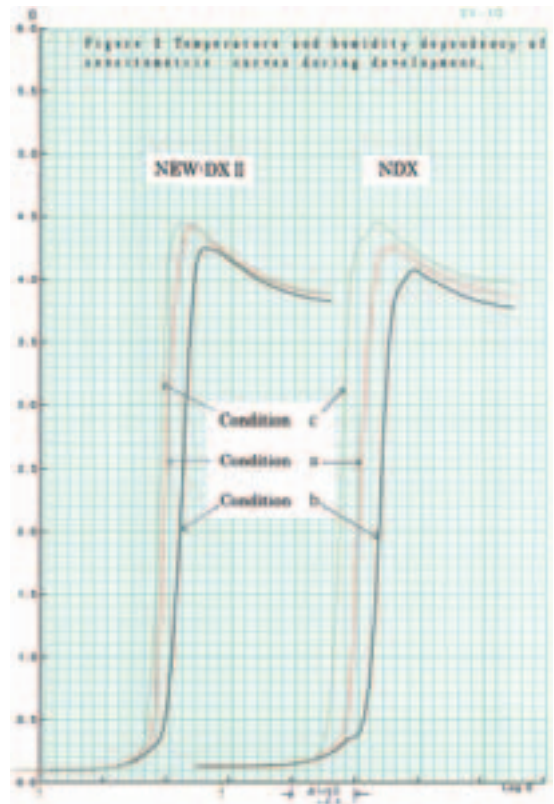


Fig. 2 Dependence of sensitometric curve on storage condition (16 hr storage at conditions (a), (b) and (c)).  
Condition a : 25°C, 50% RH  
Condition b : 20°C, 20% RH  
Condition c : 30°C, 75% RH

Fig. 3は、同様の条件下でプロッタを用いて実機画像露光を行ない、画像の線幅を評価したデータである。出力値を変えて白線幅（ネガ出力での文字線幅に相当）を測定したものをプロットした。25℃、50% RH環境下で連続出力した時（条件A）を基準として、20℃、20% RH（条件B）、および30℃、75% RH（条件C）でそれぞれ16時間放置後、出力したときの線幅変動を示してある。特に、A条件からC条件になった時の線幅変化が従来タイプに比べて半分以下に改善され、B～C条件での変化も約2/3に改良することができた。

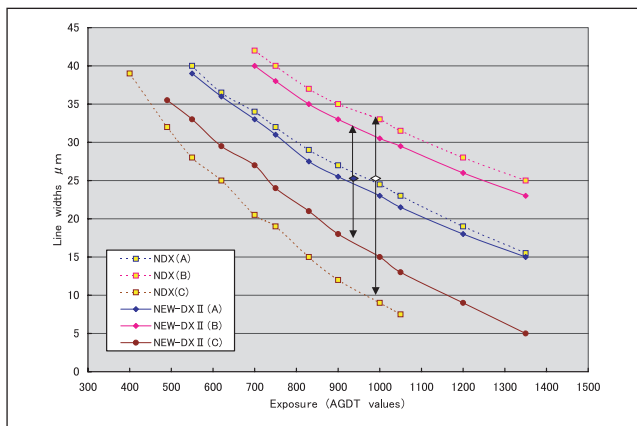


Fig. 3 Line widths obtained under three exposure / storage conditions.  
 Condition A : continuous exposure under 25°C, 50% RH environment.  
 Condition B : exposure after 16 hr storage under 20°C, 20% RH environment.  
 Condition C : exposure after 16 hr storage under 30°C, 75% RH environment.

Fig. 4は、新聞社で行なった実機（FT-296R 681pi出力）による15日間の線幅変動の結果をまとめたものである。NDXの線幅の日間変動幅が $5.5\mu\text{m}$ あるのに対して、NEW DX IIは $3\mu\text{m}$ となっており、環境の変化に対して安定になっていることがわかる。

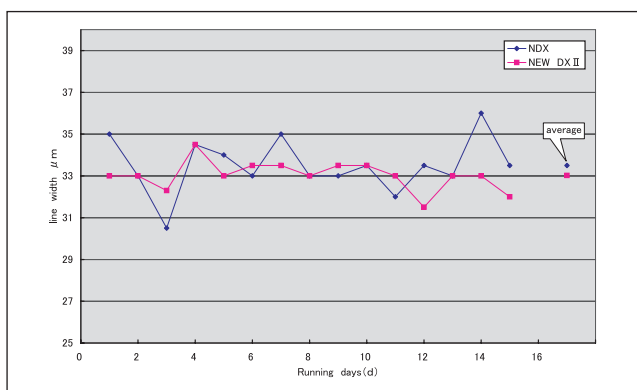


Fig. 4 Line width variation over 2 weeks running (FT-296R 681pi).

## 5. その他の性能向上

今回のポリマーラテックスの導入に伴い、添加素材の見直しを行ない、下記性能向上を併せて達成した。

- 1) かぶり (Dmin) を低減し、保存安定性を向上させた。
- 2) 高精細出力に対応できるよう、網点画像の小点の付き、大点側の抜けを良くし、調子再現性を向上させた。

## 6. まとめ

新聞製版用途に使用する、ドライファクシミリフィルム「NEW DX II」を開発した。平成12年に迅速化対応の改良をした「NDX」に対して、乳剤層のバインダーであるSBRラテックスをアンモニアフリータイプに変更することにより、アンモニア揮散に伴う現像環境温湿度変化による感度変動（画像線幅の変動）が小さくなり、写真性能の安定性を図ることができた。NEW DX IIは平成17年8月から市場導入されている。

## 参考文献

- 1) 伊藤忠, 栗栖頭, 山田耕三郎. 富士フィルム研究報告. No.45, 46-53 (2000).
- 2) 伊藤忠, 山田耕三郎, 直井隆. 日本写真学会誌. 63 (6), 302-309 (2000).

(本報告中にある“REXER”は富士写真フィルム(株)の商標です。)

# 高性能、高堅牢DVDディスク用「オキシライフ色素」の開発

御子柴 尚\*, 稲垣 由夫\*, 森脇 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\*\*\*\*\*

## Development of High Performance and High Light-fast “Oxolife Dyes” for DVD Disk

Hisashi MIKOSHIBA\*, Yoshio INAGAKI\*, Shinichi MORISHIMA\*, Naoki SAITOU\*\*\*,  
Kouji WARIISHI\*\*\*\*, Masaharu AKIBA\*, Masuji MOTOKI\*, Seiji ICHIJIMA\*\*,  
Michihiro SHIBATA\*\*\*\*\*, Hirokazu HASHIMOTO\*\*\*\*\*, and Hiroshi KUBO\*\*\*\*\*

### Abstract

We have developed oxonol dyes capable of 1× to 16× speed recording for DVD-R discs for the first time in the world, and named these dyes ‘Oxolife Dyes’. Not only they have good optical as well as thermal properties, but also exhibit high light-fastness with an environmental advantage of containing no heavy metal ion.

Oxonol dyes were compared with respect to their thermal decomposition profiles, which reflect the thermodynamic behavior as the key characteristic for the desirable recording aptitude. We finally arrived at Meldrum’s acid-based oxonol dyes conducting decarboxylation reaction with a definite thermal decomposition threshold. Further, based on our proprietary knowledge on dye fading mechanism, we have established the design principle for high light-fast ‘Oxolife Dye’ molecules in which the counter cation is bipyridinium. The electron-accepting bipyridinium is assumed to efficiently quench the singlet-excited state of the oxonol dye.

### 1. はじめに

記録用DVDドライブが家庭に行き渡り、記録用DVDディスクの需要が急増している。記録速度は16倍速まで高速化され、利便性も向上している。しかし、1倍速から最高速の16倍速まで安定した記録再生特性を実現

した記録メディアは技術的に困難であり、特に、ディスクの性能を左右する記録用色素の開発が重要であった。富士写真フイルムは、写真分野で培った色素の分子設計と有機合成技術により、この目的に適合した新規色素を開発し、世界で最初に1-16倍速記録が可能なる一回記録DVDメディアの開発に成功した<sup>1)</sup>。本色素は、

本誌投稿論文（受理2005年12月16日）

\*富士写真フイルム（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  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\*富士写真フイルム（株）R&D統括本部  
先進コア技術研究所  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\* Advanced Core Technology Laboratories  
Research & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\*\*富士写真フイルム（株）R&D統括本部  
有機合成化学研究所  
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200

\*\*\* Synthetic Organic Chemistry Laboratories  
Research & Development, Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

\*\*\*\*富士写真フイルム（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  
Fuji Photo Film Co., Ltd.

Kawajiri, Yoshida-cho, Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan

\*\*\*\*\*富士写真フイルム（株）記録メディア事業部  
記録メディア研究所  
〒250-0001 神奈川県小田原市扇町2-12-1

\*\*\*\*\* Research & Development Laboratories, Recording Media  
Products Division, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Ohgi-cho, Odawara, Kanagawa 250-0001, Japan



オキソノール系色素に分類され、湿度や光に対する堅牢性に優れること（ロングライフ）から“オキシライフ色素”と名付けた（Fig. 1）。また、本色素は堅牢な色素にしては珍しく重金属イオンを含有せず、環境影響の低減の観点でも有効である。

本報告では、新規オキシライフ色素開発の科学技術的背景について解説する<sup>2)</sup>。



Fig. 1 Oxolife dye.

## 2. 1-16倍速用色素に求められる機能とそれを実現するための技術課題

### 2.1 追記型DVDディスク構造と記録原理

ディスク構成：

溝付きのポリカーボネート基板上に、スピンコート法で形成された色素アモルファス膜からなる記録層があり、その上にスパッター法で形成された銀合金の反射層と保護層が形成されている（Fig. 2）。

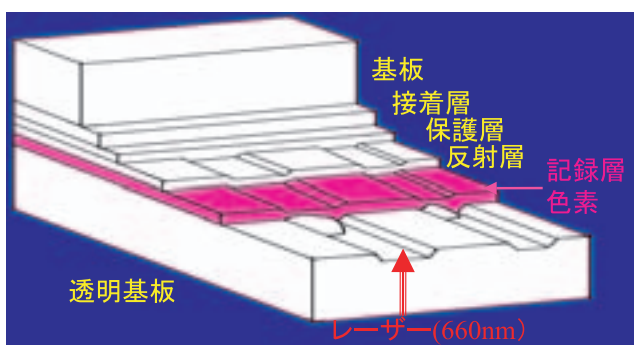


Fig. 2 Structure of a DVD disc.

記録：

いわゆる、ヒートモード光記録である。光ピックアップからレーザー光線（波長660nm）を色素層に焦点を絞って照射し、レーザー光線の光エネルギーを色素が熱エネルギーに変換し、発生した熱で色素自身が熱分解して記録層が変形する（記録ピットが形成される）。

再生：

再生は、記録と同じレーザーを出力を下げた照射し、反射率の違いで記録信号を読み取る。溝部分と周辺

部分はピックアップまでの距離が異なるので、反射光に位相差が生じ干渉が起きている。レーザー照射前後での色素層の屈折率の変化により光路長が変化し、干渉の具合が変化する（屈折率変調）。その結果、ピットの有無が反射率の変化として光ピックアップに検出される（Fig. 3）。

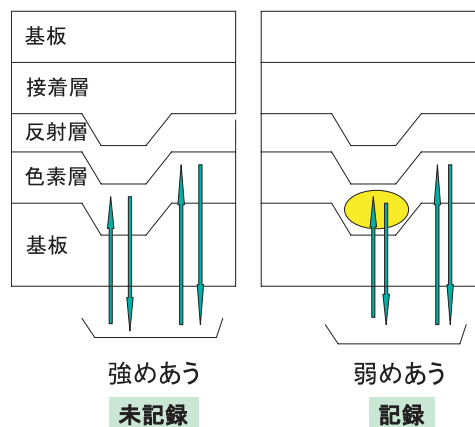


Fig. 3 Recording mechanism of DVD.

### 2.2 1-16倍速用色素に求められる機能

上述の記録原理から、DVDディスク用色素に要求される物性として、①記録前の高反射率と、記録による大きな反射率変化を実現するため、記録波長での高い屈折率（ $n$ ）、②光熱変換には充分だが、反射光をさえぎらない程度に低い光吸収率を実現するため、記録波長での適度な消衰係数（ $k$ ）、③明確な記録ピットを形成し、隣接記録部からの熱干渉を防ぐため、熱分解の閾温度が明確なことが要求される<sup>3)</sup>。また、ディスクの保存性、耐久性の観点から、④湿度、温度に対する高い堅牢性、⑤光に対する高い堅牢性が要求される。さらに、ディスク製造工程上の要求性能は、⑥十分な溶解性、⑦塗布適性が挙げられる。特に、16倍速のような高速記録では、高パワーのレーザーを照射するので記録部が高温になり、周辺部への熱干渉が起りやすくなる。その結果、記録部の形状が乱れ、信号の時間的揺らぎが大きくなる。これを防止するには、上述の③の観点に加えて、色素が分解するときの発熱量を小さくすることが課題であると考えられる。

## 3. 「オキシライフ色素」の開発

### 3.1 オキソノール色素の選定

吸収帯が比較的シャープで吸収係数の大きな色素である、シアニン色素、フタロシアニン色素、および重金属アゾキレート色素が、上述の要求物性である高屈折率と適度な消衰係数を実現しやすかったためCD-RやDVD-R用色素として用いられてきた。オキソノール色素も、同様の分光特性を有しており有望ではあった



(Fig. 4, Fig. 5)。しかし、一般に光に弱いため注目されていなかった。しかし、当社は、以下に述べるように、オキソノール色素は重金属を用いなくても耐光性の向上が可能であり、しかも、組み込む複素環の構造次第で分解熱を抑制できるので高速記録には有利であると考え、DVD-R用色素としてオキソノール色素を選択した。

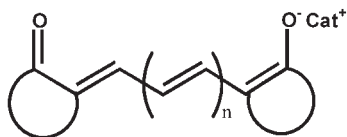


Fig. 4 General formula of oxonol dyes.

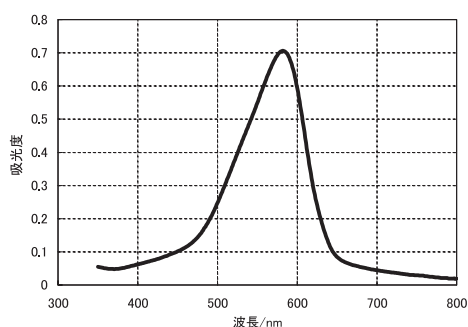


Fig. 5 Absorption spectrum of Oxolife dye (in amorphous state) on a glass plate.

### 3.2 高速適性の付与：分解熱の抑制

熱分解が起こりやすく（自由エネルギー変化が負）、しかも、発熱を少なくする（エンタルピー変化小）ためにはエントロピー変化が大きくなければならない。従って、分解物として分解温度で気体の分子が生じる構造を有する色素が望ましい。Pineらのextrusivityを見ると、気体が生じる分解反応でも窒素が生じる反応は非常に発熱的であり、現在の目的には不適當だが、脱炭酸反応は微発熱的で都合がよいことがわかる<sup>4)</sup>。そこで、DVD用に適した分光特性と、分解してCO<sub>2</sub>を生じる構造を兼ね備えたオキソノール色素を探索した結果、メルドラム酸誘導体を末端基とするオキソノール色素に到達した<sup>5)</sup>。色素の熱分解温度の閾値が明確で、しかも、分解熱がアゾ基レート色素の1/8程度に抑制された (Fig. 6)。

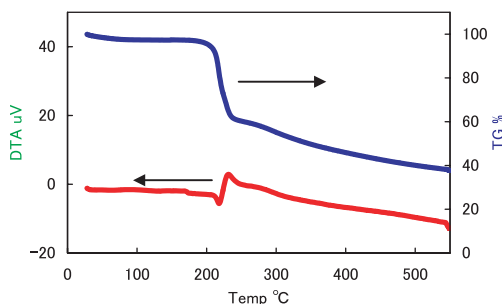


Fig. 6 Thermal decomposition profile (TG/DTA) of Oxolife dye.

### 3.3 耐光性の付与

単純な構造のオキソノール色素は光堅牢性が不十分

であった。これを、DVDディスク用色素に要求されるレベルにまで引き上げるには、褪色防止技術の開発が必須であった。

当社は、CD-R用色素開発時に、オキソノール色素と同じポリメチン色素系に属するシアニン色素の光褪色防止に、電子受容性であるTCNQ誘導体の添加が有効であることを見出し実用化した<sup>6)</sup>。この知見に基づいて、オキソノール色素の褪色防止に有効な電子受容性化合物のスクリーニングを行なった。その結果、特定の酸化電位を持つビピリジニウム塩が有効であることが判明した。さらに、ビピリジニウム塩を添加剤として用いるのではなく、オキソノール陰イオンの対陽イオンとして造塩することにより、新規な耐光性に優れたオキソノール色素塩である「オキソライフ色素」の設計原理を確立した<sup>7)</sup>。

オキソノール色素の推定光分解機構と、ビピリジニウム塩の光褪色防止機構を示した (Fig. 7)。オキソノール

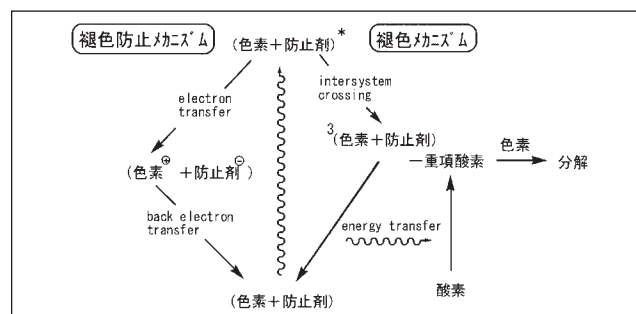


Fig. 7 Mechanisms of photo-fading and photo-fading suppression for an oxonol dye.

ル色素は励起された後、3重項状態を経て基底状態の酸素分子にエネルギー移動を起こし、その結果、生成した一重項酸素が色素と反応し、色素が酸化分解すると考えている。一方、ビピリジニウム塩を対イオンとした場合は、(色素-電子受容性化合物)系内で高速電子移動が起こり、励起一重項が効率良く消光され、一重項酸素の発生を抑制し、色素分解を防止していると解釈できる。このことは、色素の対イオンを単純なアンモニウム塩からビピリジニウム塩に変更すると、オキソノール色素の蛍光が効率良く消光される実験事実から支持される (Fig. 8)。色素の耐光性向上策としては、

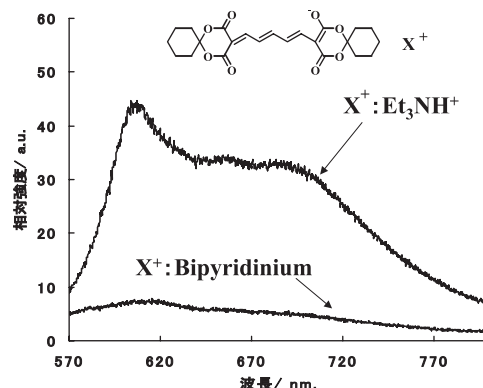


Fig. 8 Effect of the cationic counter ion on the fluorescence spectrum of an oxonol dye.

重金属イオンを含む化合物の添加が常法であるが、オキソライフ色素は重金属イオンの助けを借りずに、優れた光堅牢性を実現していることは特筆すべき点である (Fig. 9)。

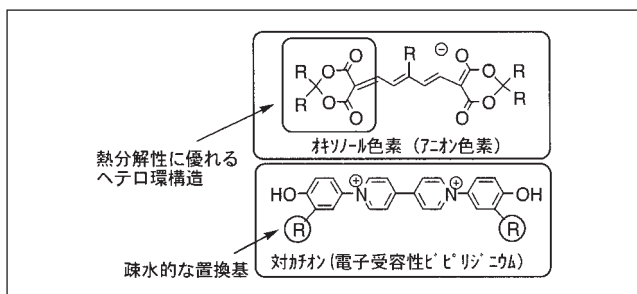


Fig. 9 Molecular design of 'Oxolife Dye'; combination of an anionic dye structure comprising a heterocycle with an excellent thermal decomposition behavior with a cationic counter ion containing a hydrophobic substituent.

### 3.4 湿熱耐久性の向上

イオン性色素から成る光ディスク用アモルファス色素膜の湿熱条件下における劣化は、水分により促進される結晶化であり、色素膜の疎水性を高めることにより改良されると考えられる<sup>8)</sup>。一般に、オキソノール色素は電荷を帯びたイオン性色素であるため、親水的である。そこで、陰イオン部および陽イオン部の構造修飾により、オキソノール色素塩を疎水化することによって高温条件下における保存性を著しく向上させた。

## 4. 「オキソライフ色素」を用いたDVDディスクの性能

上述のように、当社「オキソライフ色素」は、適度な複素屈折率 (n, k) と分解温度閾値が明確で発熱量が小さいという熱分解特性を持っているため、本色素を採用したDVDディスクは、1-16倍の広い記録速度域に渡り高品位の記録再生が可能である。また、「オキソライフ色素」は、湿熱条件や光に対する高い堅牢性を持ち、DVDディスクの優れた保存性を実現している。このようなオキソノール色素を用いたDVDディスクの記録ピットを調べると、特に、高速記録においてピット部分に空隙が形成されている。生成した空隙部分の屈折率は大気と同じ1.0程度になっていると考えられ、これが記録前後での高い屈折率変化を与え、高い変調度を実現していることがわかった<sup>9)</sup>。この「オキソライフ色素」を用いて、DVDの1-16倍速対応ディスクを世界に先駆けて開発し、さらに、高速記録DVD片面2層ディスクも開発することができた<sup>10)</sup>。

## 5. まとめ

一回記録用DVD±R用に開発した「オキソライフ色素」に盛り込んだ技術について解説した。写真分野で

培った分子設計と有機合成技術により、新規なオキソノール色素である「オキソライフ色素」を開発し、世界で最初に1-16倍速記録用DVDの開発に成功した。本色素は、顧客であるディスク製造メーカーでの製造適性を考慮し、非常に使いやすい色素に仕上がっている。本色素の高い溶解度、優れた塗布適性は、本色素の直接の顧客となるDVDディスクメーカーの製造工程における色素のリサイクルによる色素のゼロエミッションや、製造歩留まり向上に寄与する。また、色素分子中に重金属を有しておらず、環境負荷の面でエンドユーザーの要求にマッチしている。富士写真フイルムは、写真分野で培った色素技術を他分野に展開し、今後もユーザーに満足していただける製品を提供し、ユーザーおよび市場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) H. Kubo; M. Shibata; H. Hashimoto; S. Morishima; M. Akiba; Y. Inagaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 5038 (2004).
- 2) 稲垣, 森嶋, 割石, 秋葉, 斎藤, 市嶋, 御子柴, 柴田, 橋本, 久保. 日化85春季年会. 3L8-15 (2005).
- 3) Y. Suzuki; M. Horie; Y. Okamoto; Y. Kurose; S. Maeda. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, Part 1, 2084 (1998).
- 4) A. J. Pine; J. Warkentin. *Can. J. Chem.* **59**, 491 (1981).
- 5) メルドラム酸は熱分解して二酸化炭素とアセトンを生じることが知られている。I. D. Brown. *Chem. Rev.* **345** (1978).
- 6) S. Morishima; K. Wariishi; Y. Inagaki; M. Shibata; T. Ishida; H. Kubo. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1634 (1999).
- 7) Y. Inagaki; S. Morishima; K. Wariishi; N. Saito; M. Akiba. *J. Mater. Chem.* **16**, 345-347 (2006).
- 8) Y. Inagaki; M. Yabe. *J. Soc. Photogr. Sci. Tech. Jpn.* **66**, 597, (2003).
- 9) H. Kubo; M. Shibata; K. Katayama; H. Takano; T. Kakuta; Y. Usami; T. Watanabe; K. Nagaoka; H. Mikoshiba. *Optical Data Storage 2004 Preceedings of SPIE* **5380**.
- 10) a) 梅澤朋一, 橋本浩一, 柴田路宏, 久保裕史, 元木益司, 御子柴尚. 信学技報. CPM2005-144, 1-6 (2005).  
b) T. Umezawa; H. Hashimoto; M. Shibata; H. Kubo; M. Motoki; H. Mikoshiba. *Technical Digest International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage. ThD3*, 2005.  
c) T. Umezawa; H. Hashimoto; M. Shibata; H. Kubo; M. Motoki; H. Mikoshiba. *The Feasibility of High-Speed Recording on Oxonol Dye Double-Layer DVD+R and DVD-R Media Produced via the Inverted Stack Method.* submitted to *Jpn. J. Appl. Phys.*

(本報告中にある“Oxolife”は富士写真フイルム(株)の商標です。)

# 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\*\*

## Development of WideView EA, a Film Product for LCD-TV and Large Size LCD Monitor

Tokuju OIKAWA\*, Kentaro TOYOOKA\*, Jun WATANABE\*, Shoji YASUDA\*,  
Kazuhiko TAKEUCHI\*, and Eiichi SAKAI\*\*

### Abstract

We have developed a new optical compensation film called "WV-EA film" for TN mode TFT-LCDs.

