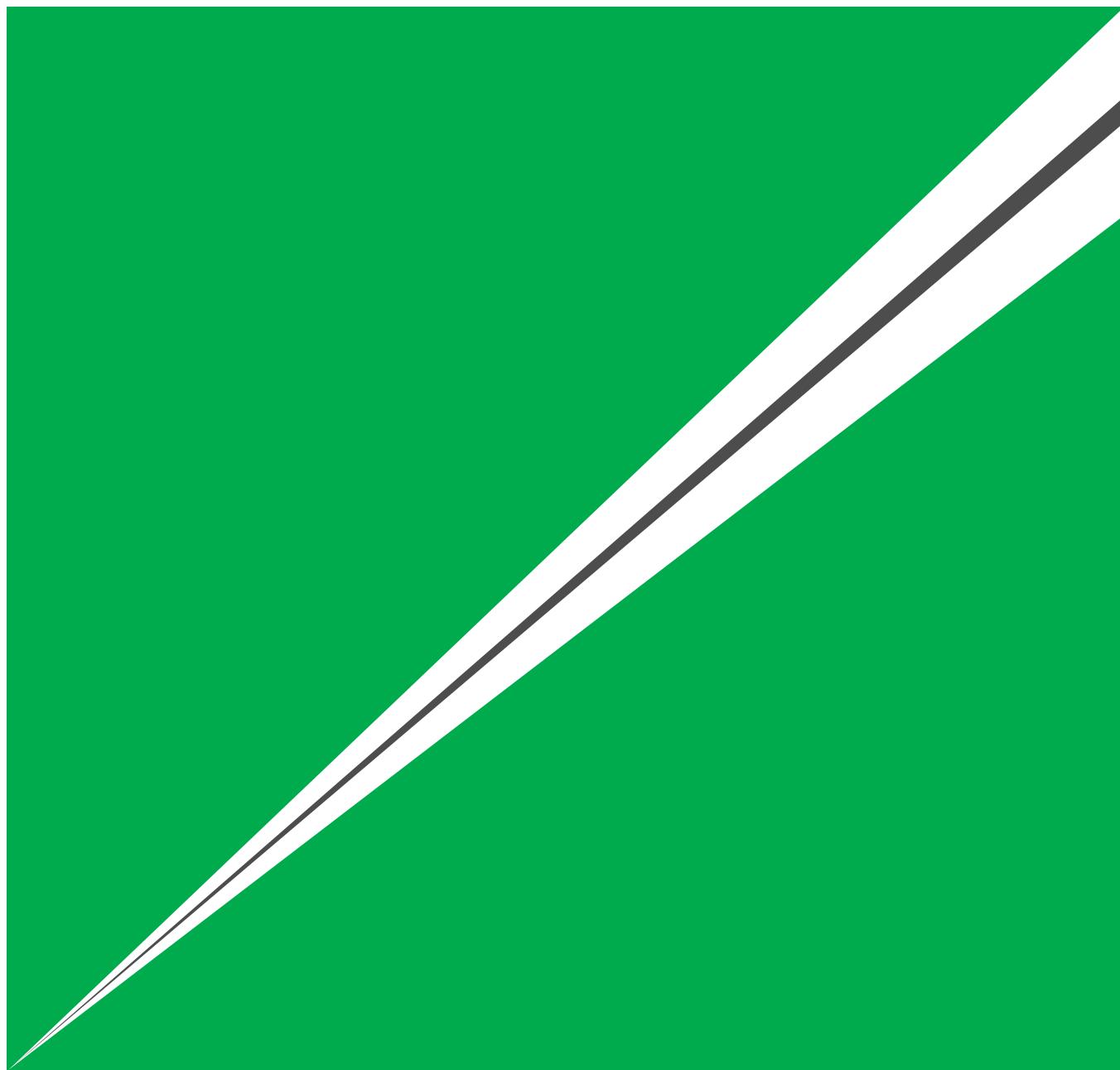


# **FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT**

No.44-1999

富士フィルム研究報告



## 刊行の趣旨

この冊子には富士写真フィルム株式会社の各研究所および各工場で行なった研究・開発の成果を掲載する。写真化学，写真工学，電子映像工学，磁気記録をはじめとする映像技術に関する報文や総説，さらには写真を研究手段として成果を得た研究の報告も掲載する。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，既発表の論文は原報をそのまま転載する。巻末には，1998年10月までにJOISのJICSTファイルに採録された印刷発表論文リストを記す。

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，その点はご了解願いたい。

## FOREWORD

This publication incorporates the results of research and development carried on in the laboratories and manufacturing plants of the Fuji Photo Film Co., Ltd. It also includes papers and reviews related to photographic chemistry, photographic engineering, electronic imaging engineering, magnetic recording engineering, and other imaging technologies; including recent progress reports pertaining to ancillary subjects. Also published are briefs related to studies in photography, information on significant tools used in photography, and important development results of interest to photography and to associated fields. 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 October, 1998.

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. 1999

Published by Technical Information Office  
Ashigara Research Laboratories, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

# 富士フィルム研究報告

## 第 44 号

### 目 次

#### 原 著

新しいインスタント写真システム インスタックスの開発	.....	福田 弘, 大井央雄, 片岡英明, 青崎 耕, 竹内和彦, 御林慶司, 石丸信吾 .....1
フジカラーSuper400/Nexia H400の開発	.....	須賀陽一 .....7
150万画素小型デジタルカメラFinePix700の開発	.....	曾我 孝, 岩部和記 .....14
ピクトロブルーフシステムの開発	.....	上原麗樹, 横川拓哉, 入田 潔, 神尾隆義, 珠川清巳, 井上克視, 近藤浩和, 島崎 治 .....18
LCD用カラーフィルター作製システム「トランサー」の開発	.....	長谷部一則, 藤倉貞雄, 長手 弘, 佐藤守正, 増田敏幸, 伊藤英明, 井上浩治, 竹田明彦, 吉野晴彦, 谷上俊三, 岩崎政幸 .....25
一般商業印刷用サーマルCTPプレートBrillia LH-NIの開発	.....	青島桂太郎, 小林史和, 中西治雄, 菊池 敬, 西川伸夫, 中村一平, 大島康仁, 國田一人, 北谷克司 .....33
バリウムフルオロハライド蛍光体の輝尽メカニズム解析の現状	.....	岩渕康夫, 森 信文, 高橋健治 .....37
磁気テープの高密度化についての考察 - MRヘッド対応磁気テープの開発指針 -	.....	長尾 信 .....42
新写真システム用PENベースのプラズマおよびBTA処理の生産技術開発	.....	龍田純隆, 玉置宏行, 舟橋進一, 名和野隆, 境 隆志 .....48
FDCスライドにおける糖類を用いた酵素の熱安定化技術	.....	村谷浩二, 牧野快彦, 石崎慶一 .....53
Pictrostat digital 400の開発	.....	永島完司, 奥誠一郎, 平島卓哉 .....60
ネットワークイメージング技術の開発と市場へのテスト導入	.....	太田義則, 羽田典久, 椎森佳子, ト部 仁 .....65

#### 転 載

銀塩写真の進歩と将来動向およびデジタルイメージングとの対比	.....	谷 忠昭 .....71
シアニン色素のハロゲン化銀粒子への吸着の指数面選択性	.....	御船博幸 .....85
1,8-ナフチレン骨格により連結されたビス型メロシアニン色素の合成とその性質 . 分子内エキシトン相互作用の変化に基づく新規なソルバトクロミズム	.....	加藤隆志, 稲垣由夫, 岡崎廉治* .....92
5-ベンジリデン-2,4-チアゾリジンジオン誘導体およびその関連化合物の結晶状態における分子間水素結合	.....	岡崎正樹, 内野暢彦, 石原 信, 福永宏雄 .....98
密度汎関数によるビフェニルのラジカルアニオン, ラジカルカチオンの構造と振動スペクトルに関する研究	.....	古屋和彦, 鳥居肇*, 古川行夫*, 田隅三生* .....104
アルカリ溶解および溶解阻止特性におけるポリマー, 溶解阻止剤構造の効果	.....	青合利明, 山中 司, 八木原盛夫 .....115
MgO-LiNbO <sub>3</sub> ドメイン反転バルク結晶を用いた青・緑色固体レーザーとその応用	.....	神山宏二, 岡崎洋二, 原田明憲 .....124
高密度フロッピーディスクの現状と展望	.....	斎藤真二, 安永 正, 野口 仁, 遠藤 靖, 柏木 朗 .....129
MTSによる処理液診断システムの構築	.....	金沢幸彦, 岡本 潤, 岸本伸三 .....135
抗癌剤, 新規ロダシアニン色素の構造と活性	.....	川上雅之, 古屋圭三, 鵜飼利直, 辰田憲昭, 池川昭彦, 小川恵三, 宮戸忠夫, ラン・パー・チエン* .....141

印刷発表リスト	.....	154
---------	-------	-----

\* 印は富士写真フィルム株式会社以外の研究者または共同研究者

# 新しいインスタント写真システム インスタックスの開発

福田 弘\*，大井 央雄\*\*，片岡 英明\*\*，青崎 耕\*\*\*，竹内 和彦\*\*\*\*，  
御林 慶司\*\*\*\*，石丸 信吾\*\*\*\*

## Development of New Instant Photo System "Instax"

Hiroshi HUKUDA\*, Nakao ŌI\*\*, Hideaki KATAOKA\*\*, Kou AOSAKI\*\*\*,  
Kazuhiko TAKEUCHI\*\*\*\*, Keiji MIHAYASHI\*\*\*\* and Shingo ISHIMARU\*\*\*\*

### Abstract

In November 1998, Fuji Photo Film Co. released a new color instant photo system, "Instax". This revolutionary new system elevates instant photography to new levels of quality and convenience.

This paper reports prominent features of Instax system and related technological developments.

### 1. はじめに

1998年10月に富士写真フィルム(株)より発売されたインスタックスシステムは、従来のモノシートインスタントフィルムが持っていた商品イメージを払拭する、全く新しいインスタント写真システムである。Photo 1

は国内で11月に発売されたカードサイズのフィルム(インスタックスミニフィルム)およびカメラ(インスタックスミニ10, チェキ), Photo 2は海外で10月に発売されたワイドサイズのフィルム(インスタックスフィルム)およびカメラ(インスタックス100)である。



Photo 1 Instax mini10 camera and Instax mini film

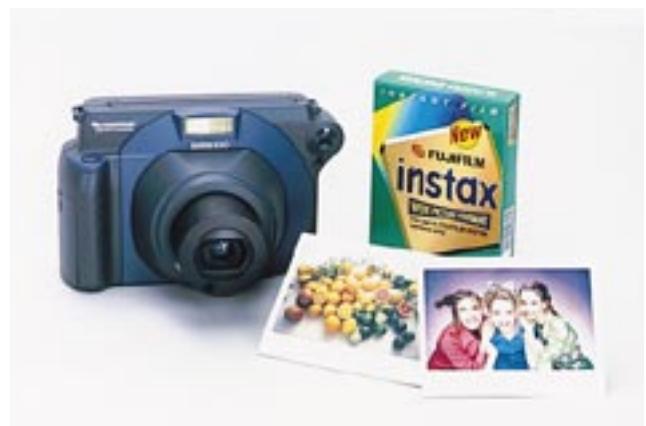


Photo 2 Instax 100 camera and Instax film

本誌投稿論文(受理1999年2月8日)

\* 富士写真フィルム(株)デザインセンター  
〒106-8620 東京都港区西麻布2-26-30  
\* Design Center, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Nishiazabu, Minato-ku, Tokyo 106-8620, Japan

\*\* 富士写真フィルム(株)足柄工場  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210  
\*\* Ashigara Factory, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\*\* 富士写真フィルム(株)光学機器事業本部開発部  
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-13-15  
\*\*\* Product Planning & Development Dept.,  
Optical Product Div., Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Asaka, Saitama 351-8585, Japan

\*\*\*\* 富士写真フィルム(株)足柄研究所  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210  
\*\*\*\* Ashigara Research Laboratories, Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

本報告では、インスタックスシステムの概略、設計思想、性能上の特長およびその性能を達成するために導入した技術について説明する。

## 2. インスタックスシステムの概略およびその特長

### 2.1 基本コンセプト

インスタックスシステムの商品イメージは、「コンパクトカメラ感覚、誰でも、どこでも、写したその場で、すぐに見せたい、残したい。そして、あげたい写真が得られる。」これが基本コンセプトである。

在来の銀塩システムではもちろん、デジタルカメラシステムでも困難な、撮ったその場でプリントが得られ、その写真を見ながら新しい会話が生まれる。今までのインスタントシステムでは不十分であった、新しく楽しいコミュニケーションツールを創り出すことであった。

### 2.2 フィルム仕様および特長

#### 画面サイズ仕様

「観光地、グループ写真など記念になる写真と業務用途は大きい方がよい。一方、カメラを気軽に持ち歩くためにはコンパクトカメラ位でないと…。それに写真も持ち歩きたい。」こんな声から、ビッグサイズとミニサイズの2種類のフォーマットとした。

ビッグサイズはワイド画面。カメラ本体の高さが押さえられるとともに、撮った写真に広がり感が得られる横長イメージをねらい、最も使いやすい縦横比1:1.618の黄金比を採用した。ミニサイズは小型化・携帯性を追求し、“ある程度満足するカメラサイズ”、“いつも写真を持ち歩きたい”、“写真として認められる画面サイズ”，の三つ要素を満足するフォーマットとしてカードサイズを採用した。

#### 感材仕様

ISO800の高感度は維持しつつ、従来のインスタントシステムに対して、大幅な高画質化(大幅なシャープネス向上、色再現性の向上)を実現し、カードサイズでも十分満足のいく画像が得られるようにした。

また、カメラがコンパクトになり、撮影される環境も従来にも増して広がりをもつものになる。インスタントフィルムにとって、撮影環境はそのまま現像環境となる。このため、ユーザーのあらゆる使用環境に対して常にクオリティの高い写真が得られるタフネスを持たせた。

### 2.3 カメラ仕様

インスタックスミニ10カメラはコンパクトカメラと同じ操作性を実現した。写真を一度でも撮ったことがある人ならば迷わずに入れる、高画質のインスタント写真が楽しめる。撮影後はレンズの出っ張りを沈胴させ、バックなどへの収納性を良くし携帯性を高めた。

インスタックス100カメラは中判カメラライクなイメージで品質感を、ミニ10は今までの銀塩カメラにはない未来的で斬新なイメージをデザインした。

## 3. インスタックスシステムの開発

### 3.1 感材設計

大幅な高画質化(大幅なシャープネスと、色再現性の向上)、ユーザーのあらゆる使用環境に対して常にクオリティの高い写真が得られるタフネスは、以下に説明する技術により実現した。また、安価な新規素材の導入や製造工程の簡略化等により製造コスト削減を実現し、加工技術の進展と相まって低価格で販売できるコストを実現できた。

#### 3.1.1 インスタックスフィルムを実現した技術

インスタックスフィルムの開発に用いた主な技術は以下のようなものである。

インスタックスSFG技術(Instax super fine grain technology)

ダイレクトポジシグマクリスタル技術を発展させ、さらに感光効率を高めた。各色の高感度乳剤層には、高感度の平板状シグマクリスタルを採用、ハイライトの階調を受け持つ低感度乳剤層には、粒状性に優れた正常晶シグマクリスタルを採用した(Fig. 1)。これによりISO800の高感度ながら優れた粒状性を実現した。

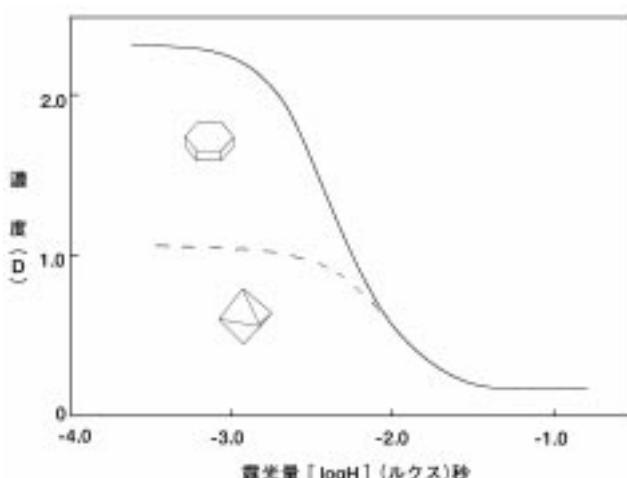


Fig. 1 Instax super fine grain technology

#### インスタックスUS技術(Instax ultra sharpness technology)

のインスタックスSFG技術を用いた高感度乳剤を使用することにより、反射層を半減し、光散乱に伴うシャープネスの劣化を抑えた。

乳剤層で酸化された現像主薬酸化体が色材層で色素を放出し、放出された色素が拡散時の色素像を形成する。新規に開発した中和タイミングポリマーを採用し、中和タイミングのスピードアップを図って色素拡散をコントロールしたこと、および展開現像される処理液層の厚みを薄く、色素の拡散距離を減少させたことによってシャープな像形成を可能とした。