A TN panel with A WV-EA film exhibits an excellent viewing angle characteristic, a high contrast ratio and low color shift compared with the previous type WV film. Such performance has been achieved by optimizing the total optical characteristics of polymerized discotic materials (PDM) and TAC.

### 1. はじめに

液晶ディスプレイは、薄く、軽量で、低消費電力という特徴を有し、TV、PCモニター、カーナビ、デジタルカメラ、携帯電話などの用途に使われており、TN (Twisted Nematic) モード、IPS (In-Plane Switching) モード、VA (Vertically Aligned) モード、OCB (Optically Compensated Bend) モードなどの液晶モードが使用されている。TNモードの大きな問題は、視野角コントラスト (CR) が狭いことであったが、1995年に富士写真フィルムが市場導入した、ディスコティック液晶を利用した新規な光学補償フィルム「WVフィルム」<sup>1),2)</sup>により、TNモードでの視野角CRを大幅に拡大することに成功した。さらに、1999年のより視野角CRを拡大した「WV-SA」の導入および偏光板との一体化などにより、TNモードでのWVフィルムの使用が一般化し、PCモニターの市場ではCRTから液晶ディスプレイへの置き換えが進み、17インチクラスの液晶モニターではWVフィルムを搭載したTNモードが主流となっている。19インチ以上の大型液晶モニターでは、従来のWVフィルムを搭載したTNモードでは視野角拡大効果が十分ではなく、視野角特性の優れたIPSモード

やVAモードが主流であった。しかし、最近のモニターのIT-TV化の流れにより、PCモニターにおいても、静止画のみならずTV画像やDVD画像を視聴するための動画適性が求められるようになり、特別な駆動回路などの工夫の必要がなく応答速度を速めることが可能であり、開口率が高く輝度を上げやすいTNモードが見直されはじめてきた<sup>3)</sup>。

このような状況の中で、Fig. 1に示すような横方向にサイズ拡大していく大型のPCモニターやLCD-TVに適した、視野角特性、特に、横方向の視野角特性の優れた、従来のWVフィルムに代わる新しいTNモード用WVフィルムが求められていた。

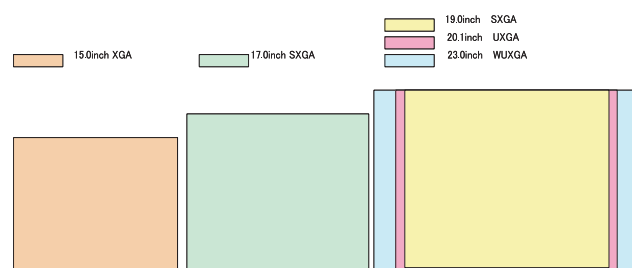


Fig. 1 Relative Screen sizes of typical LCD monitors.

本誌投稿論文 (受理2005年12月15日)

\*富士写真フィルム (株) R&D統括本部材料研究本部  
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  
Materials Research Division, Research & Development  
Management Headquarters, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\*富士写真フィルム (株) R&D統括本部材料研究本部  
品質設計評価センター  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\*Quality Design and Evaluation Center  
Materials Research Division, Research & Development  
Management Headquarters, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan



本報告では、従来のWVフィルムの光学特性のさらなる最適化を行ない、表示性能、特に、視野角CRを一段と向上させた「WV-EAフィルム」について報告する。今回開発したWV-EAフィルムによって、VAモードに匹敵する、上下左右160°の視野角CR（CR 10以上の領域）と色味の左右視角依存性の低減を達成し、このことによってWVフィルムを備えたTNモード液晶ディスプレイは高速応答性の特長を生かし、さらに用途拡大して液晶TVにも展開されていくものと期待している。

## 2. WV-EAの開発のコンセプト

WVフィルムは、第一世代、第二世代と表示性能、特に、視野角CRの拡大を達成しているが、次期のWVフィルムとして、WV-EAは市場から求められていた下記の表示性能を主な改良目標として開発を行なった。

- (1) 全方位80°以上の視野角CR（CR > 10）を達成するとともに、特に、LCD-TV、ワイドモニターとしての適性が得られるように、横方向での視野角CRと白色味変化を改良する。
- (2) 正面のCRを向上させる。
- (3) 大サイズに適用できるようにムラを改良する。

## 3. WV-EAの開発技術

TNモードの黒表示時の液晶セル中の液晶分子は、ねじれながら立ち上がった構造を有している。基板面近傍では液晶分子は主に水平になっており、セル中央部では主に垂直に立ち上がっている。特に、立ち上がった領域では液晶分子は大きなゆらぎをもっており、液晶セル全体としては光学軸がない複雑な構造と考えられる。

Fig. 2に、黒表示状態のTNモード液晶セルにWVフィルムを配置した状態の簡略化したモデルを示す。液晶セル内の棒状液晶分子が立ち上がりつつある領域を、ディスコティック化合物（PDM層：polymerized discotic materials）のハイブリッド構造を用いて精密に補償し、液晶セル内の棒状液晶分子がほぼ立ち上がっている領域を、面内複屈折を精密に制御したTACフィルムで光学補償するように設計されている<sup>1),2)</sup>。

このWVフィルムを、TNモード液晶セルの上下に配置することによって視角による光漏れが改良され、“黒”がどこから見てもより“黒く”見えること（光学的な補償）が実現される。

われわれは、以下の3つの技術開発により、視野角拡大をはじめとする表示特性をさらに向上させることに成功した。

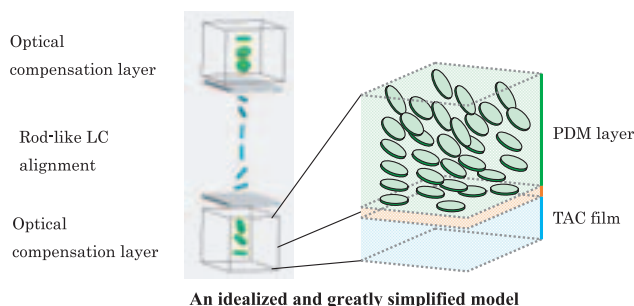


Fig. 2 Cross-sectional view of a TN-LCD with WV films.

- ① PDM層およびTACのトータルの最適化による視野角拡大および色味改良
- ② WVフィルムのヘイズ減少による正面CR向上
- ③ WVフィルムの薄膜化と精密塗布技術によるムラの改良

### ① PDM層およびTACのトータルの最適化による視野角拡大および色味改良

PDM層は、配向膜側では液晶分子の円盤面と配向膜面との傾斜角度が低い分子が多く、空気界面付近では、液晶分子の傾斜角度の高い分子が多いハイブリッド構造を有している。Fig. 2では、厚み方向の配向変化をモデル的に提示しているが、実際のWVフィルムははるかに複雑な構造であることが解明されつつあり、空気界面側、配向膜側では液晶分子配向の乱れが大きい、言い換えると液晶分子の配向度が小さいことがわかってきた<sup>4)</sup>。

われわれは、これらの事実をもとに、配向度の乱れを前提として、PDM層およびTACのトータルの光学特性を、高速応答性に優れるパネルでの適性も考慮して最適化した。こうすることで、PDM層、または、TACの単独の最適化では達成されない、大幅なCR視野角の拡大、特に、横方向での視野角の拡大と白色味の横方向から見たときの黄色化を低減させる色味改良を達成した。

### ② WVフィルムのヘイズ減少による正面CR向上

われわれは、WVフィルムのPDM層およびTACの構造を詳細に検討した結果、PDM層およびTACの構造に光学的に散乱を引き起こし、クロスニコル下での光漏れをひきおこす要因があり、その要因によりCRを低下させていることがわかった（Fig. 3, Fig. 4）。

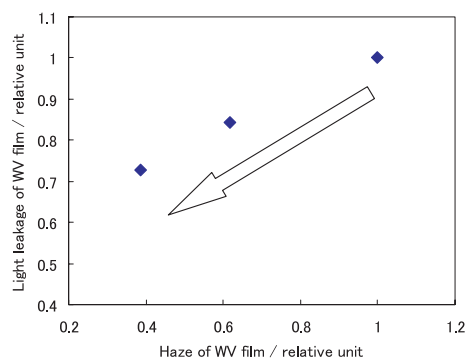


Fig. 3 Light leakage reduction by haze suppression.

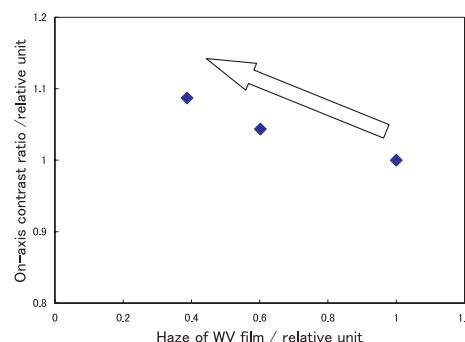


Fig. 4 Improvement of on-axis contrast ratio by haze suppression.



①で述べたPDM層, TACの光学特性の最適化に加え, WVフィルムの光学的な散乱をさらに抑えることで, 正面のCR増大させることができた。

### ③ WVフィルムの薄膜化と精密塗布技術によるムラの改良

モニターの大型化, ワイド化および動画表示のための高輝度化の動きにより, WVフィルムの均一性がより要求されるようになってきた。

われわれは, 従来のWVフィルムで問題であったモニター周辺での光漏れ(額縁ムラ)や, PDM層塗布時の厚みムラに対する下記の均一化技術を開発し, 現行のWV-A, WV-SAに適用してきた<sup>5)</sup>。WV-EAではさらにこの技術を発展させて, 均一性においてもきわめて優れたWVフィルムとした。

#### A) 偏光板収縮起因のモニター周辺部の光漏れ(額縁ムラ)改良

従来のWVフィルムを備えたモニターでは, 高温または高温高湿条件下でモニター周辺部に額縁ムラと呼ばれる光漏れが発生することがあった。この光漏れは, 偏光板が高温または高温高湿条件下で収縮するために, WVフィルムに応力が発生し, 面内位相差変化が起こることで生じる。この光漏れは, WVフィルムの厚さを薄くすることで改良される(Fig. 5)が, 単なる厚みの減少では必要な光学特性が得られず, 十分な視野角拡大効果が得れない。そこで, 薄いWVフィルムでも必要な光学特性が発現できる高配向化技術を開発し, 光漏れの改良(Fig. 6)と視野角拡大の両立を実現した。

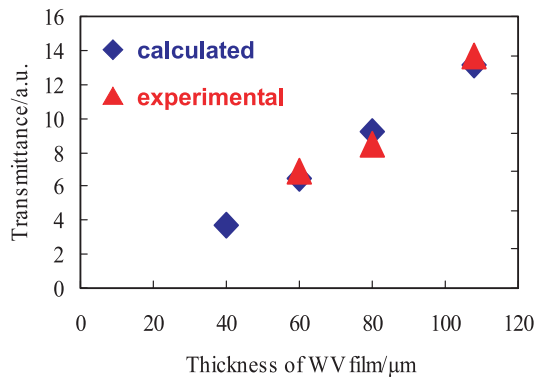


Fig. 5 Calculated and experimental transmittances of the frame edge irregular area after 80°C, 1 day drying.

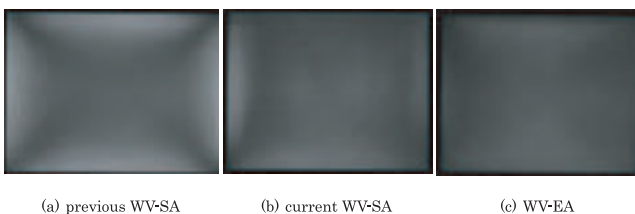


Fig. 6 Measured iso-luminance curves of a panel attached with WV films.

#### B) PDM層塗布時の厚みムラの改良

従来のPDM層塗布方式では, 乾燥風のゆらぎがPDM層厚みのムラを引き起こし, 光学特性のムラを生じさせていた。

PDM層塗布乾燥時の乾燥風の精密な制御と, PDM層の厚みムラを抑制する添加剤の開発による厚みムラの改良(Fig. 7)により, 大幅に厚みの均一性を向上させた。

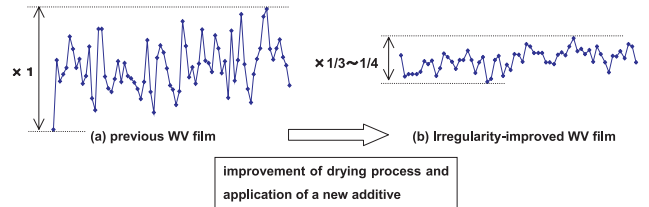


Fig. 7 Thickness fluctuation of a polymerized discotic material layer : (a) previous WV film and (b) irregularity-improved WV film.

## 4. WV-EAにより達成した主な表示性能

視野角拡大効果は, コントラスト比, 色味変化などの視野角特性を総合的に判断することが必要であり, 本章では, コントラスト比, および黒表示での輝度, 白表示での色味変化の視野角依存性の改良効果について記述する。

### 4.1 コントラスト比の視野角依存性改良

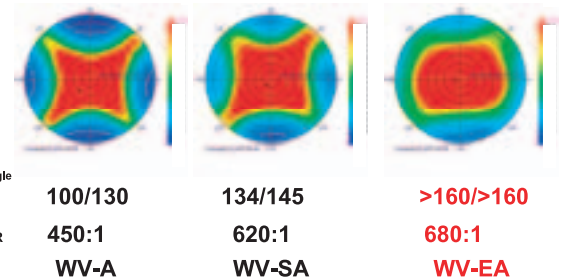


Fig. 8 Measured iso-contrast curves of TN panels attached with WV-A films, WV-SA films and WV-EA films.

従来のWVフィルム(WV-A, WV-SA)と, 今回開発したWV-EAフィルムを用いた場合のTNモードTFT-LCDのコントラスト比の視野角依存性を, コントラストマップ上にそれぞれ示す(Fig. 8)。コントラストマップは, 中心からの距離が正面からの極角角度を, 同心円の円周方向が正面から方位角角度を表わし, ある極角, 方位角方向から傾けてみた場合のコントラスト比を示している。

Fig. 8に示すように, 今回開発したWV-EAフィルムを用いた場合, 従来のWVフィルムよりもコントラスト比が改善され, コントラスト比が大きい領域(赤～

緑色の領域)が広いことがわかる。特に、横方向のコントラスト比が大きく改善されており、Fig. 1のモニターサイズとの対比からわかるように、横方向にサイズアップする大サイズワイドモニターに最適となっている。

また、正面CRも、従来のWVフィルムと比較して改善されており、より黒が引き締まった表示品位の高い画像が得られている。

#### 4.2 黒表示での輝度の視野角依存性改良

WV-SAフィルム、今回開発したWV-EAフィルムを用いた場合のTNモードTFT-LCDおよびVAモードTFT-LCDの黒表示での輝度の視野角依存性をFig. 9に示す。

従来品であるWV-SAと比較して、WV-EAでは高角度での輝度の増加が大きく改善され、通常の視野角(±30°)の範囲ではVAモードに匹敵している。WV-SAとWV-EAを横方向から見た絵でも、黒輝度が改善されているために、黒が引き締まり、色鮮やかな画像となっている。

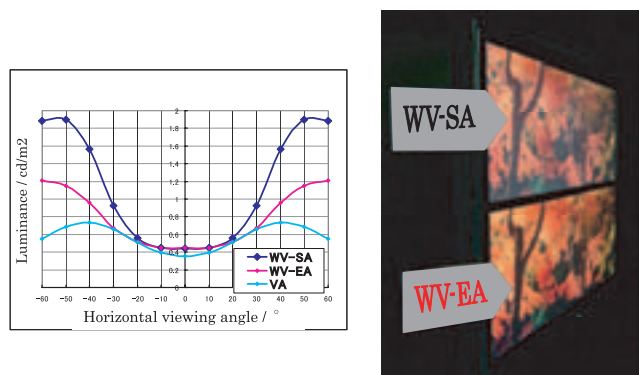


Fig. 9 Dependence of luminance at black state on horizontal viewing angle, and oblique view of WV-SA (upper) and WV-EA (lower).

#### 4.3 白表示での色味の視野角依存性改良

WV-SAフィルム、今回開発したWV-EAフィルムを用いた場合のTNモードTFT-LCDおよびVAモードTFT-LCDの白表示での色味の視野角依存性をFig. 10に示す。

色味変化 $\Delta u'v'$ はCIE1976 UCS色度図による色差を指標にし、正面での色度からの変化量(正面からの距離)として評価した。変化量が小さいほうが視角を変えたときの色味変化が少ないことを表わしている。

従来品であるWV-SAと比較して、WV-EAでは高角度での色味変化が大きく改善され、VAモードに匹敵している。WV-SAでは横方向から見た場合に、白色が黄色味に着色し、くすんだ色となっているが、WV-EAでは、大きく改善され、クリアーな白色を保持しており、目視での改善効果も大きい。

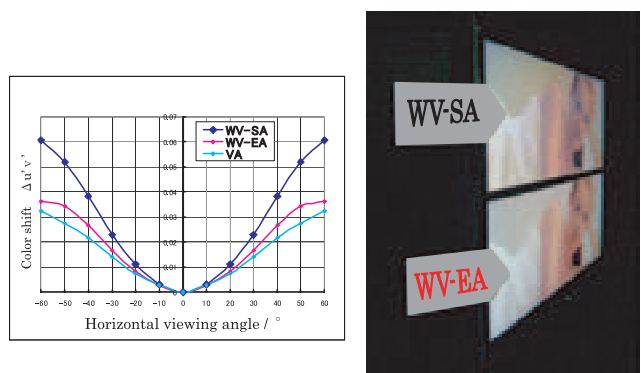


Fig. 10 Dependence of color shift at white state on horizontal viewing angle, and oblique view of WV-SA (upper) and WV-EA (lower).

### 5. まとめ

われわれは、TNモードTFT-LCD用の第3世代の視野角拡大フィルム「WV-EAフィルム」を開発した。WV-EAフィルムでは、PDM層およびTACのトータルの最適化設計によって、TNモードTFT-LCDの視野角でのコントラスト変化、色味変化をさらに改善させることに成功した。WV-EAフィルムは、特に、横方向からの視野角依存性が大幅に改善され、大型化、ワイド化するモニター、液晶TVへの展開が期待される。

#### 参考文献

- 1) H. Mori; M. Nagai; H. Nakayama; Y. Itoh; K. Kamada; K. Arakawa; K. Kawata. SID'03 Digest. 1058 (2003).
- 2) Y. Itoh; K. Miyahashi. Kobunshi. 63, 802 (2004).
- 3) 矢野経済研究所. 2005年度版高機能フィルム市場の展望と戦略. 59 (2005).
- 4) Y. Takahashi; H. Watanabe; T. Kato. IDW'04. 651 (2004).
- 5) E. Aminaka; Y. Ito; M. Murayama; N. Fukagawa; M. Wada; H. Mori; K. Takeuchi; K. Miyahashi. IDW'03 Digest. 689 (2003).

# 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\*

## Electromagnetic Radiation Shielding Film for PDP by Novel Use of AgX Technology

Hiroto Sasaki\*, Kentarou Okazaki\*, Shinichi Nakahira\*,  
Yoshihiro Fujita\*, Jun Matsumoto\*, and Takuya Yokokawa\*

### Abstract

Fuji Photo Film Co., Ltd. has developed an electromagnetic radiation shielding film for plasma display panels (hereinafter referred to as PDPs), the demand for which is rapidly increasing.

The electromagnetic radiation shielding film is attached beneath the surface of a PDP to prevent electromagnetic radiation irradiated from the panel.

The film is produced using silver halide photography technology, while the conventional shielding mesh is made by photo-etching.

The features of our shielding mesh include:

- 1) Free patterning / High-resolution and high-precision patterns
- 2) Low haze
- 3) VCCI Class-B regulation capability

To achieve a metal mesh pattern having sufficient electrical conductivity with a high density emulsion, a high contrast development technique, etc. are required.

## 1. はじめに

プラズマディスプレイパネル (PDP) は、Xe (キセノン) などのガスに高電圧を印加して得られるプラズマ放電を利用した表示パネルである。その駆動回路には比較的大きなパルス状電流が流れるため、PDPからは数十～数千MHz程度の電磁波が放出されている。これらの電磁波は、電磁波障害 (Electromagnetic Interference : EMI) と呼ばれるほかの電子機器などへの好ましくない影響を与える懸念があるため、一般的に、EMIシールドフィルムあるいは電磁波シールドフィルムと称される、光透過性の導電性フィルムがPDPの前面に装着されている (Fig. 1)。

PDPの電磁波シールドフィルムに求められる性能は、電磁波を減衰させることに加えて、光学的に透明で、光の散乱や色変化が小さく、PDPパネルにセットした

時にモアレを生じにくいことである。また、パネル製造のコストダウンのため、低価格で供給安定性に優れることが望まれている。

従来のPDP用電磁波シールドフィルムの製造方式は、厚さ10 $\mu$ m程度の銅箔を粘着材でPET (ポリエチレンテレフタレート) 支持体に貼り合わせた後、フォトリソグラフィにより線幅が約10 $\mu$ m、ピッチが200～300 $\mu$ mのメッシュ (網目) を形成する方法である。また、別法として、メッシュ状に編んだ20～30 $\mu$ mのポリエステル繊維をめっき処理する方式がある。

われわれは、当社が培ってきた写真技術を利用した独自の新たな製造方式により、上記ニーズを満足する電磁波シールドフィルムを開発した<sup>1, 2)</sup>。

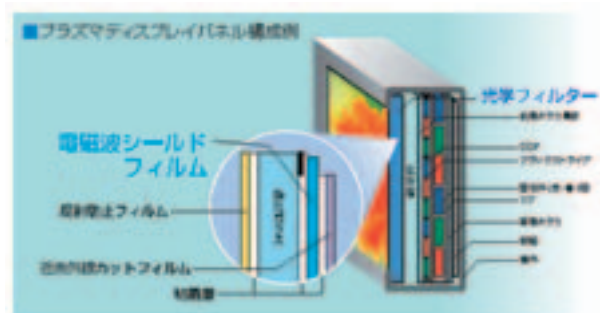


Fig. 1 Electromagnetic radiation shielding film in a plasma display panel.

本誌投稿論文 (受理 2006 年 2 月 6 日)

\*富士写真フィルム (株) R&D 統括本部材料研究本部  
デジタル&フォトイメージング材料研究所  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*Digital & Photo Imaging Material Research Laboratories  
Materials Research Division, Research & Development  
Management Headquarters, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

## 2. 技術的背景

### 2.1 PDP 用電磁波シールドフィルム

日本の自主規制規格である VCCI 技術基準や米国 FCC 規格などでは、業務用電気機器と民生用機器とを区別し、民生用機器にはより厳しい電磁波許容値が設定されている。このため、業務用 PDP には、安価な、金属銀と無機酸化物とを5層以上交互積層した銀スパッタ膜が用いられ、民生用 PDP には、高いシールド性を有する金属メッシュが用いられている。現在、用いられているメッシュは、シールド性の指標である表面抵抗率が  $0.1 \Omega/\square$  程度のものである。

また、PDP パネルの前面に設置しても映像表示品質に悪影響を与えないように、メッシュは約 90% の高い開口率を有することが求められる。90% の開口率の導体が前述の  $0.1 \Omega/\square$  の表面抵抗率を示すには、Fig. 2 に示すように、銀または銅メッシュの膜厚は  $3 \mu\text{m}$  程度の厚膜である必要がある。

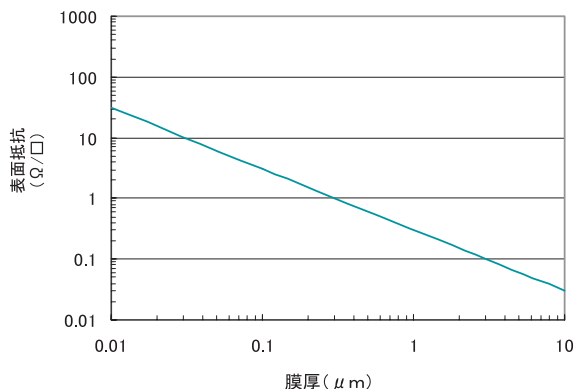


Fig. 2 Simulation of surface resistivity of a copper or silver mesh as the function of film thickness (mesh opening ratio : 90%).

### 2.2 写真銀画像の導体化技術

白黒写真画像は、現像反応で形成した微細な金属銀で構成されるが、一般に、離散的にバインダー（ゼラチン）中に存在するため導電性を有してはいない。もし、黒白写真銀画像を導電性にすることができれば、従来の映像としての利用以外の新たな応用展開が広がる。これまでに、写真銀画像から導電性パターンを得る方法がいくつか提案されている。

例として、鈴木<sup>3)</sup>は、銀塩（銀錯塩）拡散転写法を利用して導電性の銀画像を得る方法を提案しており、 $10 \sim 100\text{k}\Omega/\square$  の銀薄膜が得られることを開示している。

Whitesides らは、35mm インスタント白黒スライドフィルムから得た銀パターンを無電解めっきすることで、導電性パターンが形成できることを示した<sup>4)</sup>。

これらの方法は、基本的に銀塩拡散転写法を利用したものであり、現像銀の導電性は必ずしも十分なものではなかった。すなわち、銀塩拡散転写法によって得られる銀パターンの厚みは薄く、純銀換算でサブミク

ロンの厚みの銀薄膜は容易に得られるものの、ミクロンオーダーの厚みを有する、高い導電性を具備する銀パターンを得ることには困難を伴う。

従って、われわれは、PDP 用電磁波シールドフィルムの要求を満たすことが可能な感光材料とその処理プロセスを新たに開発し、これにより、以下の特長を付与することに成功した。

## 3. 銀塩方式 PDP 用電磁波シールドフィルムの特長

写真技術を応用した電磁波シールドフィルムの外観とメッシュパターン例を、Fig. 3, Fig. 4 に示す。“シールドレックス”は、十分な電磁波シールド性を有する (Fig. 5) ことに加えて、以下の特長を持つ。



Fig. 3 Electromagnetic radiation shielding film produced by AgX technology.

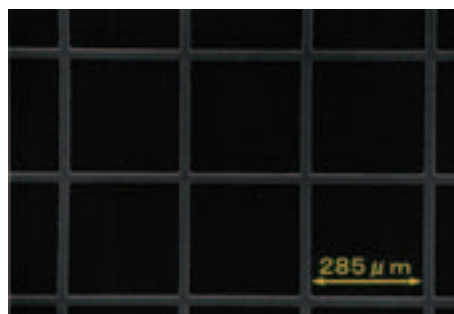


Fig. 4 Mesh pattern of the AgX technology-based electromagnetic radiation shielding film.

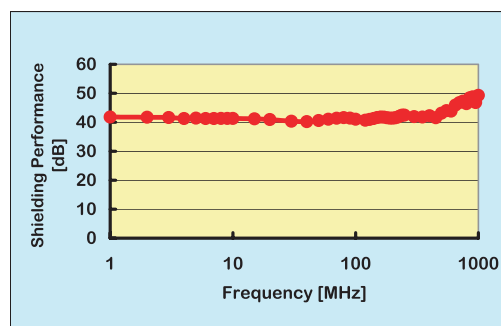


Fig. 5 Shielding performance of the AgX technology-based electromagnetic radiation shielding film.



1. 透明性が高い（低ヘイズ）。
2. 枠縁のない連続メッシュが可能である（Fig. 6）。
3. 生産性に優れる（Fig. 6）。

透明性に関し、一般的に、ウェットエッチング方式では銅箔を粘着材でPETフィルムに貼り合わせるため、エッチングで銅箔を除去した部分（開口部）には粘着材が表面に存在する。その粘着材の表面は微小な凹凸があり、光の散乱の原因となる。このため、粘着剤表面を平滑化する工程が別途必要である。これに対し、銀塩方式では開口部の表面は平滑なゼラチン表面であり、特別な処理をしなくても光の散乱が小さく透明性の点で優れている。

生産性に優れる理由は、第1に、年間数千万m<sup>2</sup>以上の生産能力を有する写真感光材料の製造プロセスを活用することで、基盤となるハロゲン化銀感光材料が得られることであり、第2に、フォトポリマーの十数～数百倍の感度を活かし、精細パターンを高速で描画できることである。

さらに、われわれは、数百mに渡って枠縁のない連続メッシュパターンを高速描画を可能にするため、後述の新たな露光方式を開発した。従来の方式では、メッシュパターンを密着露光するためにロール形状を有しても、メッシュパターンは連続していないのが一般的であったが、これに対して、“シールドレックス”では連続

メッシュパターンの電磁波シールドフィルムを実現した。これによって、シールドフィルムをガラス板やPDPモジュールに貼り合わせる際の位置合わせや、サイズ切り替えの工程ロスを軽減することが可能となった。

## 4. 銀塩方式電磁波シールドフィルムの技術的特徴

### 4.1 感光材料

以下に、本方式に用いるハロゲン化銀感光材料について解説する。

本方式で用いるハロゲン化銀感光材料は、PETフィルム支持体、およびこの支持体上に塗布されたナノ～サブミクロンオーダーのサイズのハロゲン化銀微粒子とゼラチンバインダーで構成されている。

このハロゲン化銀感光材料を、後述する露光方法によってメッシュパターン状に露光し、続いて現像処理を施すと露光を与えた部分のハロゲン化銀粒子のみが現像され、メッシュパターン状に現像銀線（銀メッシュ）が形成される。

今回、われわれは、写真銀画像に高い導電性を付与するために、従来の写真感光材料に比べてゼラチンバインダーの割合を極力減らした、新たな感光材料を開発した（Fig. 7, Fig. 8）。

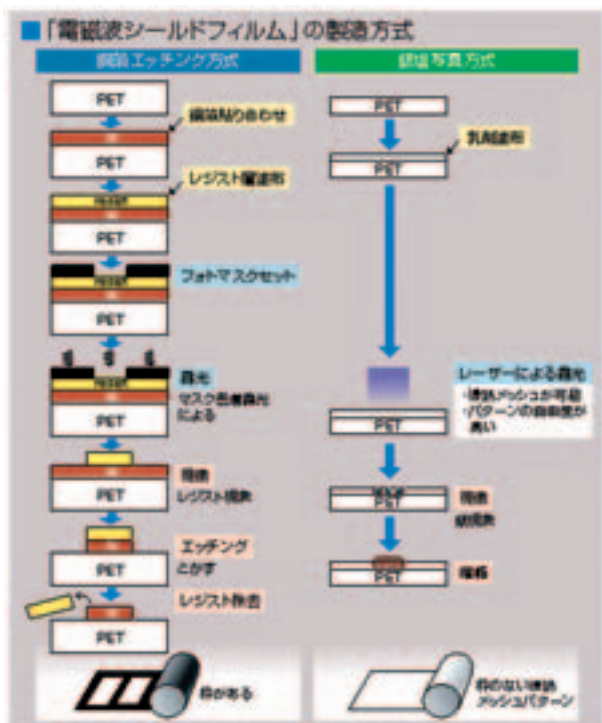


Fig. 6 Process of manufacturing the electromagnetic radiation shielding film.

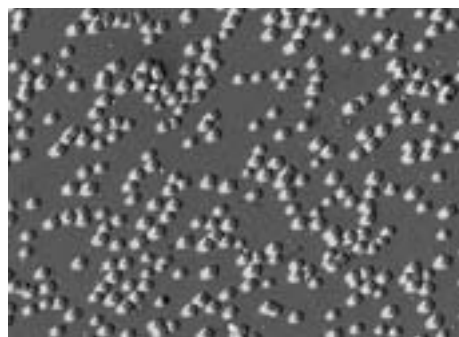


Fig. 7 Electron micrograph of silver halide grains.

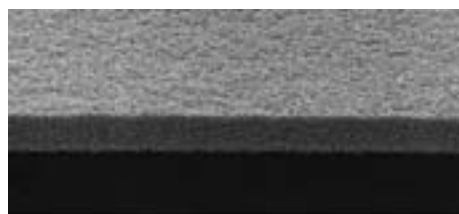


Fig. 8 Cross-sectional micrograph of photographic sensitive material.

ゼラチンバインダーの減量は、現像銀微粒子どうしの接触を増して銀メッシュの導電性を高める一方で、ハロゲン化銀粒子の凝集による被りや、塗布故障などの弊害の原因となる。われわれは、ハロゲン化銀乳剤の荷電バランスおよび表面張力を最適化することによってこれらの弊害を克服し、既存のハロゲン化銀写真感光材料では困難であった高導電性現像銀線を生成する

ハロゲン化銀感光材料を開発した。

この感光材料から得られる銀メッシュは、微細な現像銀の集合体であるため、後述の露光・処理プロセス技術と併せ、十分な分解能で線幅約10 $\mu$ mの銀メッシュを形成可能である。また、露光パターンを変えることにより、メッシュの角度、線幅、開口率などを自由に変えることができる。

## 4.2 露光

ハロゲン化銀感光材料に高精細パターンを描画する方式はいくつかあるが、以下の要求を満足する露光方式を新たに検討した。

1. 数百 $\mu$ m以上に及ぶ連続パターン
2. 数百 $\mu$ m単位で繰り返すパターン
3. 5～15 $\mu$ mの細線で構成
4. 高コントラストパターン露光（矩形ビームプロファイル）
5. パターン変更の自由度が高い

金属メッシュパターンは、レーザービームにより描画可能であるが、細線が数 $\mu$ mであることからボケのないパターンを得るために、ビームプロファイルが矩形である必要がある。

従来技術では、このような微細なメッシュパターンを数百 $\mu$ m以上連続で形成することは容易ではない。すなわち、レーザー走査露光によって数 $\mu$ mオーダーの高精細露光は可能ではあるが、バッチ式露光が一般的である。また、密着マスク露光によるバッチ式パターンニングでは、厳密な位置合わせを行えば連続パターンが得られるものの、実際上は、数 $\mu$ mレベルでの位置制御がむずかしいため、生産速度を維持したまま安定製造することが困難である。

われわれは、連続メッシュパターンを得るために、光ビームを直線走査させながらウェッジ状の感光材料を搬送する新方式を検討した。露光ヘッドの駆動方式としては、

- ① 感材搬送方向に垂直方向に走査露光、ビームのON/OFFでスポットを重ね露光
- ② 連続点灯のレーザービームを斜め（搬送方向に45°など）に数百 $\mu$ m間隔で露光
- ③ DMD（Digital Micromirror Device）による面画像露光の方式を、単独ないし複数組み合わせ、かつ、感光材料を精密ウェッジ搬送することで、上記を満足するパターン描画を実現した。

## 4.3 黒白現像処理/増幅工程

感材の黒白現像処理方法としては、PQ（MQ）現像やグラフィック処理で知られるリス現像がある。ヒドラジン硬調化現像でよく知られているPQ現像は、処理変動が少なく安定性に優れるが、今回のような高塗布銀量の感光材料では硬調化が不十分であり、一方、リス現像は硬調であるが、安定性や使用上の制約がある。

われわれは、本電磁波シールドフィルムの処理プロセスとして、新たに、①高い導電性、②高い透過性を有する細線画像形成を達成すべく、以下の技術を導入した。

### 1) 硬調現像技術

超高密度乳剤を用いた場合、高導電性細線形成に重

要な硬調画像を得ることがむずかしく、硬調化のために、現像液を構成する含窒素ヘテロ環化合物群の使用技術を開発した。

### 2) 現像処理プロセスの保恒技術

高塗布銀量の感光材料を処理するために、処理のランニングプロセスを高度に安定化させた。特に、現像処理液に流出する銀イオンの安定化が必要で、メルカプト化合物に代表される銀溶出防止（感材からの銀イオンの溶出防止）剤と還元抑制（溶出した銀が還元されて、銀として析出することの抑制）技術を導入した。

### 3) 高導電性化定着処理技術

通常の定着剤を用いて定着を行なうと、現像銀表面に定着剤起因のイオウ化合物が吸着し、抵抗値が高くなる。これを回避するために、現像銀に吸着するイオウ化合物の生成抑制技術を開発した。

### 4) 導電性増幅技術

現像銀の導電性をさらに高めるために、①現像銀を触媒とする物理現像技術、②現像銀の物理的/化学的/電気化学的処理技術を開発、これらを組み合わせた導電性増幅技術を確立した。

## 5. おわりに

われわれは、写真感光材料を用いたパターン形成法の新たな可能性を探り、現像銀で形成される銀画像に導電性を付与する技術を開発した。これにより、他方式では得がたい特長を有する“シールドレックス”を開発することに成功した。

現在、富士フィルムは、LCDパネル用偏光板材料として不可欠な「フジタック」、視野角拡大効果のある「WVフィルム」、パネル表面の反射防止効果の高い「CVフィルム」、カラーフィルター作製用フィルム「トランサー」の、特長ある4つの製品でフラットパネルディスプレイ市場に貢献している。今後、薄型TVなどでLCDとともに市場の伸びが予想されるPDP用電磁波シールドフィルム事業を展開することにより、幅広くフラットパネルディスプレイの普及に貢献したい。

最後に、本研究を進める上でご指導いただいた方々、および本製品の開発に携わり、ご協力いただいたすべての方々に謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 佐々木、西桜、守本、高田. 富士写真フィルム(株). 特開2004-221564.
- 2) 佐々木、西桜、守本、高田. 富士写真フィルム(株). 特開2004-221565.
- 3) 鈴木、三菱製紙(株). 特公昭42-23745.
- 4) Deng, T.; Whitesides, G.M. Analytical Chemistry. **72** (4), 645-651 (2000).

(本文中にある“シールドレックス”, “フジタック”, “トランサー”は富士写真フィルム(株)の商標です。)

# 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\*

## Development of Dry Film Photoresist for a Digital Imaging System

Masanobu TAKASHIMA\*, Morimasa SATOU\*, Kazumori MINAMI\*,  
Shinichiro SERIZAWA\*, and Yoshiharu SASAKI\*

### Abstract

An H-line Dry Film Photoresist (DFR) has been developed. It can give a high resolution printed wiring board with a high productivity in combination with the new laser exposure system "INPREX (Intelligent Printed Circuit Board Exposure System)". These performances have been realized by a new photo initiator matched to the laser, low swelling photosensitive layer, and low scattering support film. It has been shown that removing organic compounds on the surface of a copper-clad lamination is important to obtain a high resolution printed wiring board.

### 1. はじめに

近年、携帯電話、デジタルカメラに代表される電子機器の、小型化、高機能化によって、プリント回路基板 (Printed Wiring Board : PWB) の高密度化、多品種化、短納期化が急激に進行している。しかし、現在、主流であるフォトマスクを使うアナログ露光では、高精細パターンをアライメント精度良く実現しようとする、マスクコストが増大し、生産性との両立も難しくなる。当社は、これらの課題を解決した、デジタルイメージング (DI) による新しい露光システム INPREX (インプレックス : Intelligent Printed Circuit Board Exposure System) を 2005 年に商品化した<sup>1)</sup>。Fig. 1 にその外観を示す。

今回、われわれは、この露光システムの特徴を最大限に発揮するために、ドライフィルムレジスト (DFR) も新規に開発した<sup>2~4)</sup>。本報告では、この DFR の技術内容と、プリント基板の銅回路形成に必要なエッチングにかかわる基礎的な特性について述べる。

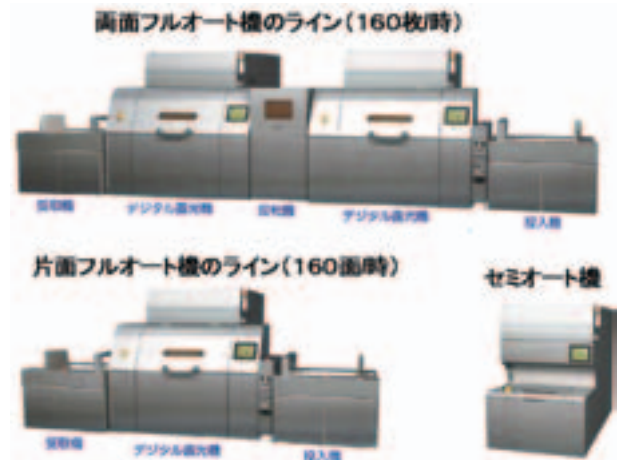


Fig. 1 Fujifilm Digital Exposure System "INPREX".

### 2. プリント基板デジタル露光システム INPREX の特徴

プリント基板の生産システムにおけるデジタル化の価値は、パターン露光に必要なマスクを不要にし、少量多品種であってもマスク準備に要するコストと時間を節約できることである。同時に、多層基板作成においては、内層の回路パターンを読み取りながら、外層のパターンデータをオンデマンドで修正してパターンニングできるため、層間のアライメント精度もきわめて高く維持できる。一方、アナログ露光からデジタル露光へ移行することは、一括面露光から線 (あるいは点) 露光のスキャンシステムへ移行することになり、原理的に露光の生産性が低下するデメリットを有する。現在商品化されているデジタル露光システムを例にとれば、

本誌投稿論文 (受理 2005 年 11 月 16 日)

\*富士写真フィルム (株) R&D 統括本部材料研究本部  
デジタル&フォトイメージング材料研究所  
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里 200 番地

\*Digital & Photo Imaging Materials Research Laboratories  
Materials Research Division  
Research & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan



アナログ露光機で一般的な生産性、2万m<sup>2</sup>/ライン・月が、約1/100に低下し、量産機としての商品性はない。この課題を、われわれは、新規に高出力405nm（h線）レーザーラインヘッドの開発により露光効率を約10倍にあげ、さらに、本報告に述べる405nmにおける光感度を10倍以上向上させた新規DFRを開発することで解決した。これにより、510mm×610mmのプリント基板を10秒で露光できるようになり、アナログ機器と遜色ない生産性を実現している。具体的には、(1)自動によりプリント回路基板を装填し、(2)前工程の基板のアライメントマークを計測し、(3)アライメントデータの高速処理を行なって、(4)画像データを修正しながらパターン露光を行なう（Fig. 2）。その結果、22.5秒タクト、すなわち160枚/時の処理速度を有し、両面フルオート機1台で1ライン月産2万5千m<sup>2</sup>のプリント基板の量産まで対応できる。

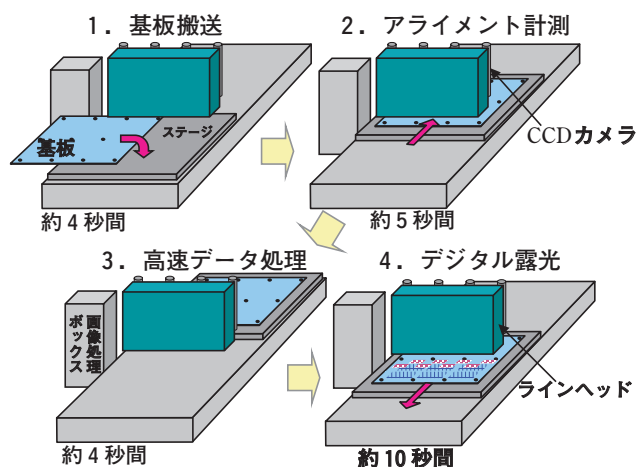


Fig. 2 High productivity in the form of one-time scan.