また、中和タイミング時間の温度変化を小さくすることにより、広い温度領域で安定してシャープな画像を形成することが可能となった。さらに、新規の色素画像固定化技術により、画像の経年変化に伴うシャープネスの劣化を抑えた。

これらの技術により、従来のインスタントフォトラマACEシステムに対し、大幅なシャープネス向上を実現させた。

インスタックスMS技術 (Instax multi-stability technology)

インスタントフィルムはどこでも使え、撮ったその場で現像されるという特徴から広い現像温度範囲において現像できることが必要である。

新規現像促進化合物、新規な色素放出化合物、新規現像主薬の採用により低温での現像活性を高め、使用推奨温度範囲を従来品の15 ~ 35 から10 ~ 35 と低温側の推奨範囲を広げた (Fig. 2)。

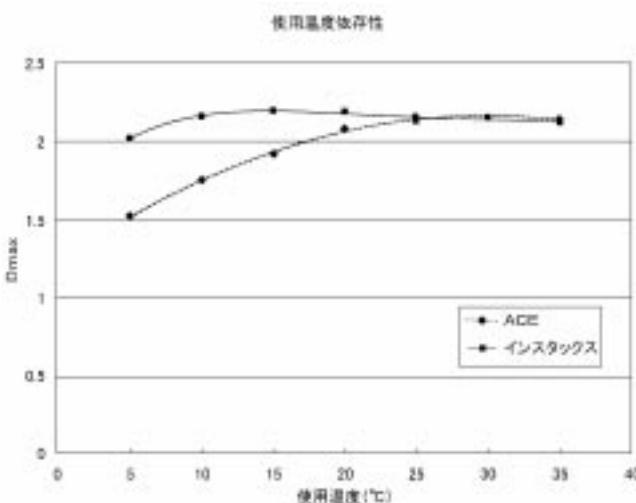


Fig. 2 Comparison of development tolerance between Instax system and ACE system

インスタックスACA技術 (Instax advanced color accuracy technology)

色再現性のよい新規開発の色素の使用、新規混色防止剤の開発、および精密多層塗布技術により各色間のクロストークを抑え、優れた色再現性を実現した。

### 3.2 フィルムパック

機能的で美しいインスタントプリント形態の実現と、展開性能、排出性能など信頼性の高いインスタントシステムの実現を目指して、フィルムユニットとパックの仕様開発、およびフィルムパックとカメラ間のインターフェース仕様開発を行った。

#### 3.2.1 フィルムユニット・パック仕様開発

##### 3.2.1.1 フィルムユニット外形と画面サイズ

インスタックスシステムのフィルムユニットは、下記のサイズとした。

インスタックスミニフィルムユニット外形はJISに準拠したカードサイズとし、画面サイズはブロード45×62mmサイズをイメージし、46×62mmと設定した。

インスタックスフィルムユニット外形はピールアパートインスタントシートサイズ (85×108mm) と同じであり、画面サイズを99×62mm (横長ワイド画面) とした。

##### 3.2.1.2 フィルムユニットの画面部分以外の余白部分の削減

画面部分の余白部分に対する面積比率を従来製品よりも格段に大きくし、画面部と余白部の視覚バランスを向上させた。

<画面部/余白部比率 >

インスタックスに対応する従来製品が =1.3~1.8であるのに対して、インスタックスフィルムユニットでは =2.0となっている。

インスタックスミニに対応する従来製品が =1.3であるのに対して、インスタックスミニフィルムユニットでは =1.6となっている。

処理液ポッドからの液放出を制御するポッドシール形状開発、処理液展開を制御するインターフェース技術開発 (後述) および余剰液捕獲部分の容量拡大技術開発により、少ない処理液量を画面全体に均一展開し、かつ最小の余白寸法で展開余剰液を捕獲することを可能とし、余白部寸法、厚みの減少を実現させた。

##### 3.2.1.3 フィルムパック

使用済みパックは、ポリスチレン類としてそのまま廃棄・リサイクル処理が可能で、廃棄時に分別する必要をなくした。

パックの必要機能を整理し直して成形品形状を新設計し、部品成形方法として開発した超薄肉成形技術を駆使することにより、パックの全成形部品をポリスチレン相当の樹脂とすることができた。

#### 3.2.2 フィルムパックとカメラのインターフェース仕様開発

##### 3.2.2.1 展開性能の確立

露光後、フィルムユニットは直ちに一对のニップローラ間を通して、処理液はビードを形成しながらフィルムユニット内に展開される。「全画面を展開する」と「均一な展開厚み」との両立を図るため、下記のようなフィルムパックとカメラ間の新たなインタフェース仕様を開発した。

展開制御板

処理液を画面幅方向に均一に展開させるための手段として、カメラの展開ローラの直前に展開制御板を設けた。パックから出たフィルムユニットの表面を展開制御板に軽く当てることによって、ローラで絞り出された処理液のビードを制御している。この展開制御板をカメラに設けたことにより、安定した展開制御効果を得ている。

### 展開ローラ形状

フィルムユニット中央部と両サイド部の処理液の厚み差を少なくし、写真性能のローカリティを発生させないために、模式図 (Fig. 3) に示す「段付きのローラ (反レンズ側)」と「ストレートローラ (レンズ側)」を組み合わせることで均一な展開厚みを実現した。また、ローラの表面には $1/100\text{mm}$ オーダーの細かい凹凸を付け、フィルムの食い付き性と展開動作の安定性を確保している。

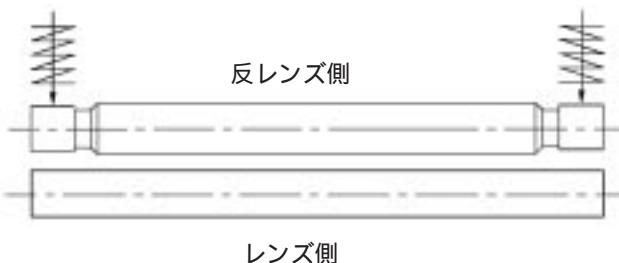


Fig. 3 Roller of Instax system

### フィルム排出ガイド

展開ローラから出てきたフィルムユニットは、少し折り曲げてカメラの出口に導かれる。折り曲げる角度と折り曲げガイドの位置によって展開厚み、処理液のビード形状が変化する。折り曲げガイドの角度と位置の最適仕様を決定した。

#### 3.2.2.2 フィルム排出性能の確立

フィルムカバー、フィルムユニットは撮影時にカメラから自動的に排出される。これは、フィルムカバー、フィルムユニットの後端を1枚ずつ、カメラに設けられた爪 (クロー) で引っかけて展開ローラ方向へ移動させ、フィルムユニット先端を展開ローラに送り込むことによって行われる。爪が空振りしてフィルムを送れなかったり、逆に2枚同時に送るなどの故障を防止するため、フィルムカバー、フィルムユニットの断面形状およびフィルムパック内での位置、フィルムユニット端部の剛性などを考慮して最適なカメラ爪の形状を設計した。

### 3.3 カメラ

インスタント写真が登場して数十年、現在ではデジタルカメラが大きく伸びている状況の中で新しいインスタント写真システムを普及させるために、インスタント写真のすばらしさ・将来性をコンシューマーに再認識していただく必要がある。そのコンセプトとして、

フィルムのマルチフォーマット化 カメラの小型・薄型化 斬新なデザイン デジタル化対応の機器開発をターゲットとした。以下、製品ごとに開発課題を述べる。

#### 3.3.1. インスタックス 100

本機種は他社量販機種に対応しコストを大幅に削減する必要がある一方、海外に導入する最初の機種であることから、フォトラマ90ACEなどで好評であったカメラライクの操作性 (電源ONしてすぐ撮影可能) を生かし、不評であったカメラの厚み (レンズの突出量) を改善すべく、電源スイッチONの操作で鏡胴が出てくるコンパクトカメラライクな方式を採用した。