プリント回路基板の作成法は、大別してサブトラクティブ法とアディティブ法があるが、一般的なプリント回路基板では、工程がより簡便なサブトラクティブ法が多用されている。Fig. 3に、サブトラクティブ法によるプリント基板形成イメージ図を示す<sup>5)</sup>。(1)まず絶縁材料の上に銅箔を積層した銅張り積層板を用意し、(2)部品接続に必要な穴をドリル、レーザーなどであけ、(3)基板全体に無電解銅めっきを施す。(4)DFRは、プリント基板回路を形成するために用いられるフィルム型のフォトリソ材料のことであり、支持体上に感光層が塗布され、さらに保護フィルムで感光層を保護している。感光層の主成分はアルカリ溶解性のポリマーおよび光重合性モノマーで、露光により、重合が進行し硬化する。(5)DFR使用時においては、保護フィルムを剥離して前記銅張り積層板の上にラミネートする。(6)回路パターンは、支持体の上からデジタル露光される。これにより、露光部の感光層が硬化する。(7)次に、支持体を剥離し、1%炭酸ソーダ水溶液などの弱アルカリで洗浄すると、未露光部成分は溶解・除去され、

ネガの回路パターンが形成される（現像）。(8)これを塩化第二鉄などのエッチング溶液に浸漬すれば、未露光部の銅箔が露出している部分が溶解・除去され、銅回路のパターンが完成する。(9)最後に、3%苛性ソーダ水溶液などの強アルカリで洗浄することにより、光硬化部分を剥離・除去し、プリント回路基板が完成する。

Fig. 4に、INPREXで露光し、弱アルカリで現像後に得られたレジスト膜のパターン例（SEM画像）を示す。サンプル画像のように、「放射パターン」の斜め線や、「同心円」の曲線など、高感度で滑らかな露光、高精細な現像仕上がりを両立することができた。

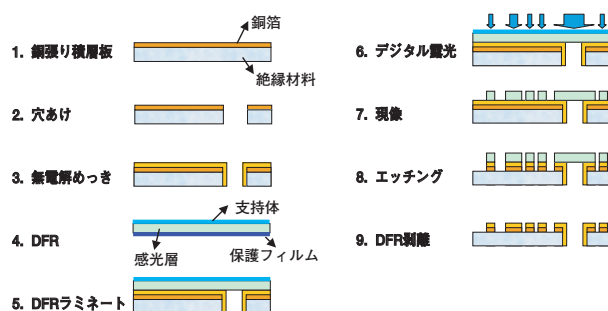


Fig. 3 PWB Subtractive process.

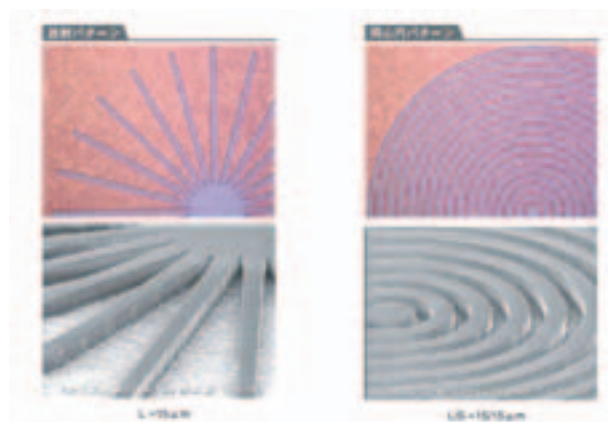


Fig. 4 SEM images of DFR fine patterns obtained by exposure with INPREX.

### 3. デジタル露光用DFRの主要技術

#### 3.1 高感度と高解像度の両立

今回、開発したデジタル露光（DI）用DFRの最重要技術は、h線である405nmにおいて、既存のDFRに対して10倍以上の高感度化を図ることであった。この目的は、ヘテロ環構造を持つ増感剤と、重合開始剤であるヘキサアリアルビイミダゾール（HABI）を組み合わせることで達成した。

一般的に、アナログ用DFRの感光波長は365nmである。これは、アナログ露光に使用される超高圧水銀灯などが365nmに強い輝線を有しているためである。しかし、高出力のレーザーパワーを得るには405nmがより好ましく、感光材料の設計は405nmで高感度化する



ことを目標とした。405nmと365nmでの高感度化設計の基本的な違いは、光励起される増感剤の分子設計の差にある。増感剤は種々知られているが、405nmでの増感効率が高く、かつ、可視光領域での吸収が少ないものを探索する必要がある。一方、プリント回路基板生産ラインは、UVカット（450～500nm）フィルター付き蛍光灯下で行なわれており、必要以上の長波長化は生産ラインでの“かぶり”を発生させる可能性がある。405nmレーザー対応高感度光重合系の先行技術としては、印刷分野のCTPへの応用<sup>6)</sup>が知られており、これらを参考に探索した。

高感度化における問題点は、露光部分の重合率が目論見どおりに上らないことにあった。Fig. 5に、開発した高感度DI用DFRと、既存の低感度アナログ用DFRの露光量に対する重合反応量の関係を示した。重合反応量は二重結合消費率で定量し、フーリエ変換赤外分光光度計で未露光品のAbs.1635cm<sup>-1</sup> (νC=C)/Abs.1610cm<sup>-1</sup> (ν芳香環C=C) 吸光度比を100%とした時、露光品の吸光度比から算出した。その結果、高感度DI用DFRは、10mJ/cm<sup>2</sup>で二重結合消費率が約70%に達した後、露光量増に対する二重結合消費率増が緩やかであるのに対して、低感度アナログ用DFRは70mJ/cm<sup>2</sup>で70%の二重結合消費率を示した後、容易に90%まで達する。従って、所望の高感度化を達成するには、アナログ用DFRに比較して10%程度低い二重結合消費率領域において、未露光部と露光部のディスクリミネーションを得る必要がある。今回、開発したDI用DFRにおいては、感光層バインダーの疎水性を上げ、重合性化合物の架橋点間密度の制御を行なうことにより、重合進行が不十分であってもアルカリ現像液に対する膨潤性を制御でき、課題を解決した。Fig. 6に、露光量と感光層の膨潤率の関係を示す。膨潤率は、露光後の感光層に30℃、1%炭酸ソーダ水溶液を添加し、露光前後の感光層の膜厚変化から算出した。露光量が2mJ/cm<sup>2</sup>と小さい場合、感光層のバインダーは炭酸ソーダ水溶液に溶解し、その結果、感光層が溶け出すため、膨潤率は負の値となる。露光量を上げると、重合が進行し、膨潤率は正の値をとる。また、露光量の増加とともに感光層の膨潤率および膨潤速度が小さくなる。今回、開発したDI用DFRは、露光量8mJ/cm<sup>2</sup>でほぼ十分な膨潤制御ができています。

一般に、露光部分のレジストの膨潤性が高いと、現像工程においてレジスト膜と銅箔面との密着力が低下し、“パターン剥離”と呼ばれる問題が生じる。今回、開発したDFRでは、DFRの膜厚が18μmの時15μm幅の細線までレジストの密着は確保されており、膜厚30μmの時でも25μm幅の細線まで良好な密着が得られている（Table 1）。これは、従来のアナログ用DFRと遜色ない値である。

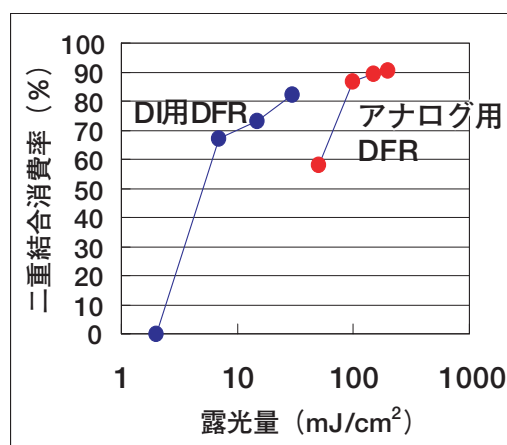


Fig. 5 Difference of the double-bond consumption rate between digital DFR and analog DFR.

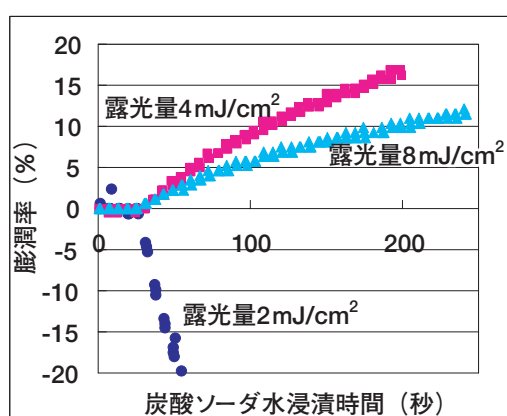


Fig. 6 Relation between the amount of exposure and alkaline swelling of the photosensitive layer.

Table 1 Specification of the Digital DFR.

	RE1801A	RE3001A	備考
厚み	18 μm	30 μm	
感度	10mJ/cm <sup>2</sup>	8mJ/cm <sup>2</sup>	露光量
解像性	L/S=15/15 μm	L/S=25/25 μm	
密着性	L/S=15/75 μm	L/S=25/125 μm	
テント性	φ2	φ4	t1mm基板

### 3.2 支持体フィルムの特性

支持体としては、厚み16～19μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを使用した。DI用DFRで導入されている光重合系はラジカル重合であり、雰囲気中の酸素により重合阻害が発生する。従って、DFRをラミネート後、露光は支持体フィルムを介し、極力酸素を遮断した系で行なわれる。その結果、支持体フィルムの光学特性がパターン記録に影響を与える。特に、レーザー光はコヒーレントな光であり、フィルム中、あるいは表面の異物はレーザー光の散乱を誘発し、露光欠陥の原因となる。

Fig. 7に、一般的にアナログ用DFRに用いられているPET表面と、今回、DI用DFRに用いたPET表面のSEM画像を示す。PET表面に見える突起物は滑り性を付与するための滑剤であり、これはPET内部にも存在する。DI用途には、光散乱の影響を最小限に抑えるために、この粒子径を極限まで小さくする必要があった。また、PET表面に大きな粒子が存在しているとラミネート後の感光層厚みが不均一となり、特に、感光層厚みの薄い品種においては欠陥の原因となる。Fig. 8には、波長408nm、ビーム径φ5mmのレーザー光を該当PETフィルムに照射し、透過光をCCDカメラでモニターして光強度の分散を測定した結果を示す。図中、光強度の強い領域ほど淡色で示されている。DI用に導入したPETフィルムは従来のフィルムに比べ散乱が少なく、ビームスポットがシャープであることがわかる。ビームスポットの光強度は、アナログ用PETフィルムを使用した時に比べて20%程度高い。Fig. 9に、その測定系を図示する。

一方、滑剤の微粒子化により、滑り性の悪化が懸念されるが、粒子密度を高くするなどの効果により同等の潤滑性を得ており、ラミネート時のDFRのハンドリング適性などに障害はなかった。

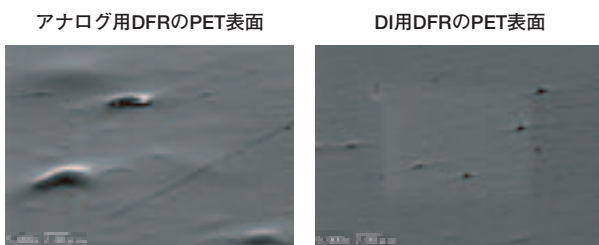


Fig. 7 SEM images of the PET film surface.

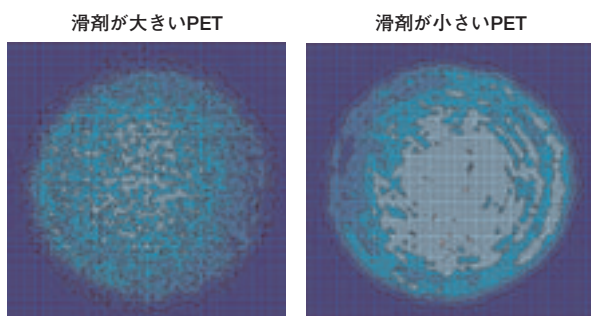


Fig. 8 Distribution of the light scattered by PET film.

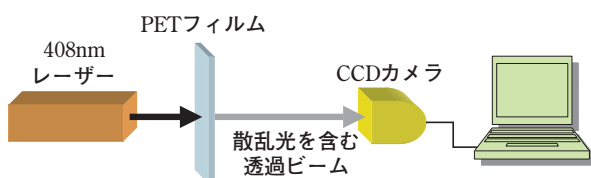


Fig. 9 Light scattering analyzing system.

### 3.3 エッチング

プリント基板の銅回路パターンは、レジスト現像後の非被覆部の銅箔を塩化第二鉄溶液などでエッチングし除去することにより行なう（サブトラクティブ法）。エッチングは、Fig. 3に示した現像後のレジストパターンの谷間に露出している銅箔を溶解・除去する工程であり、レジストパターンの間隔が狭くなるほど、また、レジストパターンの高さが高くなるほど効率が低下する<sup>7)</sup>。従って、高精細を目的とするレジストほど薄膜であることが要求される。

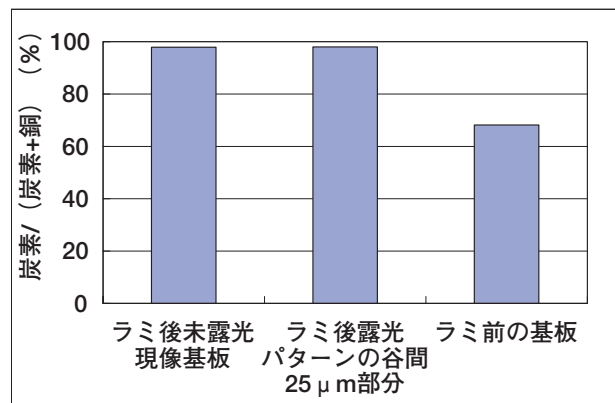


Fig. 10 Amount of carbon on the copper surface.

非被覆部分は、弱アルカリ溶液により未露光レジスト膜が溶解・除去された部分で、見かけ上、銅箔が露出しているように見えるが、さまざまな条件によってエッチング速度が影響されることが知られている。原因解析のために、ESCA（X線光電子分光分析装置）を使い、銅張り積層板表面（深さ約7nmまで）の分析を行なったところ、市販の銅張り積層板表面から有機物が有意で検出された（Fig. 10）。有機物の存在量は炭素/（炭素+銅）換算で約70%にもなることがわかった。ラミ前の銅張り積層板断面のTEM解析により、銅張り積層板表面に厚み30～40nmの有機物層が存在していることを確認した。この有機物は、アセトン洗浄では除去できないほど強固に銅表面に付着している。その結果、DFRのパターニングを完了した現像済み基板の非被覆部においては、現像時に除去しきれなかったDFR残渣と合わせて、ほぼ100%有機成分で被覆された状態になっていることが確認された。ただし、DFR起因成分はアセトン洗浄で容易に除去可能であった。すなわち、エッチング過程において、初期は、シャワーから放出されたエッチング液がDFR由来の数10nm厚に付着した有機物を洗い流し、その後、銅を溶解していくものと推定される。従って、銅張り積層板にもともと付着している有機物を除去すれば、さらにエッチング性を良好化できると考えられる。実際に、DFRの回路パターンを酸素プラズマによるドライエッチング処理することで

エッチング適性が向上し、エッチング後の解像度が $5\mu\text{m}$ 向上した。Fig. 11に、ドライエッチング前後での銅張り積層板上の炭素/(炭素+銅)変化を示す。ドライエッチングを実施することにより、ラミ前の状態よりも炭素/(炭素+銅)が少なくなり、もともと銅張り積層板上に付着していた有機物が除去されることが確認された。

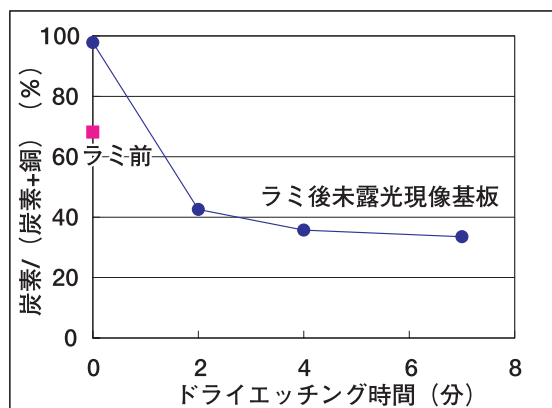


Fig. 11 Relation between the dry etching time and the amount of carbon on the copper surface.

#### 4. INPREXの今後の展望

レーザー露光によるデジタル露光システムは、パターンマスクが不要であり、前工程の回路パターンを読み取り、アライメントを補正しながらパターン露光ができるといった、従来のアナログシステムでは原理的に実現できない特徴を有している。また、小ロット、オンデマンド対応といった生産に対する利便性も高い。

今後、レーザー露光装置、DFRともに高解像化を進めることにより、最終的にはサブミクロンの回路、チップ製造のDI化が可能となる。また、プリント回路

基板作成以外の、FPD（フラットパネルディスプレイ）への展開も望まれている。これらのニーズを的確に把握しながら、デジタル露光システムを発展させていきたい。

#### 5. まとめ

当社は、デジタルイメージング（DI）による新規プリント基板露光システムINPREXを商品化した。われわれは、この露光システムに好適なDI用高感度DFRを新規に開発し、INPREXと組み合わせることで、高感度で高精細なプリント基板回路パターン作成を実現した。高感度化領域で、解像性と密着性が両立したロバスト性の高い感光性材料は、ユーザーにとって使いやすく、かつ信頼性の高いものであると考える。

#### 参考文献

- 1) <http://fujifilm.jp/business/material/circuit/exposure/inprex/>.
- 2) 電子材料. **43** (10), 91-93 (2004).
- 3) 沢野充. 電子材料. **44** (10), 141-145 (2005).
- 4) 高島正伸. 電子材料. **44** (10), 164-165 (2005).
- 5) 杉本栄一. 図解プリント配線板材料最前線. 東京, 工業調査会, 2005, 22p.
- 6) 渋谷明規, 小泉滋夫, 國田一人. 日本印刷学会誌. **42** (4), 214-219 (2005).
- 7) 山本卓也, 中野修, 平澤裕, 片岡卓. エレクトロニクス実装学会誌. **3** (3), 228-233 (2000).

(本報告中にある“INPREX”, “Fujifilm”は、富士写真フイルム(株)の商標です。)

# 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\*\*\*\*

## Trouble Diagnosis of Photosensitive Compositions Defect by MT System in Taguchi Method

Tsukasa ONO\*, Jun OKAMOTO\*\*, Hidenori TAKAHASHI\*\*\*, and Kazumori MINAMI\*\*\*\*

### Abstract

Starting with trouble diagnosis, we have succeeded in consistent manufacture of a high sensitivity dry film resist by adopting the MT system in Taguchi Method for the analysis of the accumulated data relevant to this product without conducting any new experiment. First, we studied data processing methods to calculate determinants. Next, we analyzed the accumulated data to design a high sensitivity dry film based on the MT system.

Through such an approach, the term required for product development was greatly curtailed with a reduced development cost.

### 1. はじめに

2005年6月、当社はプリント基板用デジタル露光システム「INPREX」を開発した<sup>1)</sup>。これと当社開発のドライフィルムレジストを組み合わせ、デジタル露光システムで世界最速のタクトタイムを実現した。そのキー技術の一つは、レジストフィルムの高感度化技術である。

ドライフィルムレジストの構成物である感光性組成物は、目標とする性能を満足するために多くの化合物から構成されている。一般に、組成物中の化合物や配合割合を変更すると、性能Aは改善するが、性能Bは悪化してしまうなどの問題がある。

本研究は、このような課題がある故障診断に、品質工学のMTシステム<sup>2)</sup>を適用したものである。これまで、当社では、品質工学のMTシステムによる診断技術の先駆的研究を行ってきた<sup>3), 4)</sup>。この研究を進展させ、感光性組成物の故障診断に活用した<sup>5)</sup>。

結果として、故障原因が化合物Cの合成時に使用し

ている原材料であることを特定できた。さらに、対策を実施し、化合物の合成と感光性組成物の安定化製造を実現した。また、MTシステムを用いることにより、新たに実験を行なうことなく、既存のデータを活用できた。最終的に、納期短縮、および開発経費削減に成功した。その研究結果を報告する。

### 2. 感光性組成物の概要

本報告における感光性組成物は、主に、バインダー/モノマー/光重合開始剤/添加剤などから構成されている。いわゆる、ネガ型の感光性組成物である。その機能は、露光部分を重合させることで硬化させ、未露光部をアルカリ現像処理で除去する。これにより像を形成する。

求められる重要な機能の一つは、感度である。感度とは、像を形成させるために必要なエネルギー量を示す。生産性向上の観点から、感光性組成物に対する、高感度化の顧客ニーズは大きい。

本誌投稿論文（受理2005年11月24日）

- \* 富士写真フィルム（株）R&D統括本部  
機器開発生産本部  
〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798
- \* Equipment Development and Production Division  
Research & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa  
258-8538, Japan
- \*\* 富士写真フィルム（株）経営企画部  
富士フィルムウエイ推進室  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210
- \*\* Fujifilm Way Management Innovation Office  
Corporate Planning Division, Fuji Photo Film Co., Ltd  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

- \*\*\* 富士写真フィルム（株）R&D統括本部  
有機合成化学研究所  
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200
- \*\*\* Synthetic Organic Chemistry Laboratories  
Research & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan
- \*\*\*\* 富士写真フィルム（株）R&D統括本部  
材料研究本部  
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200
- \*\*\*\* Materials Research Division  
Research & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan



### 3. 背景と目的

感光性組成物中のある化合物Cの製造化準備のために、スケールアップを進めていた。この時、化合物Cのロットによって感光性材料の感度が低下する故障が発生した。その故障解析は、以下の点で困難な状況であった。

- ①製造化段階であるため、ラージスケールの実験は、費用面、日数面で制約が多いこと
- ②他性能の向上を目的とした組成物中の化合物や、配合を変える研究も並行して進める必要があり、実験水準数にも制約があること
- ③固有技術的に故障解析自体がむずかしいこと
  - ・テストピースレベルの一因子実験においても、結果にばらつきが大きく、明らかな傾向はみられなかったこと
  - ・これまでの経験から、化合物Cの感度への影響は低いと思われること

一方、研究開発過程においては、組み合わせ効果が大きいことから、比較的多くの条件で実験が行なわれている。これらのデータを用いて、MTシステムによる故障解析を行なった。また、新たに実験を行なうことなく、短納期、低コストで、故障解析を行なうことをねらいとした。

## 4. MTシステムによる解析結果

### 4.1 MTシステムによる解析法

MTシステムは、正常かつ既知な母集団のデータ（以下、単位空間）から、①未知なサンプルの結果を推定すること（予測）、②異常かつ既知な母集団の異常項目を検出すること（診断）を目的とする情報システム技術である。

従来のMTシステムの手法である「MT法」は、計算過程で逆行列を計算している。このため、データ形式により、行列式の計算ができず、解析できない問題点がある。このため、生データの処理方法が重要な解析技術の一つになる。一方、2005年田口玄一博士より、逆行列を用いず、汎用性の高い新たなMTシステムの手法「T法」が発表された<sup>6)</sup>。

本報告では、①従来のMT法と新たなT法の「予測」精度の比較研究、②MT法による「診断」研究結果、③感光性組成物の改善結果の3つを報告する。

### 4.2 解析用データ

解析用データは、それまで蓄積された感光性組成物中の化合物Cの合成原材料種別、合成条件、化合物の物性値、感光性組成物中の他化合物との配合比率などのデータを用いた。その特徴は以下である。

- ①特性値：感度レベル（ランク）  
露光量を3水準変化させ、水準ごとに感度の変化量をランク付けする。さらに、これらを統合して総

合ランクとした。ランク付け基準をTable 1に示す。

Table 1 Criteria for Sensitivity Ranking.