##### 電動沈胴機構

従来、フィルム展開機能のみを行っていたモーターを逆回転させ沈胴を行う機構を新規に開発した。モーターの1方向回転で鏡胴を出し入れするため、鏡胴内に1方向カムを形成した。また、沈胴に連動したレンズカバーを付加した。

##### モーターの静音化

他社カメラとの差別化を意図し静音化対応を行い、モーター騒音の発生源である減速ギヤ初段での振動をウォームギヤを用いることにより大幅に低減させ、10dB以上の静音化を達成した。

##### 実像式ファインダーの採用

従来の普及機は逆ガリレオタイプのファインダーであったが、アイポイントの位置によっては被写体がフィルムの意図した位置に写らないなどの不具合が生じていた。本製品では実像式ファインダーを採用することによりこの問題を解決した。ファインダー倍率を0.45倍と見やすくすると共に、プリズムと接眼レンズを一体化し、焦点板を廃止することにより不良率を格段に低減した。

##### 背面集中操作部

従来機で見にくかったフィルム残数カウンターをLCD化すると共に、距離切り換え・露出補正・ストロボ強制発光鈎を背面に集中し、操作性を向上させた。

##### シャッターの新規開発・内製化

インスタントカメラはフィルムラチチュードの狭さ・高感度のゆえに露出制御が格段に難しく、シャッター専業メーカーにおいても特別の製品で、コスト低減の妨げになっていた。本機種では、シャッターを自社内で新規開発し内製化することに成功した。

#### 3.3.2. インスタックスミニ10

本機種はインスタント市場の新たな拡大を図りつつ、インスタントユーザーの不満である カメラが大きい フィルムが高い、を解決したシステムである。デジタルカメラ全盛の現在においても通用するコンパクトな縦型のメタリック調デザインを採用した。

##### 薄型のための2段沈胴機構・2段フィルムバー構造

携帯性のポイントとして沈胴構造での薄型化を徹底的に検討し、全長の短い光学系 (3群3枚非球面レンズ) を2段沈胴させる構造を採用した。

また、フィルムの平面性を維持するためのフィルムバーも2段化することにより、全幅58mmに抑えた。

ストロボ・ファインダー・機構部の集中レイアウト  
縦型デジカ梅ライクなデザインのため、グリップ部に展開メカ・電池・ストロボ・ファインダーなどを集中レイアウトし、コンパクトな設計を可能にした。

#### 縦・横2つのレリーズボタン

カメラが縦型であることから通常撮影では縦型画面となる。撮影者が容易に横位置撮影ができるまでの利用範囲の拡大を意図して横位置撮影用ボタンを付設した。

#### その他

実像式ファインダーの採用、LCDカウンター、レンズバリア、高解像度光学系などが開発の特長である。

### 3.3.3 デジタル化への展開

近年のPC・デジタルカメラの普及など、世の中のデジタル化への流れが進むなかで、われわれは、インスタント写真の高感度性・高画質を生かした、プリンター内蔵デジタルカメラおよび携帯型プリンターを開発した(Photo 3)。なお、本企画はフォトキナ'98で参考展示し話題となった。

#### 3.3.3.1. DIGITAL IN-PRINTER CAMERA

デジタルカメラユーザーの潜在ニーズである、その

場でハードコピーが得られることを具現化しつつ、アナログ銀塩写真の良さを十分にアピールし、使用範囲の拡大をはかったシステムである。デジタルカメラ部に取り込まれスマートメディアに記憶された画像をカラーLCDで確認し、インスタックスミニフィルムにVFPHデバイスで画像を書き込んだ後、フィルムが現像展開されてプリントとなる。インスタント写真フィルムだから実現できた方法とも言える。

#### VFPHについて

Vacuum Fluorescent Print Headの略称で、蛍光書き込みヘッドのことである。

#### 発光原理：

Fig. 4 に示すように、真空容器中に各種電極、フィラメント(陰極)、シールド電極、グリッド電極とアノード電極(陽極)を有している。フィラメントが熱せられ、そこから放出される熱電子をアノード電極上に設けられた蛍光体( $ZnO \cdot Zn$ )に衝突させることにより蛍光体を刺激発光させる。この千鳥状に2列配列されたアノードの画素列を個々にオン・オフ制御することにより発光を階調制御し、インスタントフィルム上に像を形成させる。画素は240個を2列とし256dpiとなっている。



Photo 3 Digital in-printer camera and digital instax mini printer

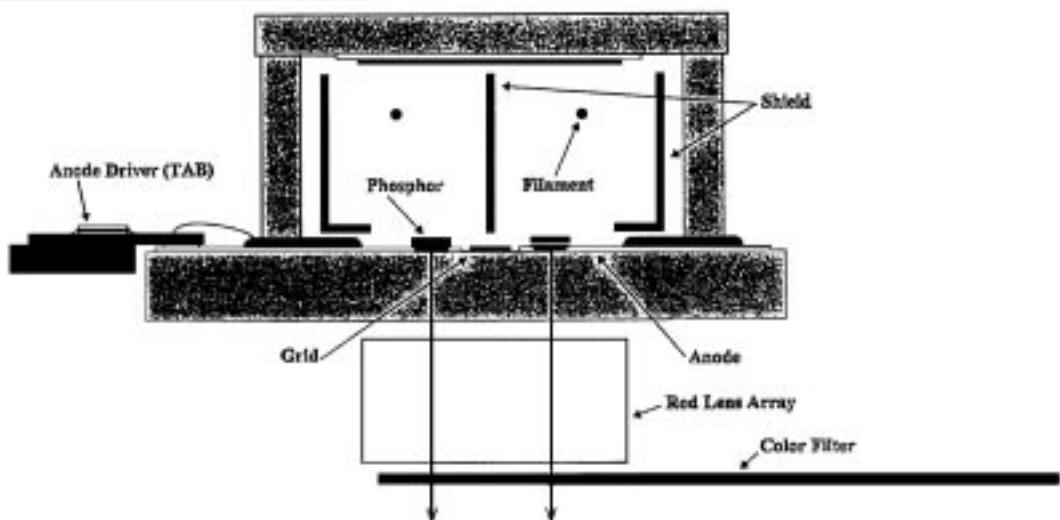


Fig. 4 Internal structure of VFPH engine

## 構造：

Fig. 5 に示すように、発光素子に光路を曲げるミラーと等倍結像レンズアレー、RGBの切り替えフィルターを配置しVFPHエンジンを構成する。

### プリント動作

デジカメ部により得られた画像はJPEG圧縮されスマートメディアに記憶される。LCDモニターにより確認後、プリント動作がはじまると、スマートメディアの圧縮情報を再び伸長し、RGBの面順次のデータに変換する。VFPHはRGB面順次のデータをステッピングモーターにより3回副走査露光することにより、フィルムにカラーの画像を形成することができる。

フィルム感度が、他のメディアがISO1~10相当であるのに対し、ISO800と高感度であるため電池駆動が可能となった。また、VFPHの各画素の発光バラツキを補正するためVFPH各ユニットごとに補正用ROMを準備し、製品として問題なく対応している。

プリント時間：参考出品の試作品では約35秒

画素数 : 640 × 480 ドット(VGA対応)  
解像度 : 254dpi  
階調 : RGB各8bit  
画面サイズ : 62 × 46mm  
電池寿命 : 約40枚 (プリントのみの動作、アルカリ単3×4本)

### 3.3.3.2. DIGITAL インスタックス ミニ PRINTER

電池駆動の携帯カラープリンターで、デジタルカメラで撮像し記録したスマートマディアを挿入することにより、その場で必要なハードコピーを得ることができる。プリンターエンジンはIN-PRINTER CAMERAと同じものを用いている。

プリント時間：1枚目は約60秒、2枚目以降約20秒

電池寿命 : 約50枚 (CR123 × 2本)

## 4. まとめ

本報告では新しいインスタント写真・インスタックスシステムの概略およびその設計思想について概説した。本システムが新しいコミュニケーションツールとして発展することを願う。

また、ここで開発提案したデジタルインプリンターカメラ、デジタルインスタックスミニプリンターが、デジタルとアナログ複合システムの先駆商品としてI&Iの分野で大きく進化していくことを心から願う。