ランク	感度変化量
1	上昇；20%以上
2	現行同等；±20%以内
3	やや低下；-40～-20%
4	低下；-100～-40%
5	かなり低下；-100%以下

- ②対象数：66個  
ランクごとの対象数はTable 2の通りである。

Table 2 Rank Value Distribution.

ランク値	1	2	3	4	5	計
対象数	5	31	4	5	21	66

\*単位空間；ランク1,2の計36個

- ③項目数：28  
計量値データ7項目、分類データ21項目。

### 4.3 分類データの処理方法

本解析の項目における分類データ21項目を、

- ①計量値、計数値として扱いMT法を適用する場合；条件1
- ②0,1バイナリーデータとして扱い、T法を適用する場合；条件2

の2条件について比較解析を行なった。

(1) 条件1；計量値、計数値のデータ処理法

- ①計量値への変換方法；  
感度に影響を及ぼす特徴量に着目し、その値を用いた。例えば、化合物に含有されるある素材の配合率などである。
- ②計数値への変換方法；  
経験に基づいて順位付けを行ない、この値を用いた。例えば、合成原料のメーカーなどである。

(2) 条件2；0,1バイナリーデータのデータ処理法

0,1バイナリーデータ化においては、項目ごとの水準数nに対し、項目数n-1とした。

分類データをバイナリーデータ化した場合、従来のMT法活用時の課題を以下に示しておく。

- ①項目数が増える。このため、データ数と項目数が比較的同等数の場合、項目数がデータ数を上回り、項目削減、またはマルチ化が必要となる。
- ②単位空間においては、項目データが均一になりやすい。このため、ランク落ちの発生が多い。例えば、Table 3で、項目Aのデータ123、項目Bのデータ122の場合、Table 4形式に変換すると、項目Aの1、項目Bの1、ともに100と同じになる。よって、カテゴリーデータを扱う場合、逆行列を計

算できないことが多くなる。そのため、新手法T法の活用技術が重要となる。

Table 5に分類データ処理後の計算条件を示す。

Table 3 Classification Data.

	項目 A	項目 B	項目 C
対象 No.1	1	3	1
対象 No.2	2	2	1
対象 No.3	3	1	2

Table 4 Binary Data.

	項目 A の 1	項目 A の 2	項目 B の 1	項目 B の 2	項目 C
対象 No.1	1	0	0	0	1
対象 No.2	0	1	0	1	1
対象 No.3	0	0	1	0	0

Table 5 Calculating Conditions.

	条件 1	条件 2
項目数	21	47
分類データの 処理方法	計量値, 計数値	0, 1 バイナリーデータ
解析法	MT法	T法
項目選択方法	①多重共線性のある項目を形式的に削除。 28 → 21 項目 ②マハラノビス距離を用いて SN 比を算出。	①項目 28 をバイナリ化し項目数を 47 に増加。 ②ランクの予測値を用いて SN 比を算出。

#### 4.4 予測結果

Table 5の2条件について、MT法を用いた条件1ではマハラノビス距離を、T法を用いた条件2では予測値を算出した。予測精度の比較には、ゼロ点比例のSN比を用いた。SN比算出においては、信号MにTable 1のランク値を真値として用いた。

また、条件1, 2の真値とマハラノビス距離、予測値の分布をFig. 1, Fig. 2に示す。SN比で比較すると、条件2の方が26.23db改善され、最新のT法の方が予測精度が高い。

#### 4.5 診断結果

Table 5, 条件1のデータを用いて、項目診断を行ない、特性値低下に起因しているパラメータを特定する。感度が低下しているランク5のデータを信号として、項目診断を実施した。項目特性のSN比により要因効果を求めた結果がFig. 3である。なお、直交表は、L32を用いた。

以下に、要因効果図の結果について考察する。

2水準型の要因効果図において、第一水準（有）のSN比が高く、第二水準（無）のSN比が低い、その差の大きいものが影響度の高い項目である。項目水準の有無でSN比差が1.3db以上のものは項目2, 14, SN比差が0.8db以上のものは項目12, 7, 3であった。

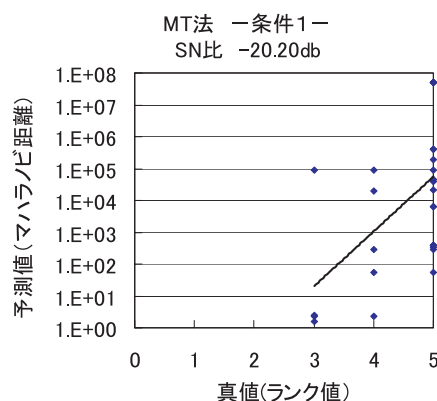


Fig. 1 Truth value and Mahalanobis Distance.

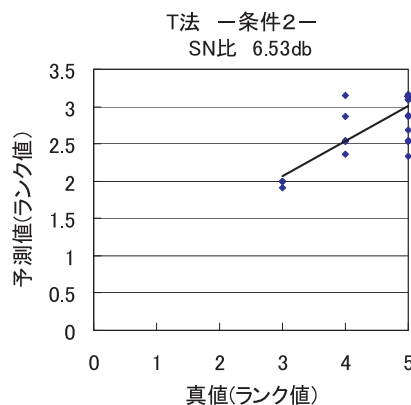


Fig. 2 Truth value and estimation value.

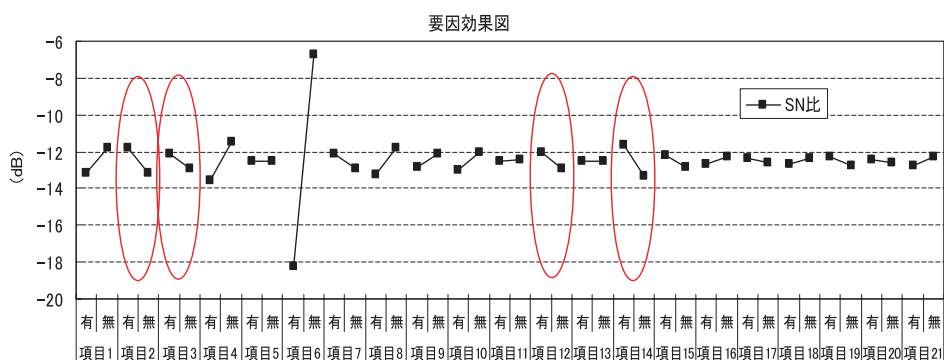


Fig. 3 Graphs of factorial effects.

①項目2；この項目は、化合物Cの合成原材料となる化合物であり、実験前に予想していたものと一致している。研究開発段階において、この化合物について一因子実験を含めいくつかの実験を行なっている。しかし、この要因の効果が現われる場合と、そうでない場合があった。

②項目14；この項目は、化合物Cのベース原材料となる化合物である。項目2と同様、感度に影響を与えることに技術的な説明がつけられる。

また、項目3, 12についても技術的な説明がつけられる。一方、項目7は、化学的に化合物Cを特徴づける特性値ではない。そのため、特性値への影響は少ない。

なお、項目診断はMT法のみ実施している。最新のT法による項目診断は今後の研究課題である。

#### 4.6 改善結果

先のドライフィルムレジストの故障改善のために、項目2を中心に水準を変え、改良品を試作した。その結果をFig. 4に示す。改善後、感度レベルが目標のランク4から2に改善した。

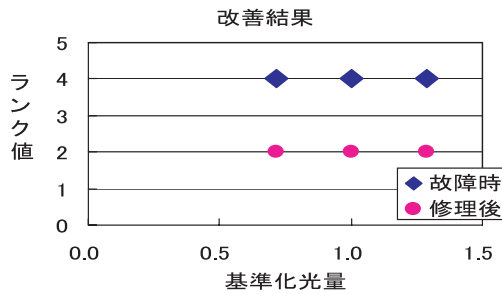


Fig. 4 Improvement by MT method.

#### 5. 考察

品質工学では、事前に故障を起こさないようにL18直交表などによるパラメータ設計を実施している。しかし、①組み合わせ効果の大きい場合、②製造など実験スケールが大きくなる場合は、パラメータ設計の実験制約が大きくなり適さない。よって、MTシステムによ

る問題解決型のアプローチが必要かつ重要になる。

このような問題解決型課題の「新たに実験を行わない」アプローチを、本研究では試みている。そのため、①MTシステム活用技術の向上、②それまでのデータの管理・蓄積が必要条件となる。この場合、本研究のように分類データが多くなるケースがあり、①分類データの処理法と、②T法による実用化研究の向上が重要になる。

#### 6. まとめ

- (1) 故障に寄与している故障要因を、MT法により、「新たに実験を行なうことなく」「短期間」に特定できたことは大きな成果となった。
- (2) T法はMT法よりSN比が大きい。これは、①標準偏差ゼロ、②多重共線性の項目データを採用できたことも予測精度向上の要因の一つと思われる。
- (3) 化合物の故障解析は、組み合わせ効果が大きいため技術的経験によるアプローチが少なくない。MTシステムを適用することにより、システムティックに解析できる見通しを得た。

#### 参考文献

- 1) 沢野充. 電子材料. 44 (10), 141 (2005).
- 2) 田口玄一. 品質工学応用講座 MTシステムにおける技術開発. 日本規格協会, 2002.
- 3) 金沢幸彦, 岡本潤ほか. MTSによる処理液診断システムの構築. 品質工学会誌. 6 (6), 47-52 (1998).
- 4) 石井善雄, 岡本潤ほか. マハラノビス距離を用いた乳化分散物処方の健康診断. 品質工学会誌. 10 (4), 40-45 (2002).
- 5) 小野司, 高橋秀知, 南一守. 第13回品質工学研究発表大会論文集. 298-301 (2005).
- 6) 田口玄一. MTシステムによる予測と推定. 標準化と品質管理. 58 (8), 72-76 (2005).

(本報告中にある“INPREX”は富士写真フイルム(株)の商標です。)

# POF 対応高信頼性赤色半導体レーザー

大郷 毅\*, 向井 厚史\*, 向山 明博\*, 森島 嘉克\*, 浅野 英樹\*, 早川 利郎\*

## High-reliability 660 nm Band Laser Diodes for POF Data Links

Tsuyoshi OHGOH\*, Atsushi MUKAI\*, Akihiro MUKAIYAMA\*, Yoshikatsu MORISHIMA\*,  
Hideki ASANO\*, and Toshiro HAYAKAWA\*

### Abstract

Laser diodes for Plastic Optical Fiber (POF) data links are required stable operation >200,000h at 60°C, 5mW and the transmission speed beyond 1 Gbps. However, commercially available 660 nm band laser diodes have not met these requirements. By optimizing crystal growth conditions and device structures, we have successfully fabricated high-reliability laser diodes with 1.25 Gbps transmission speed. The median time before failure was estimated to be 800,000h. These results indicate that 660 nm band laser diodes are very promising light sources for POF data links.

### 1. はじめに

富士写真フイルム(株)は2002年に開催された「International POF Conference」にて、世界に先駆けてギガbps以上の高速伝送が可能な大口径グレーデッドインデックス型POF(Plastic Optical Fiber)「LUMISTAR」を発表した。そして、翌年の「InterOpt'03」ではファイバ単体だけでなく、富士ゼロックスの通信モジュール技術、フジノンのレンズ技術を融合させた光伝送システムを発表した。これらは、ブロードバンド時代のホームネットワーク用、および各種産業用の大容量信号伝達方法として有望な技術であることから、大きな注目を浴びた。そして、2004年の12月からはPOFとして初めて30mクラスの高速度デジタル映像光リンクを実現した「光DVI(Digital Visual Interface)リンクシステム」が販売されている<sup>1)</sup>。

POF通信光源としては、発光ダイオード、共振器型発光ダイオード、半導体レーザーなどが候補として挙げられている<sup>2)</sup>。しかし、発光ダイオードは変調速度が100Mbps程度であるため、より早いデータ伝送のためには高速変調が可能な半導体レーザーが必要となる。また、光ファイバにおける光伝送距離は伝送中の光吸収と拡散によって決まるが、POFではFig. 1のような伝

送損失の波長依存性を示し、660nm帯に損失の少ない領域が存在する。そのため、吸収損失の少ない660nm帯の赤色半導体レーザーがPOF通信光源として期待されている。しかしながら、一般的に光通信用半導体レーザーとして用いられている赤外レーザーと比較して、熱抵抗やキャリアオーバーフローが生じやすい赤色半導体レーザーは長期間駆動による特性劣化が大きく、光通信用としての寿命特性を満たすことは大きな技術課題であった。実際、DVD用半導体レーザーとして開発されている市販の660nm帯半導体レーザーの寿命特性は数千時間レベルであり、光通信用途として望まれる60°C、5mW駆動にて20万時間レベルの寿命特性にはほど遠いのが現状である。また、高速変調特性についても数100Mbpsレベルであり、高速光通信光源として使用できるものではなかった。

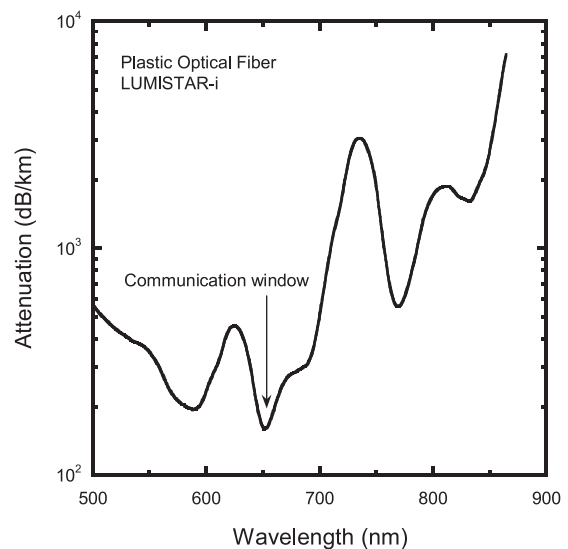


Fig. 1 Attenuation of a PMMA plastic optical fiber.

本誌投稿論文(受理2005年11月30日)

\*富士写真フイルム(株) R&D統括本部  
先進コア技術研究所  
〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

\*Advanced Core Technology Laboratories  
Research & Development Management Headquarters  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa  
258-8538, Japan



われわれは結晶品質の向上、および素子構造の最適化により低動作電流化を行ない、他社の赤色半導体レーザーの寿命特性を大幅に凌駕する80万時間の寿命特性(60℃, CW, 5mW 駆動における平均寿命)を実現することに成功した。また、変調特性についても素子内部の寄生容量を低減することにより、1.25Gbpsの高速伝送特性を実現させ、赤色半導体レーザーが光通信光源として適用可能であることを明らかにした。本稿では、その素子性能と、高信頼性化および高速変調特性を実現させた技術について解説する。

## 2. 素子構造

赤色半導体レーザーの結晶成長には、減圧MOVPE(有機金属気相成長)法を用いた。この成長方法は、原料を有機金属の形で供給することに特徴があり、結晶の組成・膜厚の制御性および均一性にきわめて優れている。原料ガスは、トリエチルガリウム(TEG)、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルインジウム(TMI)、アルシン(AsH<sub>3</sub>)、ホスフィン(PH<sub>3</sub>)、p型ドーパントとしてジエチル亜鉛(DEZn)、n型ドーパントとしてシラン(SiH<sub>4</sub>)を用いた。

Fig. 2に、今回採用した埋め込みリッジ型半導体レーザーの構造を示す。このレーザーは、GaAsからなる電流狭窄層がリッジ部外領域にて活性層に近接しているため、GaAsによる吸収損失により実効屈折率実数部がリッジ部内領域に比べて小さくなり、これにより形成された実効屈折率差により光の閉じ込めを行なっている。



Fig. 2 Typical structure of a 660 nm band laser diode.

実際の成長方法を以下に述べる。n-GaAs基板の上にn-GaAsバッファ層、n-(Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>Pクラッド層、GaInP多重量子井戸活性層、p-(Al<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>Pクラッド層、p-GaAsキャップ層を順次成長する。次に、フォトリソグラフィ工程とエッチング工程によりリッジ構造を形成した後、2回目の結晶成長によってリッジ側面にn-GaAs電流狭窄層を成長する。その後、3回目の結晶成長によりp-GaAsコンタクト層を形成する。続いて、p型およびn型電極を形成し、へき開により端面を形成後、端面保護と反射率制御のために端面にコーティングを行なう。この端面がレーザー発振のための反射鏡となる。素子はチップ化したのち、9.0mmφキャンパッケージにジャンクションアップ実装を行なった(Photo 1)。



Photo 1 660 nm band laser diodes.

## 3. 高信頼性化技術

半導体レーザーをある一定の出力にて連続動作させると、素子劣化に伴い駆動電流値が増加していく。駆動電流値が増加すると素子内部における発熱が増加し、劣化がさらに加速される。赤色半導体レーザーは赤外半導体レーザーに比べて熱抵抗が高く、また、量子井戸層とp型クラッド層間での伝導帯側ヘテロ障壁が低く、電子のオーバーフローが生じやすい<sup>3)</sup>のために、駆動電流値の増加に伴う劣化増加の傾向が顕著である。

Fig. 3は、われわれが作製した赤色半導体レーザーにおける推定寿命と動作電流密度との関係を示したものである。比較のため、940nm帯赤外半導体レーザーにおける特性も示した。両者ともに推定寿命が駆動電流密度に対して相関を示すが、赤色半導体レーザーのほうが駆動電流密度の変化に対する推定寿命の変化が大きいことがわかる。これは、赤色半導体レーザーの信頼性化を向上させるためには動作電流の低減が重要であることを示している。そこで、われわれは動作電流を低減するためにAlGaInP結晶品質の向上、および素子構造の最適設計を行なった。ここでは、結晶品質の向上技術について述べる。

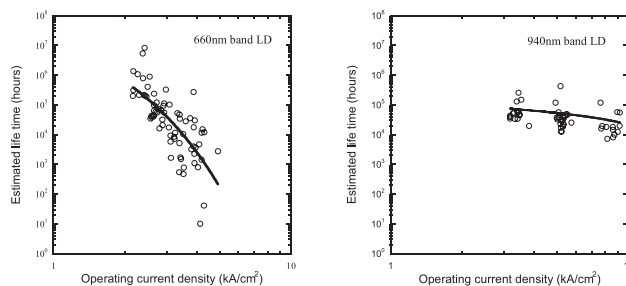


Fig. 3 Lifetime dependence on initial operation current density.

赤色半導体レーザーに用いられているAlGaInP系材料は、結晶成長条件により表面モフォロジが大きく変化することが知られている。半導体レーザーの発光部とな

る量子井戸層は、このAlGaInPクラッド層およびガイド層上に形成されるが、AlGaInP結晶の表面上に凹凸が存在するとヘテロ接合界面における散乱損失の要因となるだけでなく、量子井戸層のような厚さ数十オングストロームの薄膜を形成する際に、膜厚揺らぎを生じさせて半導体レーザの特性を悪化させる要因になると考えられる。そこで、われわれはAlGaInP結晶の表面平滑性を向上させるため、結晶成長条件の最適化を行なった。Fig. 4は、異なる条件にて成長したAlGaInP結晶における表面モフォロジのAFM像を示したものである。この成長条件により、作製した赤色半導体レーザの電流-光出力特性をFig. 5-1、およびFig. 5-2に示すが、表面モフォロジの平滑化によって電流閾値および駆動電流値が大幅に低減し、最高発振温度が20度上昇していることがわかる。

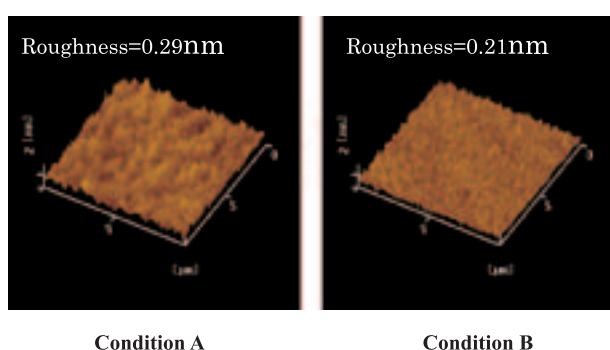


Fig. 4 AFM images of AlGaInP bulk's surfaces.

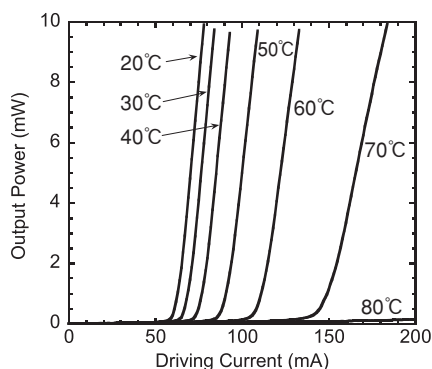


Fig. 5-1 Temperature dependence of output power vs cw current (Condition A).

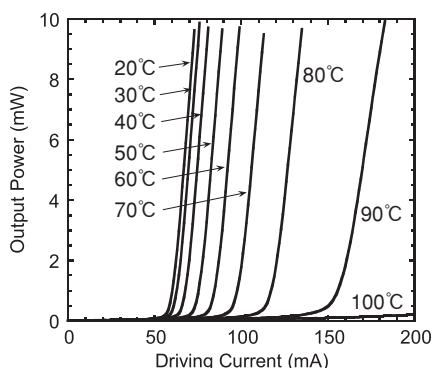


Fig. 5-2 Temperature dependence of output power vs cw current (Condition B).