最後に、本システムを開発する上でご指導をいただいた方々、および本システムの開発に携わりご協力をいただいたすべての方々に謝意を表します。

(本報告中にある“インスタックス”、“Instax”、“INSTAX”、“Fujifilm”、“FUJIFILM”、“フォトトラマ”、“チェキ”、“CHEKI”は富士写真フィルム(株)の商標です。)

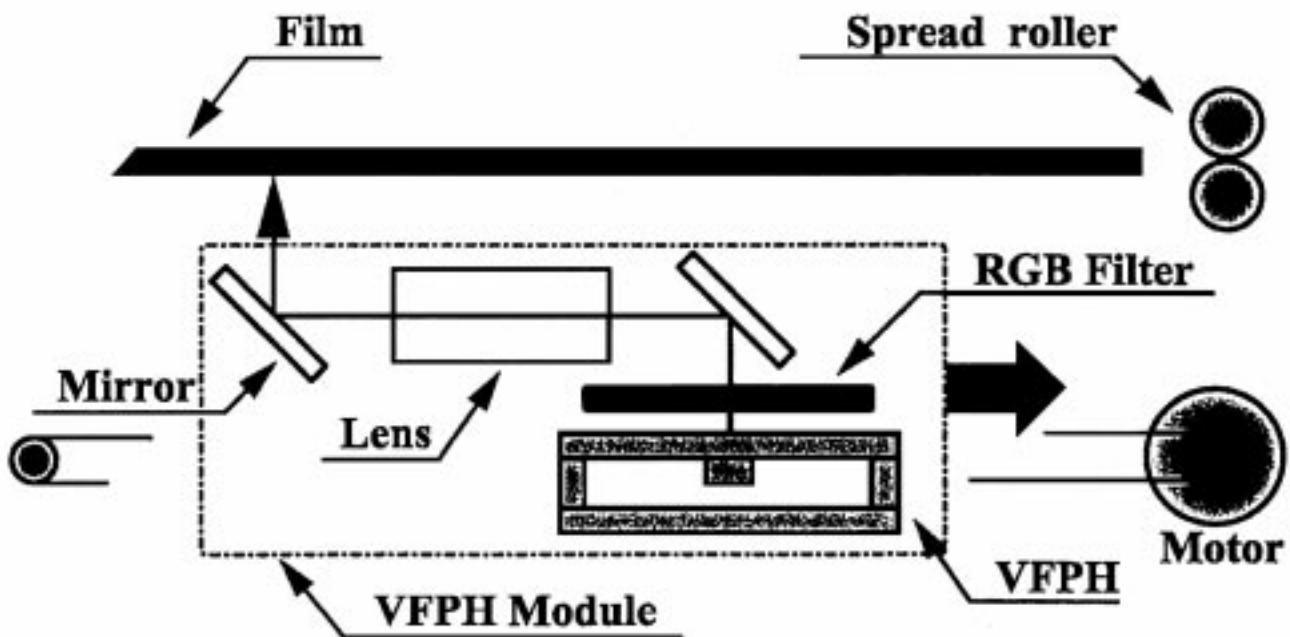


Fig. 5 Internal structure of Digital Instax Mini-printer

# フジカラーSuper400/Nexia H400の開発

須賀 陽一\*

## Development of Fujicolor Super400/Nexia H400

Yoichi SUGA\*

### Abstract

In August 1998, Fuji Photo Film Co., Ltd. proudly announced the introduction of two new lines of Fujicolor negative film: New Nexia H400 for the Advanced Photo System, and Super400 for 35mm photography. As the most sweeping update in the history of Fujicolor products, the new films incorporate Fujifilm's proprietary new fourth layer technology for reproducing colors more vivid and yet truer to life than ever before.

### 1. はじめに

1998年8月に富士写真フィルムから発表されたフジカラー「Super 400」/「Nexia H400」は、銀塩写真の魅力を最も表現できる要素、すなわち「色」の再現性向上にポイントを置いた新世代のカラーネガフィルムである。新たに開発した「ニューフォースレイヤー技術」により、赤や黄色といった原色をさらに鮮やかに、紫や黄緑といった中間色を忠実に再現し、また、色変わりを起こしやすい蛍光灯下での撮影においても自然な仕上がりを可能にしている。本報告では、フジカラー「Super 400」/「Nexia H400」の性能の特長とそれを達成するための技術について説明する。

### 2. Super400/Nexia H400商品化のねらい

フジカラーリアラは人間の目に近似した分光感度分布を持ち、自然界のさまざまな色をほぼ目で見た通りに再現できるカラーネガフィルムとして1989年に発売され、その色再現の忠実性や優れた蛍光灯適性などが色にこだわるユーザーから支持されていた。

また、同年、それまでのISO感度400のカラーネガフィルムのイメージを一新するフジカラースーパーHG400を発売し、カラーネガフィルムの常用感度をISO100から400に引き上げ、常用感度400化を確立した。一方、ISO400カラーネガフィルムが常用されるようになると室内撮影における蛍光灯の縁がかりが目立つようにな



り、光源適性の優れた高感度フィルムが必要となってきた。しかし、フィルムの分光感度を人間の目の分光感度に近似させることは乳剤の感度への負荷が大きく、粒状・シャープネスを劣化させることなく高感度カラーネガフィルムにリアラの技術を適用することは困難であった。

乳剤技術開発はその後も継続して行われ、1996年に小フォーマットのAPSシステムを発売するなど、乳剤技術はさらに進歩してきている。

そこで今回のISO400カラーネガフィルムの開発では、リアラで開発した色再現技術と最新の乳剤技術を融合させて、高感度常用フィルムに要求される性能である蛍光灯適性を向上させるとともに、近年のガーデニングブームなど、色にこだわるユーザーのカラーフィルムの色再現への要求を満足できるフィルムを目指してスタートした。

本誌投稿論文(受理1998年11月4日)

\*富士写真フィルム(株)足柄研究所

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\* Ashigara Research Laboratories

Fuji Photo Film Co., Ltd.

Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

### 3. フジカラーリアラの色再現技術

フジカラーリアラでは第4の感光層(CL)を導入して、色忠実性を向上させている<sup>1)</sup>。この第4の感光層の技術について以下に概説する。

カラー写真の色忠実性を上げるには、人間の目の分光感度にカラーフィルムの分光感度分布を近似させる必要がある。Fig. 1に国際照明委員会(CIE)により決定された等色関数を示したが、ここで特徴的なのは等色関数に負の部分があることである。カラーフィルムは基本的に3原色の重ね合わせで色を再現しているので、この負の分光感度をカラーフィルムでは実現できないと説明することが、カラーフィルムの色再現が忠実でないことの言い訳になっていた。

この困難を乗り越えるためには、2つの方法が考えられる。第1の手段はRGB等色関数を一次変換してすべて正の感度とする方法であり、第2の手段は何らかの近似を行い、負の感度を実現する方法である。

Fig. 2にRGB等色関数を一次変換することによって得られたLMS等色関数を示した。LMS等色関数は以下のようないRGB等色関数の線形結合で表される。

$$\begin{aligned} L(\lambda) &= 0.354r(\lambda) + 0.643g(\lambda) + 0.002b(\lambda) \\ M(\lambda) &= 0.182r(\lambda) + 0.807g(\lambda) + 0.011b(\lambda) \\ S(\lambda) &= 0.000r(\lambda) + 0.010g(\lambda) + 0.990b(\lambda) \end{aligned}$$

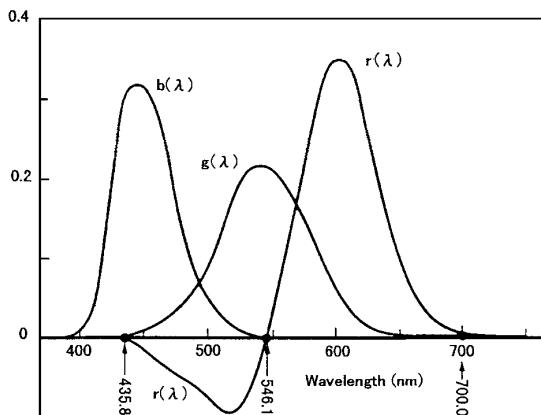


Fig. 1 Color matching functions

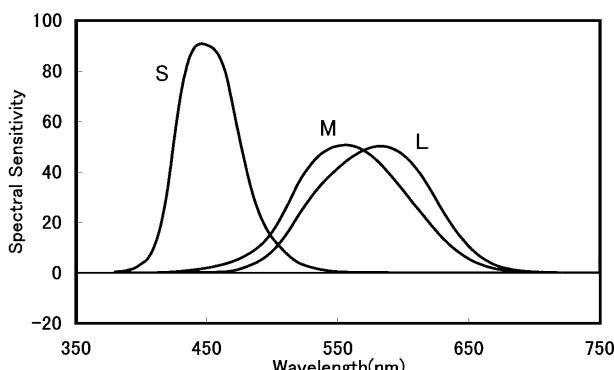


Fig. 2 No negative lobe color matching functions (LMS)