低駆動電流値化した素子の寿命試験結果をFig. 6に示す。グラフの縦軸は、5mW出力に必要な駆動電流値を初期駆動電流値で規格化した値である。5mW、70℃という実駆動条件よりも厳しい試験条件にもかかわらず、1万時間を経過しても目立った劣化はなく、安定動作が得られている。次に、試験環境温度Ta=70℃、80℃、90℃で行なった5mW出力の通電試験によって得られた素子の推定寿命をプロットした結果をFig. 7に示す。平均寿命が長い半導体レーザでは、このように高温環境下での動作により、素子の劣化を物理的、時間的に加速させた加速寿命試験がよく用いられる。温度による劣化の加速係数は、各試験条件における半導体レーザの劣化率から算出した。しかし、試験環境温度Ta=50℃と70℃とではレーザの劣化率に顕著な違いが見られなかったため、文献より加速係数（活性化エネルギー）を1eVと仮定した<sup>4)</sup>。この結果から、本素子の60℃、5mWにおける平均寿命は80万時間、故障率1%において24万時間と見積もることができる。この値は、寿命仕様（60℃、5mWにおいて平均寿命20万時間）を大幅に超える値であり、赤色半導体レーザとして世界最高の寿命性能を達成している。

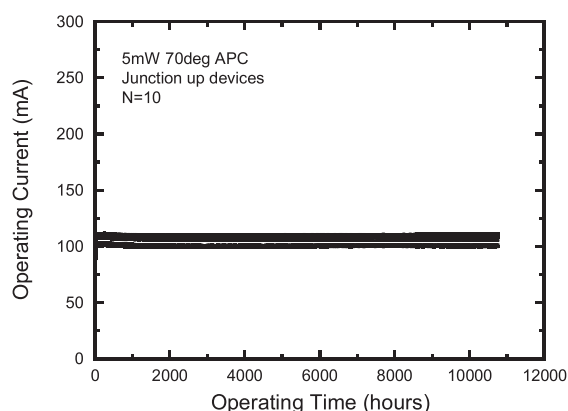


Fig. 6 Lifetime test results for 660 nm band laser diodes.

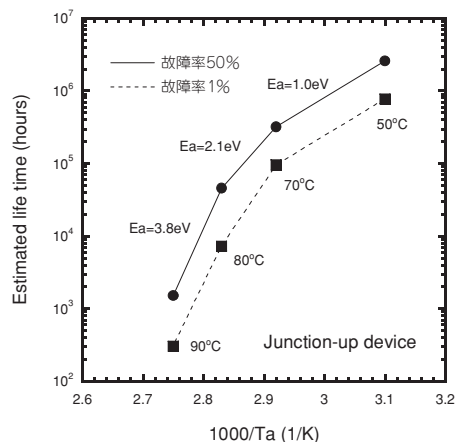


Fig. 7 Estimated Lifetime of 660 nm band laser diodes.

## 4. 高速変調技術

半導体レーザにおける高速変調特性は、周波数依存性を有しているボンディングワイヤにおけるインダクタンス成分、およびSiO<sub>2</sub>絶縁膜と電流狭窄層のpn接合部におけるキャパシタンス成分により決まる。そこで、われわれはFig. 2の素子構造から等価回路モデル(Fig. 8)を立て、高速変調特性のシミュレーションを行なって、電流狭窄層のpn接合部におけるキャパシタンスが最も変調特性を律速している要因であることを見出した。つまり、半導体レーザを高速変調させた時に、高周波成分が電流狭窄層のpn接合部におけるキャパシタンスを通して流れてしまうため、変調特性が数100Mbpsに制限されてしまうのである。

そこで、電流狭窄層のpn接合部におけるキャパシタンスを電気的に分離するため、Fig. 8に示すように発光領域の外側に溝の形成を行なった。Fig. 9は溝形成後の素子を1.25Gbpsのランダム信号で変調したときのアイパターンを示したものであるが、良好なアイ開口が得られている。これは、本レーザにて1.25Gbpsでの高速変調が可能であることを示している。

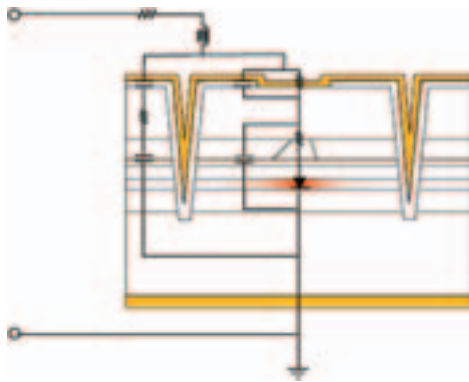


Fig. 8 Schematic diagram of electrically equivalent circuit.

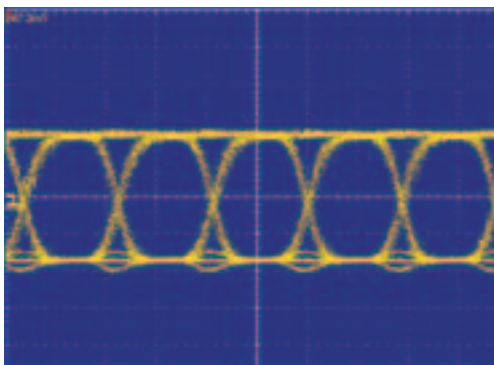


Fig. 9 Eye pattern of 1.25Gbps pseudo-random signals.

## 5. まとめ

POF光通信用光源として要求される波長特性(660nm帯)、高速変調特性(1.25Gbps)、高信頼性(60℃, 5mWにて平均寿命20万時間以上)を満たす赤色半導体レーザを開発した。信頼性については、放熱特性の改善が期待できるジャンクションダウン実装により、さらなる長寿命化が期待できる。

## 参考文献

- 1) 中村善貞, 水嶋康之, 佐藤真隆, 加藤三紀彦, 大橋雄一. 富士フイルム研究報告. No.50, 64-68 (2005).
- 2) John D. Lambkin, Thomas McCormack, Timothy Calcert, Thomas Moriarty, ICPOF. 15-18 (2002).
- 3) Gen-ichi Hatakoshi; Kazuhiko Itaya; Masayuki Ishikawa; Masaki Okajima; Yutaka Uematsu. IEEE J.Quantum Electron. **27**, 1476-1482 (1991).
- 4) K.Endo; K.Kobayahi; H.Fujii; Y.Ueno. Appl. Phys. Lett. **64** (2) 146-148 (1994).

(本報告中にある“LUMISTAR”は、富士写真フイルム(株)の商標です。)

# 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\*\*

## Tribological Properties and Applicability of Disk-like Compounds

Ken KAWATA\* and Nobuyoshi OHNO\*\*

### Abstract

Viscosity of disk-like compounds (DLCs) has been evaluated from the tribological aspect. The reduced "Miesowicz viscosity" that homeotropic aligned DLC might show along shear direction was confirmed for the first time. The viscosity-pressure modulus of DLC was smaller than that of paraffin mineral oil. It was because of the peculiar property of DLC whose radial side-chains have relatively large free volumes. Frictional behavior of DLCs was analyzed under point and line contacts. In both cases, DLCs have proved to show lower friction within elasto hydrodynamic lubrication, especially in case of liquid crystals than non-liquid crystals.

### 1. はじめに

当社は、TFT液晶ディスプレイの視野角改良の機能をもった光学補償膜(WV film)を商品化することによって、円盤状液晶化合物を世界初、唯一、実用化している<sup>1), 2)</sup>。そして、当社には、その開発が始まった1993年から今日まで、膨大な数の円盤状化合物のライブラリーと付随する素材技術の蓄積がある。従って、その蓄積の有効利用、例えば、円盤状化合物に関わる独自技術を別の視点から新たな用途に展開させることは、現行、未来双方の技術にさらにシナジー効果としての優位性を増し加えることが期待される。

本報告では、円盤状化合物が粘性という力学的性質にも構造由来の特異的性質があり、特に、トライボロジー的用途に潜在的な能力を有する可能性があることを示す<sup>3)-5)</sup>。

### 2. 円盤状化合物の特徴的機能

研究の対象となる円盤状化合物について、その構造的特徴は、平面性、中心核また環状核に放射状構造側鎖を配することであり、物性的特徴は、その構造的異方性に由来して形成される集団的異方性配向に起因する光学的(分極率)異方性、電子的(電子・電荷輸送性)異方性、そして、力学的(粘度)異方性が発現す

ることである。

それらの機能の展開例としては、光学的(分極率)異方性に関しては、1977年インドの物理学者Chandrasekharにより円盤状液晶が発見されて<sup>6)</sup>すぐに、ディスプレイ用液晶としての検討がなされたが、高粘性ゆえに実用には到らなかった。しかし、冒頭に述べたように、当社では、液晶ディスプレイ中で駆動する直線的分極性の棒状液晶に対し、光学的に正反対の円盤状液晶の平面的分極性に着目し、塗布薄膜でのhybrid配向構造の制御とその固定化技術を確立することにより、三次元的な光学的補償機能膜として、唯一、円盤状液晶を実用化した。

電子的(電子・電荷輸送性)異方性に関しては、これまでのほとんどの研究が、広い $\pi$ -共役平面を有する円盤状液晶の特徴的な積層構造による優れた電荷輸送能に集中してきたといってもよいだろう<sup>7)</sup>。フタロシアン系での0.71cm/V·secが現在までの最高値であるが、いまだに、デバイス化するだけの広面積の安定な高秩序配向層の実用レベルでの形成技術がないために、実用化された例はない。

一方、本報告に関連する力学的(粘度)異方性に関しては、円盤状液晶化合物が低摩擦係数を示したという報告と特許は散見される<sup>8), 9)</sup>が、これまで系統的な研究はなされてこなかった。

本誌投稿論文(受理2005年12月9日)

\* 富士写真フイルム(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  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\* 佐賀大学工学部機械システム工学科  
〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町1

\*\* Department of Mechanical Engineering  
Faculty of Science and Engineering, Saga University  
Honjo-machi, Saga-shi, Saga 840-8502, Japan



### 3. 円盤状化合物の粘性

#### 3.1 粘度の異方性

棒状のネマティック液晶化合物が摩擦などの剪断力によって、容易にその摺動方向に慣性軸を配向させる性質はよく知られている。そして、その剪断方向の粘度は、他の垂直な二方向より小さく、その現象は Miesowicz 粘性として知られている<sup>10)</sup>。この粘度異方性の説明としては（反応速度論による熱活性化モデルを用いるなら）、液体の粘度は、分子がエネルギー障壁を越えて隣接する空孔へ移動するために必要な活性化エネルギーによって決定されるから、細かくは分子内の立体構造、長さ、大きさ、分子間力などが影響するが、おおむねその移動方向の（拡散）断面積の大きさに依存し、棒状分子はその長軸方向の断面積が最も小さく、粘度も小さいと説明される。

一方、円盤状ネマティック液晶は、剪断によって界面を効率的に覆うように水平に配向する傾向が強い。従って、水平に配向した円盤状分子では、その摺動方向である界面に平行な方向の（拡散）断面積は小さく、従って、無配向状態の時より粘度も小さいと期待される。

Miesowicz 粘度(配向異方性粘度)の定義

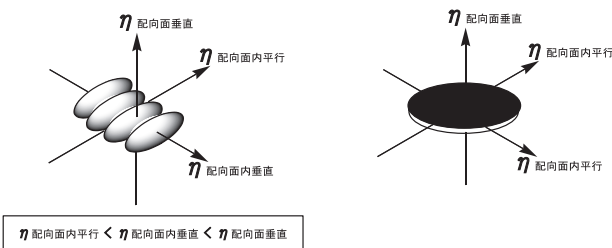


Fig. 1 Miesowicz viscosity.

90℃から130℃までネマティック相を示す円盤状液晶 DLC 1 を、KBr 板上で液晶相になる 90℃以上に加熱し、結晶が融解し流動して形成される薄膜を顕微 FT-IR を用いて等方性液体となる 140℃までスペクトル測定を行った。測定には、日本分光(株)製 FT-IR400, 顕微分光装置は日本分光(株)製 MICRO20, 顕微加熱装置はメトラ社製 FP-80HT ホットステージを用いた。そのスペクトル強度の温度依存性の解析により、DLC 1 は液晶相を呈する 90℃から 130℃の間で、低温であるほどその  $\pi$ -共役面を KBr 面に水平に配向させて並ぶことを確認した。すなわち、 $\pi$ -共役面内の結合であるアセチレン結合、中心環の  $-C=C-$  結合、側鎖ベンゼン環の  $-C=C-$  結合、側鎖ベンゼン環に置換するアルコキシ基の  $-C-O-$  結合の強度は温度上昇と共に減少し、一方、水平配向しているなら最も吸収強度が小さくなる側鎖ベンゼン環の  $=C-H$  面外変角振動の強度は、温度上昇と共に増加し、偏光顕微鏡の光学形態の観察結果とともに、DLC 1 の水平配向性を支持する結果を得た。

DLC 1

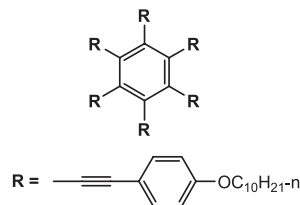


Fig. 2 Structure of DLC 1.

DLC-1の配向秩序の温度依存性

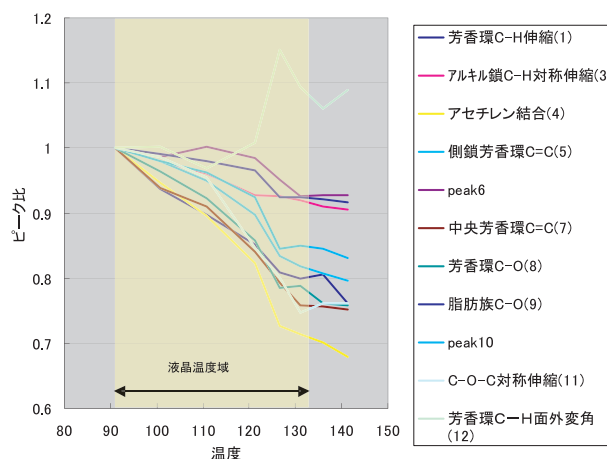


Fig. 3 Temperature dependence of the optical densities of the main spectral components of DLC 1.

次に、コーンプレート型の回転粘度計を用い、100  $\mu$  m の液膜の 140℃から 90℃までの降温過程の粘度を測定した。Fig. 4 に示すように、130℃の液晶領域に入るとすぐに粘性が低下することがわかった。粘性の低下は、単に液晶相に入るだけでなく、全分子が一定方向に向くモノドメイン一軸配向状態になれば起こり得ない現象である。108℃以下で粘性が上昇しているのは、これ以上の粘度では 100  $\mu$  m の液膜全体でモノドメイン一軸配向できなくなるためと推測される。

DLC-1の粘度の温度依存性

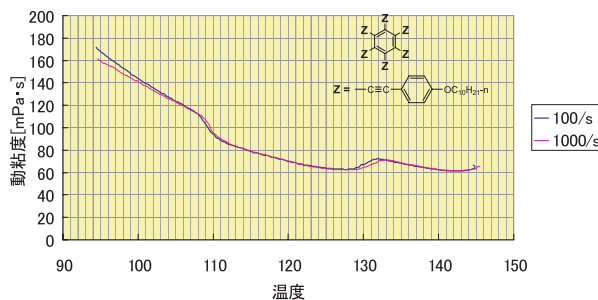


Fig. 4 Temperature dependence of the viscosity of DLC 1 measured by rotary viscometry.

上記の二つの実験は、円盤状分子による Miesowicz 粘性の現象を示唆している。すなわち、DLC 1 が摩擦場のような剪断場で界面に水平配向すると、異方性粘性の現象が起こり、その剪断方向の粘度が無配向の等方性粘度より小さくなったからである。

しかし、それ以上に、Fig. 4のDLC 1の粘度が130℃から108℃まで同じ程度の低粘性の寄与を示したことが興味深い。液晶の配向秩序度という尺度では、130℃付近では無配向に近い状態にあり、光学的位相遅延効果なら等方性液体に酷似した性質を示すが、力学的粘性の観点からは高秩序配向状態に近い低粘性を示すのだろうか。力学的粘性効果は、光学的位相遅延効果が現れるより小さい配向秩序度で表れるのではないかと期待されるのである。

日常生活の場で、潤滑剤を使って滑りをよくする摩擦部位としては、自転車のホイールの軸受、各種ネジなどさまざまあるが、実際にその隙間は決して大きくはなく、潤滑油膜の最も薄い部分の厚さは大抵は数 $\mu\text{m}$ 以下である。仮に、上記の回転粘度計の液膜間隙を1 $\mu\text{m}$ にすると、剪断力は100倍になり、非常に大きな剪断力が摩擦界面には働くことになる。さらに、最近の研究では、界面近傍では棒状分子がおおよそ分子8層程度までは、積層構造をとっていることが確かめられている<sup>11)</sup>。だから、必ずしも液晶でなくとも、実際の摩擦場で強い剪断を受けた円盤状化合物が界面近傍の配向にも促進されて、DLC 1に見られたような低粘性化が起り得る化合物群が存在することに大いに期待を寄せているのである。

### 3.2 粘度の圧力依存性

摩擦場が意外に高剪断場であることを先に述べた。しかし、同時に非常に圧力の高い場でもある。仮に、100gのボールペンを平滑なガラス面上に立てたら、そのペン先は50 $\mu\text{m}$ 径程度のニュートンリング干渉縞を形成する。その50 $\mu\text{m}$ 径部分には約1ton/cm<sup>2</sup>(=約0.1GPa)の圧力がかかっている。ガラスはもちろん、鋼鉄でも若干歪む圧力である。実際の摩擦場は、意外に高剪断、高圧力場なのである。だからこそ、その間隙で機能する素材の粘度の圧力依存性は非常に重要な因子であることがわかる。

液体の粘度の圧力依存性はBARUSの式で表される<sup>12)</sup>。すなわち、液体の粘度は圧力の増加に対して指数関数的に(非常に)増加し、しかも、その値は素材によって異なる。従って、Fig. 5は、常圧では、灯油と蜂蜜程度の粘度差があっても、素材の $\alpha$ すなわち粘度圧力係数によっては、摩擦の高圧場で粘度の逆転、すなわち、より低粘性、低摩擦という現象が起り得ることを示している。

$$\eta = \eta_0 \exp(\alpha P)$$

但し、 $\eta_0$ は常圧粘度、 $\alpha$ は粘度圧力係数、 $P$ は圧力を表す。

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \alpha P$$

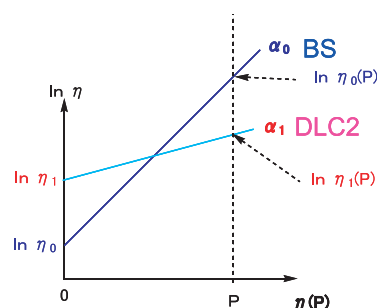


Fig. 5 Conceptual diagram on viscosity dependence on pressure.

そこで、円盤状化合物DLC 2について、その粘度の圧力依存性を佐賀大学工学部 大野信義教授に測定していただいた。比較化合物として、DLC 2より低粘性のパラフィン系鉱物油BSを用いた<sup>13)</sup>。

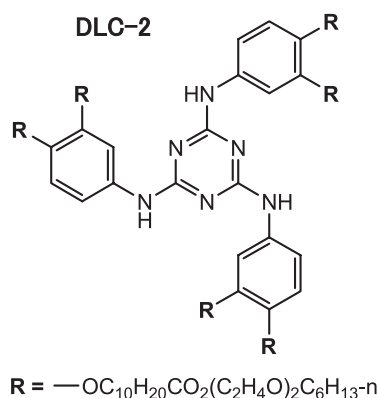


Fig. 6 Structure of DLC 2.

Fig. 7に示すように、常圧では、パラフィン系鉱物油BSはDLC 2より低粘性であるが、摩擦場を想定した0.35GPaの高圧力では、測定温度全域で粘性が逆転した。すなわち、40℃の圧力場では、DLC 2は40倍に粘度が増加し、パラフィン系鉱物油BSは200倍に増加することがわかった。

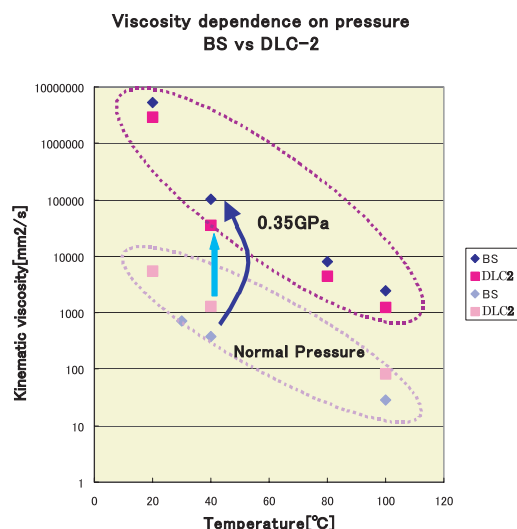


Fig. 7 Viscosity comparison between DLC 2 and mineral oil under normal and high pressure conditions.

Fig. 8は、DLC 2の粘度圧力係数 $\alpha$ を既知物質の粘度圧力係数 $\alpha$ と比較した図である。

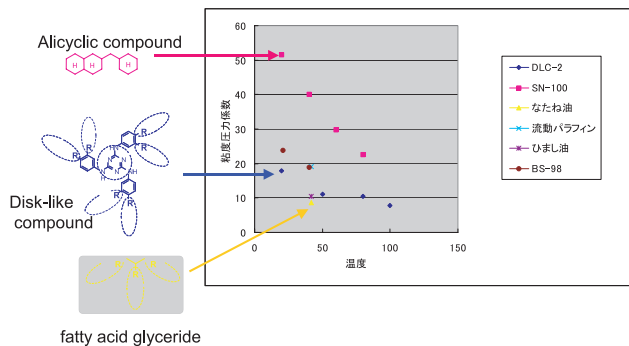


Fig. 8 Comparison of the viscosity-pressure modulus of DLC 2.

この図にある化合物の構造を見比べてみると、分子に「遊び」のある構造ほど粘度圧力係数が小さいように見える。液体の粘性は、液体の体積中に占める分子の占有体積と、液体の熱膨張によって生じる自由体積の比によって決定されるという自由体積モデルの考え方があり、その基礎となる式は、Doolittleによる下式で表わされる<sup>14), 15)</sup>。

$$\eta = A \exp(BV_0/V_f)$$

ただし、 $\eta$ は粘度、 $V_0$ は分子の占有体積、 $V_f$ は自由体積を表わす。

このDoolittleの式とBARUSの式を比較すると、粘度圧力係数 $\alpha$ が分子の自由体積に逆比例する関係にあることがわかる。すなわち、粘度圧力係数が小さいことは、分子の自由体積が大きいことを示唆している。この視点から円盤状化合物をみると、われわれが研究の対象としている円盤状化合物は、共通して放射状に側鎖を伸ばしており、必然的に、扇形の自由体積を高配列状態においても確保できていることがわかる。従って、側鎖を放射状に有する円盤状または平板状化合物は、その占有体積に比べ、共通して多くの自由体積を有し、それゆえに小さな粘度圧力係数を示す。すなわち、高圧下でも粘度が相対的に小さく、高圧下でより低粘性、低摩擦性を示すことがわかった。

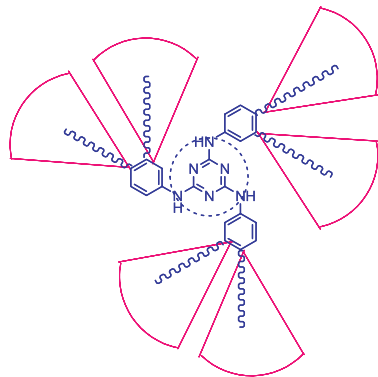


Fig. 9 Relation between the occupied and free volumes of DLC 2.

これらの知見をまとめると、『円盤状化合物は、高剪断、高圧下、すなわち、より厳しい摩擦環境でより低

粘性、低摩擦性を発現する潜在的な能力を有する』という、トライボロジー面での非常に好ましい力学的物性を有していることがわかる。

#### 4. トライボロジーへの応用の可能性

トライボロジーとは、『相対運動下で相互作用を及ぼしあう表面およびそれに関連する諸問題実地応用の科学技術』と定義されている。そのなかでも、歯車、転がり軸受、カム-タペット、トラクションドライブなどのような外接的接触状態にある潤滑面では、きわめて狭い接触面積に高い荷重が集中する状態にあるために、接触圧力が高く、接触面の弾性変形さえ無視できなくなる。このような領域を、弾性流体潤滑 (Elastohydrodynamic Lubrication, 略してEHL潤滑) という。この領域は理論的解明が進んでおり、定量的解析が可能である。

第3章に述べたように、円盤状化合物は、この弾性流体潤滑領域で最も好ましい性能を発揮すると期待される。

##### 4.1 DLC 2の弾性流体潤滑領域での摩擦係数や膜厚の温度や剪断力依存性

円盤状化合物のトライボロジー的性質について、より正確に把握するために、九州工業大学工学部 兼田 楨宏教授に弾性流体潤滑領域を中心に、DLC 2の摩擦係数や膜厚の温度や剪断力依存性について、詳細に評価していただいた。この場合も、比較としてパラフィン系鉱物油BSを用いた<sup>16)</sup>。

評価装置は基本的に、軸受用鋼球(半径 $R = 9.525\text{mm}$ 、表面粗さ $R_a = 20\text{nm}$ )とガラス円板で構成される点接触(等価弾性係数 $E = 117\text{GPa}$ )において、その隙間に介在する円盤状化合物2の摩擦係数および接触中心部の膜厚が測定できるように構成されている。

Fig. 10, Fig. 11はおのおの、無次元荷重 $W = 1.88 \times 10^{-6}$ (最大ヘルツ圧 $= 0.53\text{GPa}$ )、滑り率 $\Sigma = -1$ の条件に

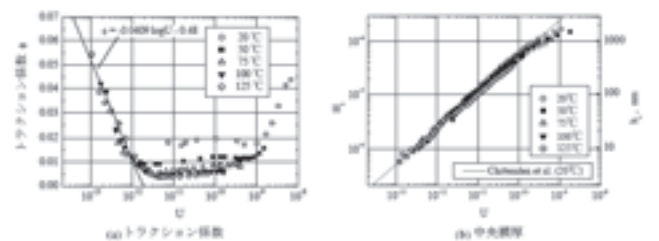


Fig. 10 Influence of non-dimensional velocity upon the friction coefficient and film thickness of DLC 2.

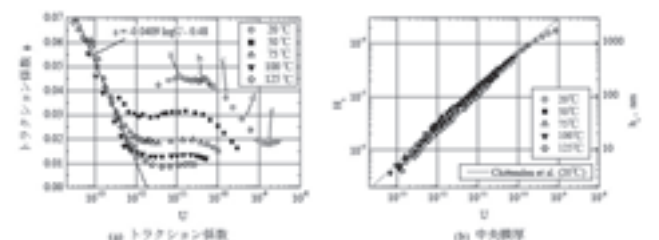


Fig. 11 Influence of non-dimensional velocity upon the friction coefficient and film thickness of Paraffin mineral oil BS.







両化合物の特徴的な差異は、約100MPa以下の流体潤滑領域では配向が期待できない非液晶DLC 3は、高粘性になる低温領域で顕著に高摩擦係数化しているが、配向が可能な液晶DLC 1は、結晶に近い低温域に向かって逆に低摩擦係数化している。室温液晶の有用性を示唆するデータである。

さらに、EHL領域での摩擦係数が、DLC 1の方が0.03まで低下している。これは、液晶の配向によるMiesowicz粘性効果を強く示唆するデータである。

## 5. まとめ

円盤状化合物の力学的な特異的粘性に関し、分子構造の特異性の視点から基礎的評価を行なった。円盤状液晶化合物が剪断場で水平配向し、その剪断方向に低粘性を示す現象を確認した。また、円盤状化合物は、放射状に伸びた側鎖の自由体積が大きいいため、高圧下ほど相対的に低粘性になるという、円盤状分子固有の性質を見出した。点接触下および線接触下での円盤状化合物の摩擦挙動を解析し、確かに高圧領域で、また、分子の高秩序配向状態でより低摩擦係数を示すことを確認した。

## 6. 今後の課題

現行の境界潤滑膜技術は、(皮肉にも)すべて環境有害(硫黄, リン, ハロゲン)もしくは懸念物質(重金属)により構成されており、EUでのELV (End of Life Vehicles), WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment), RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)などの環境規制に関する法律が相次いで制定されるような環境意識の高まりの状況下、迅速、かつ抜本的な技術改善が求められている。材料のリサイクルのためには、鋼鉄への非反応性が好ましいが、これらの境界潤滑膜技術はいずれも鋼鉄への反応性が基軸にあり、無害な、“新たな”元素に鋼鉄への強い反応性と安全性を同時に求める代替技術の開発は容易ではない。

一方、円盤状化合物は、界面との非反応による低摩擦性を実現しているが、今後はさらに、耐摩耗性に寄与する有機被膜形成技術を開発する必要がある。その技術は、鋼鉄以外の高硬度が期待される新規材料界面(セラミック, エンジニアリングプラスチック, ダイ

ヤモンドライクカーボンのような鉄以外の無機被膜)にも展開が可能であり、特に、エネルギー、エコロジーの視点からの社会的貢献に寄与したい。

## 謝 辞

円盤状化合物の高圧物性は、佐賀大学理工学部機械システム工学科 大野信義教授に評価および、ご指導いただいた。また、点接触状態での滑り摩擦挙動の詳細を、九州工業大学工学部機械知能工学科 兼田楨宏教授に評価、および、ご指導いただいた。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 品川幸雄, 中村卓, 岡崎正樹, 河田憲, 名和野隆, 中野賢二. 富士フィルム技術報告. No.42, 48-58 (1997).
- 2) Kawata, K.. The Chemical Record, **2**, 59-80 (2002).
- 3) Kawata, K.; Negoro, M.. Synopses of International Tribology Conference Kobe, 2005 G-26, 218.
- 4) Kawata, K.. Proceedings of WTC2005 World Tribology Congress III, WTC2005-63580 in Press.
- 5) 河田憲, 根来雅之. トライボロジー会議予稿集 (東京, 2005-11), 311.
- 6) Chandrasekhar, S.; Sadashiba, B.K.; Suresh, K.A.. Pramana. **9** (5), 471 (1977).
- 7) Hanna, J. Oyobuturi. **68**, 26 (1999), and the references cited in.
- 8) Eidenschink, R.; Konrath, G.; Kretschmann, H.; Rombach, M.. Mol.Cryst.Liq.Cryst.. **330**, 327 (1999).
- 9) Lauer, J.L.; Ahn, Y.J. ; Fischer, T.E.. ACS Symp.Ser.. **441** (Tribol.Liq.-Cryst.State), 61-82 (1990).
- 10) Miesowicz, M.. Nature. **158**, 4001, 27 (1946).
- 11) 松岡広成, 加藤孝久. トライボロジスト. **41** (5), 427-434 (1996).
- 12) C.Barus, Am. J. Sci.. **45**, 87 (1893).
- 13) 濱口正法, 大野信義, 立石賢司, 河田憲. トライボロジー会議予稿集 (東京, 2005-11), 175.
- 14) A.K.Doolittle. J.Appl.Phys.. **22**, 1471 (1951).
- 15) M.H.Cohen; D.Turnbull. J.Chem.Phys.. **31** (1959).
- 16) 野見山知典, 西川宏志, 河田憲, 兼田楨宏. トライボロジー会議予稿集 (東京, 2005-11), 253.

## 印刷発表リスト

「本リストは、2004年12月から2005年11月までに科学技術振興事業団作成のJOIS JICST 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-1721号）。\*印は当社以外の共同研究者」

題 目	著 者	報 告 誌
デジタルイメージングにおける銀塩感光材料技術のポテンシャルティー	高 田 俊 二	日本化学会講演予稿集, 85 (1), 574 (2005)
2004年の写真の進歩	酒 井 栄 一 杉 山 宏 明 市 川 泰 憲* 他	日本写真学会誌, 68 (3), 196-228 (2005)
A Review of the Mechanism of Photographic Sensitivity and Roles of Silver Clusters	Tani T	J Imaging Sci Technol, 48 (3), 278-284 (2004)
デジタルミニラボシステムのためのハロゲン化銀乳剤技術	柴 山 繁 石 坂 達 也 大 島 直 人	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, 2004, 20-21 (2004)
低感度銀塩感光材料を用いた現像実験	田 中 成 明 佐 藤 幸 蔵	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, 2004, 42-43 (2004)
硫黄, セレンおよびテルル増感中心のキャラクタリゼーションと増感機構	森 村 公 保 佐々木 博 友 小 島 哲 郎 井 浜 三 樹 男 山 下 清 司 谷 忠 昭 御 船 博 幸	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, 2004, 56-57 (2004)
放射線の痕跡を追う 新規原子核感材の開発—オペラ実験に使用するニュートリノ検出用原子核感材—	桑 原 謙 一 西 山 伸 吾	日本写真学会誌, 67 (6), 521-526 (2004)
放射線の痕跡を追う 電離放射線に対するハロゲン化銀乳剤の潜像形成機構	井 浜 三 樹 男	日本写真学会誌, 67 (6), 532-537 (2004)
水系熱現像感光材料におけるハロゲン化銀の役割	山 根 勝 敏 山 下 清 司	日本写真学会年次大会講演要旨, 2005, 14-15 (2005)
水系熱現像感光材料の現像銀形態と色調	大 関 智 之 吉 岡 康 弘	日本写真学会年次大会講演要旨, 2005, 16-17 (2005)
カルコゲン増感中心とかぶり中心の光吸収による解析	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, 2005, 40-41 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
チオシアン酸カリウムによる硫黄増感中心の生成位置の制御	御 船 博 幸 吉 田 勇 治 西 川 俊 廣	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 42-43 (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状態分析	谷 忠 昭	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 44-45 (2005)
ハロゲン化銀双晶平板粒子の発生機構に関する研究	大 関 勝 久	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 46-47 (2005)
硫黄増感を施した臭化銀粒子上における潜像中心の形成位置の研究 第3報 チオシアン酸カリウムによる潜像中心の形成位置の制御	御 船 博 幸 吉 田 勇 治 西 川 俊 廣	日本写真学会誌, <b>68</b> (4), 323-331 (2005)
塩化銀における双晶粒子形成に関する研究	大 関 勝 久	日本写真学会誌, <b>68</b> (4), 332-337 (2005)
電離放射線に対するハロゲン化銀乳剤の潜像形成機構 (II) 分光増感した乳剤への適用	井 浜 三樹男	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, <b>2004</b> , 58-59 (2004)
ハロゲン化銀粒子への分子間力による増感色素の多層吸着	鈴 本 毅 山 下 克 宏 饗 場 聡 小 林 克 日 置 孝 徳	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 38-39 (2005)
機能性色素の魅力 銀塩写真用増感色素	日 置 孝 徳	化学工業, <b>55</b> (10), 761-765 (2004)
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	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 575 (2005)
1,1-ジオキソ-1,2,4-ベンゾチアジアジン系新規イエローカプラーの開発	竹 内 潔 上 平 茂 生	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 575 (2005)
光る・輝く・伝える「夜景モード」で明るくキレイ! - 『写ルンです Night & Day』の開発 -	森 谷 光 宏	日本機械学会誌, <b>107</b> (1030), 718-719, III (2004)
高画質デジタルプリントを実現する銀塩カラーペーパーの設計と技術	金 子 朗 首 藤 定 伸 柴 田 直 也 高 田 清 人	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, <b>2004</b> , 18-19 (2004)
ニュートリノ検出用新原子核感材におけるリセット技術の機構解析	谷 忠 昭 桑 原 謙 一 西 山 伸 吾	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, <b>2004</b> , 60-61 (2004)
工業用 X線フィルムシステム分類規格について	窪 田 聡	日本非破壊検査協会大会講演概要集, <b>2004</b> , 秋季, 221-222 (2004)

題 目	著 者	報 告 誌
環境を支える高分子技術 熱現像感光材料の水溶媒塗布と高分子材料	塚 田 芳 久 都 築 博 彦 吉 岡 康 弘	高分子, <b>54</b> (3), 123-125 (2005)
水系塗布技術で製造する医用熱現像感光材料の開発	吉 岡 康 弘 都 築 博 彦 塚 田 芳 久	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 575 (2005)
デジタル時代のカラーペーパー	大 島 直 人	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 576 (2005)
超迅速処理カラーペーパー「EVER-BEAUTY PAPER TYPE II for LASER」の開発	柴 田 直 也 高 田 清 人	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 576 (2005)
ナチュラルフォトシステム(NATURA)の目指すもの	井 駒 秀 人 内 田 充 洋	写真技術セミナー, <b>21</b> , 9-14 (2005)
NATURAL PHOTO SYSTEM の開発	内 田 充 洋 龍 田 岳 一 井 駒 秀 人 石 黒 稔*	FujiFilm Res & Dev, No.50, 4-8 (2005)
フジカラー「EVER-BEAUTY PAPER TYPE II」シリーズの開発	副 島 晋 石 坂 達 也 高 田 清 人 首 藤 定 伸 竹 内 潔 稲 葉 正	FujiFilm Res & Dev, No.50, 15-20 (2005)
インスタックスデジタルフィルム(インスタックスデジタルモバイルプリンターMP-100「Pivi」専用インスタントカラーフィルム)の開発	原 健 史 朝 倉 徹 也 杉 原 幸 一 小 出 智 之	FujiFilm Res & Dev, No.50, 21-23 (2005)
カラーリバーサルフィルムの画像イメージを再現させた高品位デジタルプリントの開発	内 山 高 夫 山 田 誠 金 子 朗 磴 秀 康	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 22-23 (2005)
モバイルプリンター用インスタント感材の開発	原 健 史 小 出 智 之	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 58-59 (2005)
迅速処理適性・高画像堅牢性を有する銀塩カラーペーパーの開発	副 島 晋 高 田 清 人 石 坂 達 也 出 口 泰 章	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 60-61 (2005)
NATURAL PHOTO SYSTEM の開発	内 田 充 洋	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 114-115 (2005)



題 目	著 者	報 告 誌
基本色カテゴリーと AdaBoost による学習を用いた画像の撮影状況判別	赤 堀 貞 登 伊 藤 渡	カラーフォーラム JAPAN 論文集, <b>2004</b> , 17-20 (2004)
カラーフィルムの塗布順序 フィルム裏面からの日付写し込みが赤になる理由	石 井 善 雄	日本写真学会誌, <b>67</b> (6), 579-581 (2004)
ISO 20462(Psychophysical experimental methods to estimate image quality)－画質評価のための心理物理実験方法論－	ト 部 仁	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 24-25 (2005)
美しい階調を創り出すテクノロジー 銀塩感光材料の階調設計	中 村 博 重 金 子 朗 内 山 高 夫 日 吉 弘 測 井 駒 秀 人	日本写真学会誌, <b>68</b> (4), 281-286 (2005)
二次元画像データにおける画像強度	森 啓 司	月刊メディカル・サイエンス・ダイ ジェスト, <b>31</b> (10), 375-376 (2005)
文化財的長期写真耐久性	瀬 岡 良 雄	色材セミナー (中部支部), <b>2004</b> , 1-4 (2004)
写真暗所保存性の新規評価法	瀬 岡 良 雄 内 野 暢 彦 大 倉 卓 二 佐 野 大 徳 林 義 徳	マテリアルライフ学会研究発表会, <b>15</b> , 91-94 (2004)
画像保存に関する海外の学会活動について	酒 井 栄 一	画像保存セミナー, <b>2004</b> , 1-6 (2004)
カラープリントの画像保存性評価と ISO 規格の動向	芝 原 嘉 彦	スガウェザリング学術講演会要旨, <b>39-40</b> , 7-8 (2004)
長期写真暗保存と強制試験との対応 (その1)	瀬 岡 良 雄	日本写真学会秋季大会研究発表会講 演要旨, <b>2004</b> , 84-85 (2004)
暗画像保存性室温寿命の新規予測方法	瀬 岡 良 雄 内 野 暢 彦 大 倉 卓 二 佐 野 大 徳 林 義 徳	日本写真学会誌, <b>68</b> (2), 107-111 (2005)
低温低湿庫の画像劣化停止効果	瀬 岡 良 雄	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 68-69 (2005)
写真用長期低温低湿保存庫における使用条件下でのフィルムの温湿度変化 (2)	瀬 岡 良 雄 坂 本 くらら* 他	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 70-71 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
広告媒体用透過画像の耐光性とその評価法	瀬岡良雄 金子 朗	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 72-73 (2005)
21世紀への提言 第52回 “材料研究はこうありたい” —写真感光材料の経験から—	谷 忠 昭	未来材料, <b>5</b> (5), 52-61 (2005)
2004年のカメラ NATURAL PHOTO SYSTEMの開発	内田充洋 石黒 稔*	日本写真学会誌, <b>68</b> (3), 242-247 (2005)
Study and Control of the Interfacial Mass Transfer of Resist Components in 193nm Immersion Lithography	Kanna S Inabe H Yamamoto K Tarutani S Kanda H Mizutani K Kitada K Uno S Kawabe Y	J Photopolym Sci Technol, <b>18</b> (5), 603-613 (2005)
ArF液浸リソグラフィー用レジスト開発	神田博美 漢那慎一 稲部陽樹 山本 慶 水谷 一良	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 531 (2005)
バイオレットレーザー対応フォトポリマーCTPシステムの開発	渋谷明規 国田一人 小泉滋夫	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 624 (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	FujiFilm Res & Dev, No.50, 55-59 (2005)
CTPと印刷 刷版工程の安定化とFMスクリーン	南部 秀 一	印刷雑誌, <b>88</b> (6), 17-22 (2005)
美しい階調を創り出すテクノロジー 印刷における階調表現	杉 崎 誠	日本写真学会誌, <b>68</b> (4), 309-316 (2005)
バイオレットレーザー対応高感度光重合開始系及びそのフォトポリマーCTPへの応用	渋谷明規 小泉滋夫 国田一人	日本印刷学会誌, <b>42</b> (4), 214-219 (2005)
ビギナーのためのプリント配線板技術のすべて <Part3>プリント配線板の最新成果 ダイレクト・イメージング (DI) 編 1) 各社のダイレクト・イメージング装置 産業用デジタルイメージングシステム「INPREX」	沢野 充	電子材料, <b>44</b> (10), 141-145 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
780nm VCSELs for Home Networks and Printers	Ohashi Y Kato M Nakayama H* 他	Proc Electron Compon Technol Conf, <b>54</b> (Vol.2), 1371-1375 (2004)
モバイルプリンター用インスタント感材の開発	原 健 史 小 出 智 之	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 577 (2005)
新規ゼログラフィックフォトペーパーの開発	村 井 朝 仁 宮 宅 一 仁 藤 本 進 二 後 藤 靖 友 石 塚 弘	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 618 (2005)
ゼログラフィック方式デジカメプリントシステム「新マルチコピー機」用「Fujifilm Xerographic Photopaper」の開発	村 井 朝 仁 宮 宅 一 仁 藤 本 進 二 小 林 正 径 村 田 正 孝 後 藤 靖 友 石 塚 弘	FujiFilm Res & Dev, No.50, 9-14 (2005)
カメラ付き携帯電話用プリンター	青 崎 耕	日本写真学会年次大会講演要旨, <b>2005</b> , 100-101 (2005)
感熱記録材料用支持体としての紙	五十嵐 明	日本画像学会誌, <b>43</b> (4), 260-265 (2004)
TAペーパーの開発	島 田 浩 一	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 579 (2005)
富士フィルムの機能性色素開発～特にフルカラーサーマル記録用機能性色素について	柳 原 直 人	中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, <b>36</b> , 131 (2005)
ビギナーのためのプリント配線板技術のすべて <Part3> プリント配線板の最新成果 ダイレクト・イメージング (DI) 編 2) 各社のダイ レクト・イメージング (DI) 用ドライフィルム 富士フィルムのDI用ドライフィルム	高 島 正 伸	電子材料, <b>44</b> (10), 164-165 (2005)
Compact 10-GHz Nd : GdVO4 laser with 0.5-W average output power and low timing jitter	Ohgoh T Hayakawa T Krainer L* 他	Opt Lett, <b>29</b> (22), 2629-2631 (2004)
Diode-Pumped Passively Mode-Locked Nd : YVO4 Lasers With 40-GHz Repetition Rate	Ohgoh T Hayakawa T Lecomte S* 他	IEEE J Quantum Electron, <b>41</b> (1), 45-52 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
Al フリー高出力半導体レーザとその応用	大 郷 毅 福 永 敏 明 早 川 利 郎	電気学会論文誌 C, <b>125</b> (2), 206-211 (2005)
イメージングプレート (IP) 用 BaFX : Eu '2+' (X = Br, I) 輝尽性蛍光体の X 線損傷過程	加 藤 宗 貴 高 橋 健 治	放射線化学, No.80, 36-40 (2005)
特徴選択機能を持つアンサンブル学習を用いた乳房 X 線像上の異常陰影検出システムの高度化	武 尾 英 哉 根 本 充 貴*	電子情報通信学会技術研究報告, <b>104</b> (579 (MI2004 51 - 80)), 121-126 (2005)
イメージングプレートを用いた IVR 術技における患者皮膚線量の測定	森 啓 司 大 内 浩 子*	アイソトープ・放射線研究発表会要旨集, <b>42</b> , 90 (2005)
高機能化が進むデジタルカメラ デジタルカメラ用撮像素子	三 沢 岳 志	光学, <b>33</b> (9), 544-549 (2004)
デジタルカメラを探る	笹 川 幹 夫	電気学会誌, <b>124</b> (10), 655-658 (2004)
一眼レフ用広ダイナミックレンジ撮像素子の開発	小 林 寛 和 小 田 和 也 西 村 亨 竹 村 和 彦 岩 部 和 記 坂 本 智 洋 山 田 哲 生	映像情報メディア学会冬季大会講演予稿集 (CD-ROM), <b>2004</b> , 8-7 (2004)
広ダイナミックレンジ・イメージセンサ 一眼レフ用広ダイナミックレンジ撮像素子の開発	小 林 寛 和 小 田 和 也 西 村 亨 竹 村 和 彦 坂 本 智 洋 山 田 哲 生	Optronics, No.278, 104-108 (2005)
画像処理の並列型手順の性能解析	武 尾 英 哉 林 真 輝*	電子情報通信学会大会講演論文集, <b>2005</b> , 情報・システム 2, 314 (2005)
一眼レフ用広ダイナミックレンジ撮像素子スーパー CCD ハニカム SR II の開発	小 林 寛 和 小 田 和 也 西 村 亨 竹 村 和 彦 岩 部 和 記 坂 本 智 洋 山 田 哲 生	FujiFilm Res & Dev, No.50, 1-3 (2005)