このLMS感度はおむねRGB感度に対応しているが、すべて正の値で示され、かつLMの重なりがきわめて大きいという特徴を持っている。このように3原色の重ね合わせだけで色を再現することは可能であるが、負の分光感度を回避すると、RGの感度の重なりが大きくなり色分離性が劣化するとともに、LMSに対応する原色が実在する原色ではないため、このような画像入力系では大きな色補正が必要となる。

カラーネガフィルムでこの等色関数を実現するためには以下の条件を満たす必要がある。

- (1) 分光感度をLMS等色関数に合わせること
- (2) デジタル処理や重層効果などによって大きな色補正をかけること
- (3) 再現したい色を出力メディアに使用されている色要素の混合で再現できること

ここで、(1)の条件について考えてみたい。カラーネガフィルムは青感層、緑感層、赤感層が層状に重なり合っているのは周知の通りである。赤感層を感光させる光は必ず緑感層を通過してきた光である。Fig. 3に現行ISO400カラーネガフィルムの緑感層の透過率を示したように、550nmの光は緑感層を通過すると約25%に減少しており、緑感層と赤感層の重なりを大きくしようとすると、重なった部分の波長の光が赤感層に到達するのを減じてしまうことを示している。したがって、カラーネガフィルムのような層状構造では、緑感層と赤感層の重なりをLMS等色関数のように大きくすることは困難である。

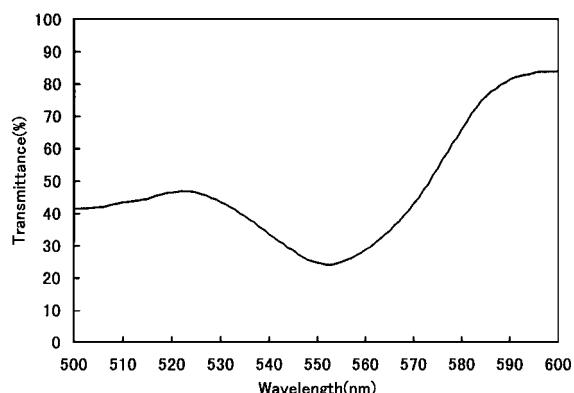


Fig. 3 Transmittance of the green sensitive layer

次に、(2)の条件である“大きな色補正”とはどの程度のものであるかを検証してみたい。LMS等色関数からRGB等色関数への変換係数を求めることにより見積もることができる。以下にその変換式を示す。

$$\begin{aligned} r(\lambda) &= 4.22L(\lambda) - 3.20M(\lambda) - 0.02S(\lambda) \\ g(\lambda) &= -1.25L(\lambda) + 2.28M(\lambda) - 0.03S(\lambda) \\ b(\lambda) &= 0.03L(\lambda) - 0.05M(\lambda) + 1.02S(\lambda) \end{aligned}$$

上記第1式において、等色関数( $r(\lambda)$ )は $L(\lambda)$ を4.22倍

した後にM( )の3.2倍を差し引くことにより得られることを示している。近似的にカラーフィルムの濃度に置き換えて考えてみると、緑感層の濃度の数倍分の濃度を赤感層から差し引くこと(緑感層の濃度の数倍分の重層効果を赤感層にかけること)になり、通常のカラーネガフィルムの重層効果としては非現実的である。

そこで、カラーネガフィルムにおいて実現できる解決策を検討してみると、LMS等色関数の線形結合によって新たな赤感層の分光感度分布を作ることにより、この困難な課題を解決できることがわかる。Fig. 4にLMS等色関数の線形結合によって新たに作り出される赤感層の分光感度分布を示した。赤感層に負の部分を作ることにより、赤感層の短波感度を下げ、ピーク波長を長波にすることが可能となり、緑感層と赤感層の重なりを減少させることができることがわかる。

このようにして得られた等色関数の負の部分は、赤感層への重層効果を高めることにより近似的に実現可能である。しかし、赤感層の負の部分の波長と緑感層の波長にずれがあり、赤感層の負の部分の方が短波長であることに注意しなければならない。緑感層から赤感層に重層効果をかけたのでは赤感層の負の部分は緑感層と同じ波長になり、等色関数に対して長波となってしまう。同時に、赤感層の正の部分の短波端が長波によるため、緑感層と赤感層の重なりが減少し、好ましくない。このような不具合を解消するために、赤感層の負の部分の波長に相当する分光感度を有する感光層を新たに導入し、等色関数に類似の分光感度を実現した。この新たな層が第4の感光層(CL)である。

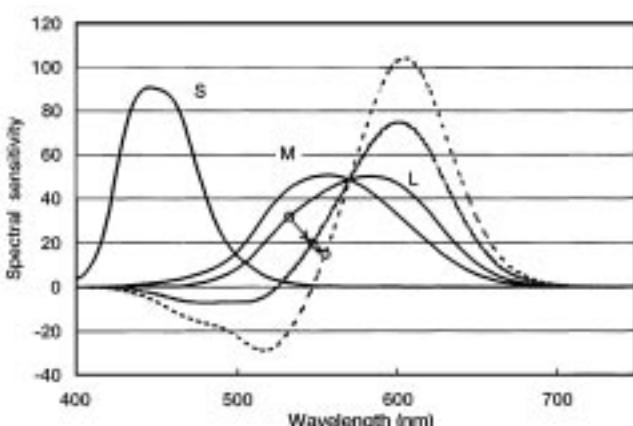


Fig. 4 New red sensitivity distributions given by linear combinations of LMS functions

#### 4. 第4層(CL)の配置

フジカラーリアラでは第4層をイエローフィルター層と緑感層の間に設置していたが、Super400では、緑感層と赤感層の間に配置した(Fig. 5)。本来、4層は赤感層に抑制をかけるための層であり、赤感層に近い方が有利であること、隣接層が緑感光性層の最高感度層ではなく、最低感度層と接するため、混色防止層が不要と

なり、薄層化が可能であること、緑感層へのCLのフィルター効果による感度ロスがなく、高感度感材に適用できることなどの利点があり、この層構成を採用した。

一方、CLに到達する光は、緑感層を通過時に一部吸収されるため、光量が減少しており、CLの感度の観点からは不利である。これについては後述する乳剤粒子調製技術(スーパーユニフォームファイングレイン)により、解消している。

また、赤感層の分光感度はフジカラーリアラの思想通り、等色関数を再現できるように短波化する方針とし、赤未反射による色変わりを改良した。



Fig. 5 Cross section diagrams

#### 5. Super400/Nexia H400の特長

Super400/Nexia H400の主な特長は

- (1) 色彩度と忠実性の大幅な向上
- (2) 融光灯適性の向上
- (3) 優れたシャープネス

である。以下に、各性能について説明する。

##### 5.1 色彩度、忠実性の向上

Super400と従来のACE400でマクベスチャートを撮影したときの色再現性をLab色度図にプロットした(Fig. 6)。この色度図上では原点からの距離が長いほど彩度が高く、ある点と原点を結んだ直線上は同一色相であることを示している。従来品のACE400に対して、ブルー、グリーン、マゼンタをはじめとして各色の彩度が向上していることがわかる。また、各色においてオリジナルに近づき、忠実性の向上が認められる。

Photo 1にさまざまな花の実技を示した。黄色い花の色相が現行品に対してマゼンタ味が取れ、忠実でピュアな色相に再現され、また、マゼンタの花びらの彩度が向上し、青紫色の忠実が向上するなど、よく特長が現れている。さらに、深紅のバラの花びらに陰影がつき、今までフラットにしか再現されなかつた赤の再現の違和感を低減している。

Photo 2に赤末反射をもつ被写体の色変わりの改良例を示した。モデルは人間の目にはほぼ同じ紫色に見えるベストスーツとセーター（袖の部分）を着用しているが、セーターは赤末反射があるために赤感層が長波である現行品では赤く再現されている。一方、赤感層を短波化した Super400 は赤末反射の影響を受けないため、この2つの洋服をほぼ同じ紫色に再現している。