題 目	著 者	報 告 誌
1/9.7"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 萩 原 達 也 南 逸 司*	FujiFilm Res & Dev, No.50, 30-33 (2005)
【図解】 ビギナーのための半導体デバイス・電子部品ガイド Part2 半導体デバイスの基礎と開発動向 CCDの基礎と開発動向	宮 下 丈 司 梅 津 裕 生	電子材料, 44 (4), 51-55 (2005)
デジタル写真の自動ホコリ除去	中 村 博 明	日本写真学会誌, 68 (2), 160-162 (2005)
デジタルカメラを利用した忠実画像再現システムの開発	蔵 本 昌 之 岩 城 康 晴 ト 部 仁 杉 浦 博 明*	日本写真学会年次大会講演要旨, 2005, 26-27 (2005)
Picture Archiving and Sharing Standard (PASS) デジタル静止画・動画の互換性を保障するための規格	大 塚 秀 一 上 田 豊*	画像ラボ, 16 (9), 54-59 (2005)
ユビキタス時代の画像マネージメント	羽 田 典 久	日本写真学会年次大会講演要旨, 2005, 96 (2005)
一眼レフ用広ダイナミックレンジ撮像素子の開発	小 田 和 也 西 村 亨 竹 村 和 彦 小 林 寛 和 坂 本 智 洋 山 田 哲 生	日本写真学会年次大会講演要旨, 2005, 110-111 (2005)
デジタルカメラの高画質化技術—撮影領域拡大の試み	山 下 仁	日本写真学会年次大会講演要旨, 2005, 112-113 (2005)
Synthesis of FePt and FePtCu Nanoparticles by a Reverse Micelle Method and Studies of Magnetic Recording Media Using Them	Hattori Y Waki K Ogawa K Furusawa G	Trans Magn Soc Jpn, 4 (3), 85-88 (2004)
FePt ナノ粒子媒体における磁気特性及び電磁変換特性の粒子サイズ依存	服 部 康 志 脇 幸 吉 小 池 理 士 神 沢 志 保 井 上 健 一 郎 古 沢 元 一	日本化学会講演予稿集, 85 (1), 505 (2005)
最新の塗布型媒体の性能	村 尾 直 人 江 尻 清 美 齊 藤 真 二 都 丸 美 喜 男	電子情報通信学会技術研究報告, 105 (115 (MR2005 7-15)), 39-43 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
期待を集める多層光メモリ 高効率2光子吸収化合物の開発	秋 葉 雅 温	Optronics, No.283, 184-189 (2005)
TEM その場高分解能観察による FePt 及び FePtCu ナノ粒子の相変態に関する研究	古 沢 元 一 服 部 康 志 脇 幸 吉 仲 西 正 寿* 他	日本金属学会講演概要, <b>137</b> , 153 (2005)
A 11-177 Mbps Recordable Digital Versatile Disc (1-16 × DVD-R) Using a New Dye	Kubo H Shibata M Hashimoto H Morishima S Akiba M Inagaki Y	Jpn J Appl Phys Part 1, <b>43</b> (7B), 5038-5039 (2004)
Magnetic Duplication for Precise Servo Writing on Magnetic Disks	Yasunaga T Nishikawa M Nagao M Suzuki H* 他	IEEE Trans Magn, <b>40</b> (4, Pt.2), 2528-2530 (2004)
磁気転写特性のスペーシング依存性	西 川 正 一 安 永 正 長 尾 信 金子朝子* 他	電子情報通信学会技術研究報告, <b>104</b> (330 (MR2004 11-15)), 25-28 (2004)
磁気転写特性に及ぼすマスター・スレーブ間スペーシングの影響	西 川 正 一 安 永 正 長 尾 信 杉 田 龍 二* 他	日本応用磁気学会誌, <b>29</b> (3), 217-221 (2005)
Progress in organic write-once technology for Blu-ray Disc-recordable and DVD-R media	Kubo H Shibata M Katayama K Takano H Kakuta T Usami Y Watanabe T Nagaoka K Mikoshiha H	Proc SPIE Int Soc Opt Eng, <b>5380</b> , 128-135 (2004)
記録メディアの現状と将来展望 光メディアの変遷と現状, 次世代への要望	多 賀 一 晃	JAS J (Jpn Audio Soc), <b>45</b> (7), 7-10 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
富士ドライケム Na-K-Cl スライドの製造工程における重クロム酸カリウムの代替	寺 嶋 正 明 菲 沢 光 治 高 橋 修 一 瀬志本 修	FujiFilm Res & Dev, No.50, 45-50 (2005)
酵素分析法に基づく中性脂肪測定用多層分析フィルムの開発	村 谷 浩 二 新 井 貴 喜 瀬志本 修 一 石 崎 慶 一	日本食品工学会誌, 5 (3), 187-196 (2004)
The Human Anatomic Gene Expression Library (H-ANGEL), the H-Integrative display of human gene expression across disparate technologies and platforms	Sudo Y Tanino M* 他	Nucleic Acids Res, 33, Database Issue, D567-D572 (2005)
新しいライフサイエンス解析システムルミノイメーリアナライザ LAS-3000 multi color の開発	伊 神 盛 志	FujiFilm Res & Dev, No.50, 39-44 (2005)
プリズム一体型チップを用いる高 S/N SPR センサ	納 谷 昌 之 久 保 隆 森 信 文 清 水 仁 大 塚 尚	FujiFilm Res & Dev, No.50, 51-54 (2005)
乳腺比率に基づく CR マンモグラムの自動分類法	武 尾 英 哉 志 村 一 男 清 水 昭 伸* 他	Med Imaging Technol, 23 (2), 96-105 (2005)
Enhanced Reactivity of Rhizopus oryzae Lipase Displayed on Yeast Cell Surfaces in Organic Solvents : Potential as a Whole-Cell Biocatalyst in Organic Solvents	Kawakami M Shiraga S* 他	Appl Environ Microbiol, 71 (8), 4335-4338 (2005)
化学・日本化学会に期待する-法人正会員からのメッセージ 日本化学会に期待する	古 森 重 隆	化学と工業, 58 (1), 18-19 (2005)
高効率2光子吸収化合物の開発	秋 葉 雅 温 滝 沢 裕 雄 稲 垣 由 夫 谷 武 晴 川 俣 純*	日本化学会講演予稿集, 85 (1), 624 (2005)
Bicontinuous Microemulsion-aided Synthesis of Mesoporous TiO2	Nishimi T Moriguchi I* 他	Chem Lett, 33 (9), 1102-1103 (2004)
マイクロ波誘起プラズマを利用した硫酸アンモニウムの分解	松 本 和 彦 山 上 晃 一* 他	日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, 17, 343 (2004)

題 目	著 者	報 告 誌
1H-ピロロ [1, 2-b] [1, 2, 4] トリアゾール誘導体の合成法開発	嶋 田 泰 宏 伊 藤 孝 之 前 田 英 樹 松 岡 光 進 佐 藤 幸 藏	有機合成シンポジウム講演要旨集, <b>87</b> , 25-32 (2005)
Synthesis and Properties of Fully Aromatic Non-fluorinated Polyimides Exhibiting High Transparency and Low Thermal Expansion	Aiki Y Ishizuka T Ando S* 他	J Photopolym Sci Technol, <b>18</b> (2), 333-336 (2005)
耐光性オキソノール色素の開発と1-16倍速DVD-Rへの応用	稲 垣 由 夫 森 島 慎 一 割 石 幸 司 秋 葉 雅 温 斎 藤 直 樹 市 嶋 靖 司 御子柴 尚 柴 田 路 広 橋 本 浩 一	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 622 (2005)
高分解能TEMによるデンドリマー及び金属ナノ粒子のモルフォロジー解析	宮 戸 健 志 松 並 由 木 背 戸 美由紀	コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, <b>57</b> , 359 (2004)
高分子多孔質メンブランを用いた迅速かつ簡便な核酸抽出法	森 寿 弘 牧 野 快 彦 竹 下 由美子 岩 木 義 英 駒 沢 宏 幸 大 友 弘 子 半 戸 里 江 天 野 芳 和	日本分子生物学会年会プログラム・講演要旨集, <b>27</b> , 874 (2004)
基底状態におけるトランス-スチルベンとその同位元素置換体の振動解析の再検討-電子励起S1状態の振動スペクトルを解析するための基礎として-	河 戸 孝 二 古 屋 和 彦 田 中 文 芸* 他	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 315 (2005)
高分子多孔質メンブランを用いた迅速かつ簡便な核酸抽出法	森 寿 弘 牧 野 快 彦 竹 下 由美子 岩 木 義 英 駒 沢 宏 幸 大 友 弘 子 半 戸 里 江 天 野 芳 和 百 木 康 人	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 473 (2005)



題 目	著 者	報 告 誌
「表面におけるレーザー誘起過程とその応用」チップ 増強型近接場ラマン散乱分光によるナノイメージング	渡 辺 裕 幸 井 上 康 志* 他	表面科学, <b>26</b> (11), 667-674 (2005)
SUBSTITUENT EFFECT ON TWO-PHOTON ABSORPTION PROPERTIES OF FLUORENE DERIVATIVES	Akiba M Inagaki Y Tani T Harada A Kawamata J*	J Nonlinear Opt Phys Mater, <b>13</b> (3/4), 475-479 (2004)
Theoretical Study on Acylacetanilide Azomethine Dyes : A Relationship between Electronic Absorption Properties and Molecular Structures	Ichijima S Kobayashi H	Bull Chem Soc Jpn, <b>78</b> (11), 1929-1938 (2005)
Highly-reliable method of measuring the elastic constants ratio and anchoring strength using LC cells with different gaps	Watanabe J Mori H Kaneko W* 他	Proc Int Disp Workshops, <b>11</b> , 43-46 (2004)
Fabrication System of Patterned Spacers with High Uniformity by Transfer Method	Itoh H Yoshinari S Hasebe K	Proc Int Disp Workshops, <b>11</b> , 575-578 (2004)
Depth-Dependent Determination of Molecular Orientation for WV-Film	Takahashi Y Watanabe H Kato T*	Proc Int Disp Workshops, <b>11</b> , 651-654 (2004)
非線形液晶の分極配向制御	西 尾 亮 西 川 尚 之 井 上 直 樹* 他	応用物理学会学術講演会講演予稿集, <b>65</b> (3), 1128 (2004)
コレステリック液晶用光反応性キラル剤の開発	湯 本 真 敏 市 橋 光 芳	日本液晶学会討論会講演予稿集, <b>2004</b> , 116-117 (2004)
Depth-Dependent Determination of Molecular Orientation for WV-Film	Takahashi Y Watanabe H Kato T*	日本液晶学会討論会講演予稿集, <b>2004</b> , 194-195 (2004)
企業からの新技術と製品開発 TN方式LCDの視野 角拡大フィルム	伊 藤 洋 士 御 林 慶 司	高分子, <b>53</b> (10), 802-804 (2004)
銅CMPスラリーの開発	山 下 克 宏	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 524 (2005)
液晶ディスプレイ用カラーフィルター作製システム 「トランサー」の開発	大 谷 薫 明	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 541 (2005)
LCD用補償フィルムの光学設計	森 裕 行	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 542 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
OCB方式LCD用光学補償フィルムの開発	伊 藤 洋 士	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 543 (2005)
ゲストホスト液晶用アントラキノ二色性色素の開発	加 藤 隆 志 岡 村 寿	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 596 (2005)
液晶ディスプレイ用カラーフィルターのためのコレステリック液晶用光反応性キラル剤の開発	湯 本 真 敏 市 橋 光 芳	FujiFilm Res & Dev, No.50, 60-63 (2005)
Crystalline/amorphous Raman markers of hole-transport material NPD in organic light-emitting diodes	Fujimura H Sugiyama T* 他	Chem Phys Lett, <b>405</b> (4/6), 330-333 (2005)
どこまで進化!? 3大FPD技術—大薄精速のニーズに材料はどこまで応えられるか—高速応答液晶OCB用WVフィルムの開発	森 裕 行 伊 藤 洋 士 御 林 慶 司	工業材料, <b>53</b> (5), 58-62 (2005)
Surface-Mediated Photoalignment of Discotic Liquid Crystals on Azobenzene Polymer Films	Ogawa M Nishiura Y Furumi S* 他	J Phys Chem B, <b>109</b> (19), 9245-9254 (2005)
ガス耐性加速試験と室内ディスプレイにおける画像劣化との相関 (オゾンガスを含む混合ガス試験で発生する現象の解析)	金 沢 幸 彦 瀬 岡 良 雄 芝 原 嘉 彦 岸 本 伸 三 出 口 泰 章	Japan Hardcopy 論文集, <b>2005</b> , 99-102 (2005)
PAMAM デンドリマーを用いた単分散金属ナノ粒子の調製	松 並 由 木 背 戸 美由紀 宮 戸 健 志 日 置 達 男 前 川 幸 雄	コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, <b>57</b> , 358 (2004)
Single-particle light scattering study of polyethyleneglycol-grafted poly (ureaurethane) microcapsule in ethanol	Ichikawa K Terao K* 他	Colloids Surf B, <b>37</b> (3/4), 129-132 (2004)
Permeability of dye through poly (urea-urethane) microcapsule membrane prepared from mixtures of di-and tri-isocyanate	Ichikawa K Chang C P* 他	Colloids Surf B, <b>44</b> (4), 187-190 (2005)
Structural Control of Mesoporous Silica by a Bicontinuous Microemulsion-aided Process	Nishimi T Moriguchi I* 他	Chem Lett, <b>34</b> (4), 610-611 (2005)
Alternative or Simultaneous Electrochemical Access with Micro Water/Oil Phases in a Middle Phase Microemulsion Based on the Hydrophilic/Lipophilic Balance on Electrode Surfaces	Nishimi T Kunitake M* 他	Chem Lett, <b>34</b> (10), 1338-1339 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
イオン液体 II 応用開発編 色素増感太陽電池への展開	小 野 三千夫	機能材料, <b>24</b> (11), 55-62 (2004)
濁度測定法による各種生分解性樹脂の溶解度パラメーター	後 藤 靖 友 今 泉 光 博* 他	高分子論文集, <b>62</b> (9), 438-440 (2005)
複雑形状を有する粒状体材料の画像データに基づく個別要素モデリング	白 坂 一 山 田 貴 博* 他	応用力学論文集, <b>8</b> , 541-548 (2005)
バッチ運転の効率改善とサポートツールの開発視点 ユーザの取り組み S88 対応バッチシステム適用における問題点とそのソリューション	蔵 屋 智	計装, <b>48</b> (3), 79-82 (2005)
鉄道レールのメンテナンス支援用 X 線応力測定装置	山 根 誉 久 佐々木 敏 彦* 他	X 線材料強度に関するシンポジウム 講演論文集, <b>39</b> , 29-34 (2004)
中心衝突型マイクロミキサーの開発とその混合性能	長 沢 英 治 前 一 広* 他	化学工学会年会研究発表講演要旨集, <b>70</b> , 428 (2005)
Design of a New Micromixer for Instant Mixing Based on the Collision of Micro Segments	Nagasawa H Aoki N* 他	Chem Eng Technol, <b>28</b> (3), 324-330 (2005)
極浅水流を有効利用するジャイロ形マイクロ水車の特性	木 下 浩 彰 稲 垣 晃 晃* 他	日本機械学会動力・エネルギー技術 シンポジウム講演論文集, <b>10</b> , 69-70 (2005)
ダイコーティングにおける下流側メニスカス圧力に関する検討	奥 田 敦 子	化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集 (CD-ROM), <b>37</b> , B218 (2005)
教育用流体マイクロチップ	市 川 靖 典	電子材料, <b>44</b> (11), 100-104 (2005)
21 世紀のメディア情報・視覚技術	磴 秀 康 山 羽 和 夫* 他	電気学会技術報告, <b>981</b> , 73 (2004)
GI 型プラスチック光ファイバー「LUMISTAR」の開発	佐 藤 真 隆	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (1), 558 (2005)
P2P 方式による新規画像通信インフラ技術の研究	浅 井 有 人 湊 川 宏 羽 田 典 久	FujiFilm Res & Dev, No.50, 24-29 (2005)

題 目	著 者	報 告 誌
大口径グレーデッドインデックス (GI) 型プラスチック光ファイバ (LUMISTAR) および高速光伝送システムの開発	中 村 善 貞 水 嶋 康 之 佐 藤 真 隆 加 藤 三紀彦 大 橋 雄 一	FujiFilm Res & Dev, No.50, 64-68 (2005)
不均等間隔標本補間に対する標本化関数	高 橋 知 幸 河 辺 徹*	電気学会論文誌 C, <b>125</b> (7), 1093-1100 (2005)
幾何学的ひずみの局所的な補正による電子透かし検出能力の改善	久 永 隆 治 栗 林 稔*	電子情報通信学会論文誌 A, <b>J88-A</b> (10), 1146-1153 (2005)
〈光半導体技術の基礎〉光通信・光メモリー用短波長帯光半導体	福 永 敏 明 早 川 利 郎	応用物理, <b>74</b> (10), 1379-1383 (2005)
静的単一代入形式からの逆変換アルゴリズムの比較と評価	小 浜 真 樹 伊 藤 陽*	情報処理学会論文誌, <b>46</b> (SIG14 (PRO27)), 30-42 (2005)
ST (サステイナブルテクノロジー) 戦略 持続可能な発展をめざす科学技術	森 内 成 典 田 代 円*	ST (サステイナブルテクノロジー) 戦略 持続可能な発展をめざす科学技術 平成16年, 63 (2004)
TCE Decomposition by the Nonthermal Plasma Process Concerning Ozone Effect	Yamaji K Oda T*	IEEE Trans Ind Appl, <b>40</b> (5), 1249-1256 (2004)
産業界における地球温暖化防止を実現するエネルギーソリューション 揮発性有機排ガスの脱臭排熱を有効利用するコージェネレーションシステム	波々伯部 彬 古 川 昌 彦 吉 田 卓 弥*	日立評論, <b>86</b> (12), 855-858 (2004)
活性汚泥単離菌によるPVA分解	小 島 政 芳 鯨 紀 子*	日本化学会講演予稿集, <b>85</b> (2), 1485 (2005)
高温排熱を発電効率向上に活用するコージェネレーションの開発ー揮発性有機化合物の脱臭炉排ガス利用ー	波々伯部 彬 古 川 昌 彦 坂 内 正 明*	エネルギー・資源, <b>26</b> (3), 211-217 (2005)
営業秘密と知的財産管理	渡 辺 幸 三 関 根 康 男*	知財管理, <b>54</b> (10), 1467-1483 (2004)
「経験価値」と「感性品質」の関係ー人間の感性と高次欲求を満たす顧客価値の創造ー	山 本 太 朗 長 沢 伸 也*	日本品質管理学会年次大会講演・研究発表要旨集, <b>34</b> , 117-120 (2004)



題 目	著 者	報 告 誌
富士写真フイルム生産技術本部富士宮工場における 図面・技術文書電子化&アーカイブ化導入事例	長 島 文 彦 石 川 明 夫 井 上 紀 雄	月刊IM, 44 (4), 10-14 (2005)
マーケティング理論としての「経験価値」	山 本 太 朗 長 沢 伸 也* 他	日本品質管理学会研究発表会研究発表要旨集, 77, 47-50 (2005)
京都企業「一沢帆布」の商品開発力と経験価値創造 ー『ヒットを生む経験価値創造』の事例研究ー	山 本 太 朗 長 沢 伸 也*	日本品質管理学会研究発表会研究発表要旨集, 77, 51-54 (2005)
デザイン組織の変革とマネージメント	福 田 弘	デザイン学研究特集号, 13 (1), 49-52 (2005)
資料保存ー多様化する情報媒体に対応するには 媒体変換と保存性ーデジタル情報とアナログ情報ー	金 沢 勇 二	専門図書館, No.213, 60-65 (2005)

## 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、毎年、原著論文と転載論文から構成し出版しています。第51号は、原著論文18報と転載論文11報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。今号の原著論文には、「電磁場解析光学による撮像CCDの光学特性評価」、「デジタル写真の共通規格PASSの解説」、「プロフェッショナルカラーネガフィルムPRO160シリーズ」、「映画用カラーネガフィルムETERNAシリーズ」、「インクジェット超光沢紙・写真仕上げPro」、「携帯モバイルプリンター・Piviマイメッセージ」、「分散型無機ELフィルム状光源・ルックスシート」、「プレジジョンフォーカスTVレンズ」、「核酸抽出システム・QuickGene-800」、「重層型サーマルポジCTPプレート」、「ドライファクシミリフィルム・New DX II」、「DVDディスク・オキソライフ色素」、「液晶ディスプレイ用ワイドビューフィルム・EA」、「銀塩方式プラズマディスプレイ用電磁波シールドフィルム」、「デジタル露光システム（INPREX）用ドライフィルムレジスト」、「品質工学による故障診断」、「POF用赤色半導体レーザー」、「円盤状化合物のトライボロジック的性質」の18報を採用しました。

一方、新製品開発あるいは新技術の基礎となる学術的な研究、および探求的な研究も活発に行なわれており、その成果の一部は、学会での講演発表と学術雑誌への論文の掲載を通じて科学と技術の進歩に貢献しています。今号では、11報の転載論文を選択し、巻末に掲げた印刷論文リストと共に掲載しました。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、さらに、Imaging and Informationの分野において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		編集委員
Editor in Chief	Shunji Takada	委員長	高田 俊二
Editors	Wataru Ito	委員	伊藤 渡 高橋 修
	Yoshio Inagaki	Osamu Takahashi	稲垣 由夫 次田 誠
	Mikio Ihama	Makoto Tugita	井浜 三樹男 辻本 忠宏
	Yuichi Ohashi	Tadahiro Tsujimoto	大橋 雄一 土居 篤博
	Toshikazu Kowa	Atsushi Doi	甲和 俊一 長尾 信
	Chuzo Kobayashi	Makoto Nagao	小林 忠造 並木 富蔵
	Shinji Sakaguchi	Tomizou Namiki	坂口 新治 福永 敏明
	Yoshihiko Shibahara	Toshiaki Fukunaga	芝原 嘉彦 森 寿弘
	Toshihiro Mori		

富士フィルム研究報告

第51号

平成18年3月22日発行

非売品

編集人 高本 邦夫

発行人 鷹野 幸生

発行所 富士写真フィルム株式会社  
R&D統括本部 材料研究本部  
〒250-0193  
神奈川県南足柄市中沼 210  
TEL 0465-73-7170  
FAX 0465-73-7927

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。