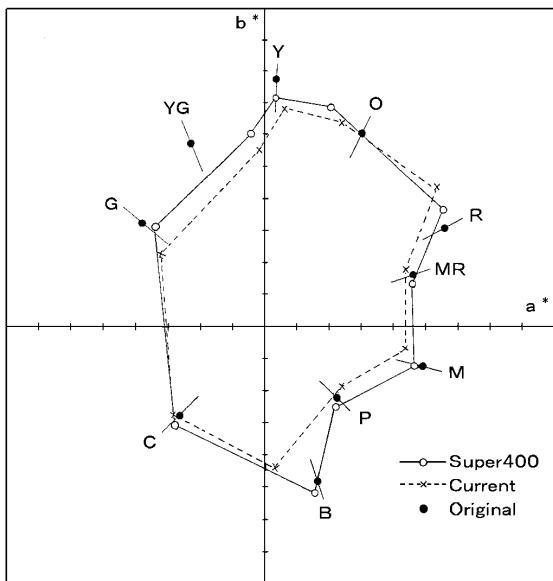


Fig. 6 Color reproduction of Super400 and current film



(a) Super400 (b) Current type  
Photo 1 Improvement in color reproduction-1



Photo 2 Improvement in color reproduction-2

## 5.2 融光灯適性の向上

従来のアマチュア用カラーネガフィルムが苦手とするものの一つとして、螢光灯下での撮影がある。

Photo 3の実技写真は、画面の左側から太陽光、右側から白色螢光灯で照明して撮影したものである。従来品では螢光灯で照明されている右側部分がグリーン味に再現されるのに対して、Super400ではそのグリーン味が軽減されて、ミックス光源下においても自然な仕上がりとなっていることがわかる。



(a) Super400 (b) Current type  
Photo 3 Reduction of the ugly green cast caused by fluorescent lamp

### 5.3 優れたシャープネス

Fig. 7にSuper400と従来品のCTF曲線を示した。Super400のCTF値は従来品に対して大幅に良化しており、シャープネスが大幅に改良されていることを示している。これにより、135サイズだけでなく、APSフォーマットにおいても切れの良いシャープネスが確保されている。

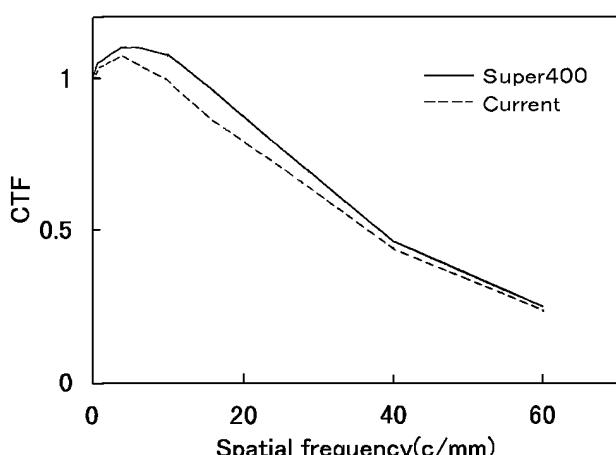


Fig. 7 Sharpness (the CTF curves) of Super400 and current film

## 6. Super400/Nexia H400を実現した技術

### 6.1 ニューフォースレイヤー技術

冒頭で述べたように、負の分光感度を持つRGB等色関数に近似の分光感度を実現するために第4の感光層(CL)を導入した。Fig. 8にあらかじめわずかに赤色露光したあとにスペクトル露光した時の、Super400のスペクトル分光濃度分布を示した。赤感光性層の濃度がカブリレベルよりも下がっている部分が、重層効果により現像抑制を受けている部分である。特に、斜線部分がCLから赤感層に重層効果をかけた部分であり、等色関数の負の分光感度を近似的に再現している。

前述のように、第4層(CL)をGLの下層に設置した(Fig. 9)。CLの赤感層への抑制は、RLに隣接する位置にある方がかけやすく有利である。

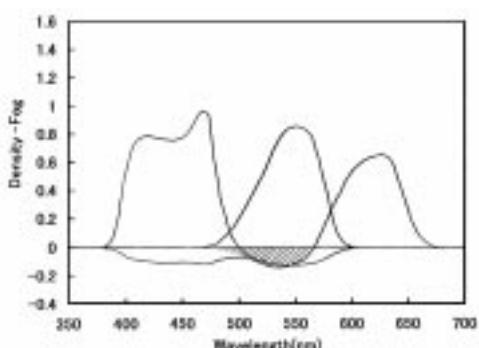


Fig. 8 Density profile of the spectral sensitivity of Super400

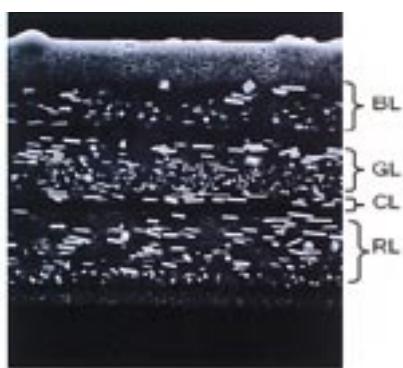


Fig. 9 Cross section of Super400

従来感材では、赤感層に届く光は緑感層を通過して来るため、緑感層の吸収と重なる赤感光性層の短波側は緑感層がフィルターとなり、光量が少なく低感化しやすいが、CL層を有する本感材では、緑感層(+CL層)の長波側の吸収が減少しており、下層の赤感層の短波側の感度を上げやすくしている(Fig. 10)。

また、通常のBGR3感色性のフィルムでは緑感層から赤感層に重層効果をかけるため、緑感層の長波側から赤感層の短波側が抑制され赤感光性層の短波化が困難であった。本感材では緑感層の短波側のCL層から抑制をすることにより、赤感層の短波感度を出しやすくしている。Fig. 11に一点鎖線で示すように、CLは緑感

層の短波側の分光感度を有している。

Fig. 12にスペクトル写真を示した。575nm付近にSuper400は黄色の部分があるのに対して、現行品にはその領域が非常に少なく、緑色に再現されていることがわかる。これは、現行品では赤感層の短波感度が低く、また緑感層の長波側から赤感層に重層効果がかかっているために、赤感層と緑感層の重なりが少ないと対応している。

Fig. 11に白色螢光灯の発光スペクトルを示したが、螢光灯は575nm付近にブロードな発光があり、上記スペクトル再現に示されるような現行品の575nm付近の光を緑色に再現する傾向が、螢光灯による緑がかりの原因となっている。上記分光感度の改良により、螢光灯による緑がかりを改良することができた。

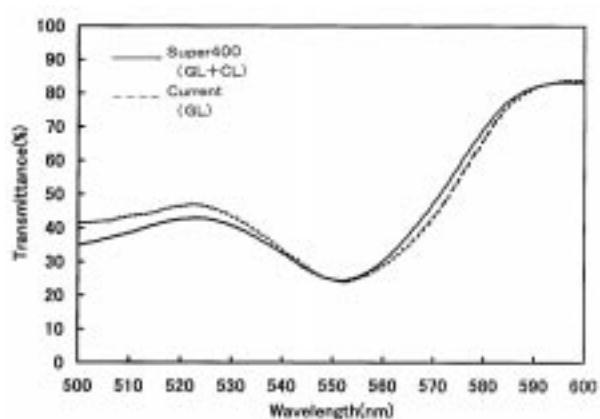


Fig. 10 Transmittance of the green sensitive layer

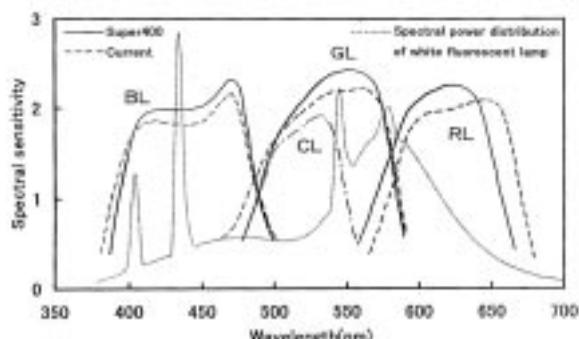


Fig. 11 Spectral sensitivity of Super400 and current film and spectral power distribution of white fluorescent lamp

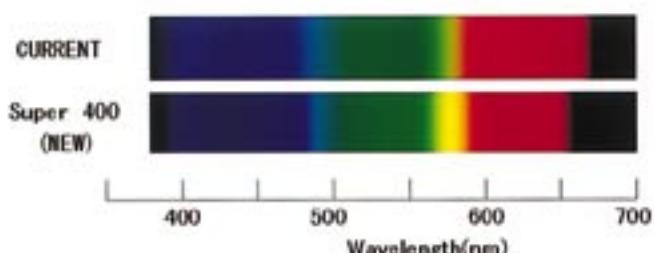


Fig. 12 Reproduction of the visible spectrum

## 6.2 スーパーユニフォームファイングレイン技術

Super400/Nexia H400ではCLを緑感層の下に配置しているため、CLにとってGLがフィルターとなり、CLに届く光量が減少して感度の観点からは不利であるが、スーパーユニフォームファイングレイン技術により感度/粒状比の劣化を防いでいる。

富士写真フィルムは1992年に発売したフジカラースーパーG400に、感光効率を高めるための構造を内蔵させた六角平板粒子を本格的に導入し、それ以降のフジカラーの感光粒子としての改良を重ねてきた<sup>2)</sup>。

一粒子の体積を一定にして粒子を薄くすることは、表面積を増加させ、より多くの増感色素を吸着させることができるので光吸収に有利となる。さらに、増感色素の多量吸着による固有減感を防止することができれば高感度化が可能となる。六角平板粒子は2枚の双晶面の出た側面が存在し、成長条件の選択により主平面より側面の成長を早くでき、高アスペクト比化が可能となる。しかし、この条件では同時に大サイズの平板粒子が小サイズの平板粒子より成長速度が速くなり、結果としてサイズ分布が広がる傾向があった。

Super400/Nexia H400では、平板粒子調製の核形成条件を見直し、平板度と単分散度を両立させ、かつ各粒子に内蔵させた構造をより均一にさせ、スーパーユニフォームファイングレインを開発することに成功した。

多量色素による固有減感を防止する策としては、六角平板粒子のフリンジ部に刃状転位の構造を内蔵せることが有効である。転位はマイクロ波光伝導などの測定から光電子の一時トラップとして作用することが確認され、そのトラップによる光電子と色素正孔の再結合抑制が固有減感防止のメカニズムである。また、フリンジ部のトラップから再放出された電子は、六角平板の頂点の感光中心に捕獲されて、潜像を効率的に作ると考えている。この仮説に従い、粒子間で均一な構造を持つ乳剤を導入し、性能向上をはかることが可能となった(Fig. 13)<sup>3, 4)</sup>。

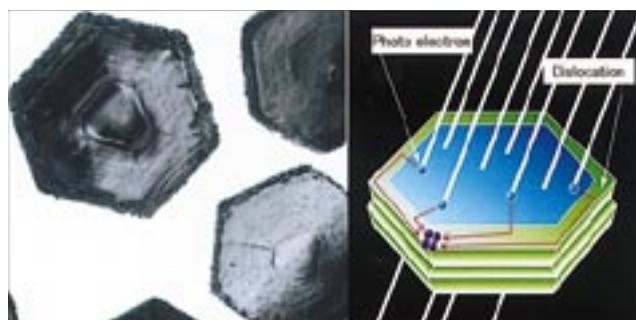
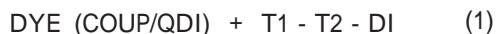


Fig. 13 Dislocation in the super uniform fine grains

## 6.3 2段タイミングDIRカプラー

イメージシャープネスを向上させるためには、エッジ強調することが一つの有力な方法である。Fig.14に示すように、現像抑制物質がフィルム面に平行に拡散して周囲の現像可能なハロゲン化銀を現像抑制することにより、エッジ強調することはよく知られている。このためには、抑制物質の適度な拡散による現像抑制が必要である。この目的のために、当社独自技術である2段タイミングDIRカプラーの導入を試みた。

2段タイミングDIRカプラーの反応スキームを以下に示す<sup>5)</sup>。



COUPはカプラー残基、DIは現像抑制剤、QDIはカラー現像液の酸化体、T1は第一タイミング基、T2は第2タイミング基を表す。2段タイミングDIRカプラーはQDIと反応して、T1-T2-DIを放出し、さらに、2ステップの反応を通じて、DIを放出する。この反応速度を制御することにより、DIの放出タイミングをコントロールすることができ、エッジ強調することが可能となる。結果をFig.15に示すが、Super400のエッジ効果が大きくなっていることがわかる。これにより、卓越したシャープネスを持たせることができた。

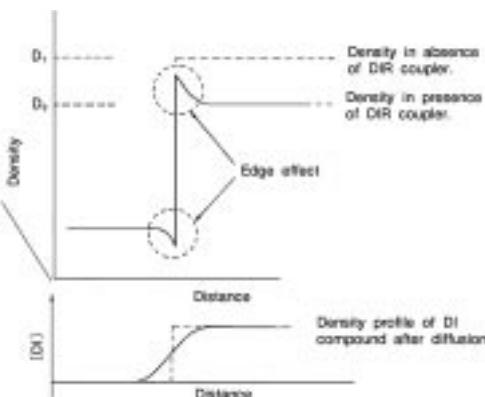


Fig. 14 Edge profile in the presence of DIR coupler

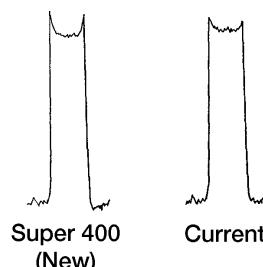


Fig. 15 Edge effect of Super400 and current film

#### 6.4 YF固体分散染料の導入

Nexia H400には、イエローフィルター(YF)固体分散染料を導入し、APSの小フォーマットであることによる画質の劣化を解消している。従来、YF層にはコロイド銀を使用してきたが、吸収がブロードで長波側に不要の吸収があるために下層の感度を損なっていた。YF染料を用いることにより、長波側の不要な吸収を除去して下層の感度を上げ、感度/粒状比を改良することができた。

### 7. おわりに

1989年に第4層を内蔵したフジカラーリアラを発売して以来9年を経て、この技術を汎用のカラーネガフィルムに展開することができ、カラーネガフィルムは21世紀に向か、また新たな第一歩を踏み出すことができた。本報告で述べてきたニューフォースレイヤー技術をはじめとする技術は、海外用のNew Superiaシリーズ(ISO100, 200, 400)やNew Nexia A200, D100にも導入されている。これにより、ISO400以下のアマチュア用カラーネガフィルムは、従来からのリアラエース、Nexia Fを含めると、そのラインアップのほとんどが

第4層を内蔵することとなり、あらゆる撮影シーンで色にこだわるユーザーのニーズに応えることができるようになった。これからも富士写真フィルムは革新的な技術開発に挑戦し、多くのユーザーのニーズに応えるとともに、数百年の歴史が作り上げてきた写真文化をさらに昂揚させていきたいと考えている。人間の目で見たとおりの色に忠実に再現することがカラーフィルムの本来の使命であり、ここへの挑戦はまだ始まったばかりである。

### 参考文献

- 1) 佐々木ら、日本写真学会誌, 52 (1), 41 (1989)
- 2) 佐々木、富士フィルム研究報告, No. 39, 1 (1994)
- 3) 石丸ら、富士フィルム研究報告, No. 37, 1 (1992)
- 4) 池田ら、USA, 806, 461
- 5) 市嶋、日本写真学会創立70周年記念ファインイメージングシンポジウム講演要旨集, 279 (1995)

(本報告中にある“フジカラー”、“Fujicolor”、“NEXIA”、“Nexia”、“Fujifilm”、“リアラ”、“Superia”は富士写真フィルム(株)の商標です。)

# 150万画素小型デジタルカメラFinePix700の開発

曽我 孝\* , 岩部 和記\*

## Development of 1.5M Pixel Small Digital Camera "FinePix700"

Takashi SOGA\* and Kazuki IWABE\*

### Abstract

Fuji Photo Film Company has developed a new digital camera FinePix700. FinePix700 uses an interline 1.5 million square pixel CCD that captures full color, full frame images up to a resolution of 1280 × 1024 pixels. With standard built-in auto-exposure, auto-focus and auto-flash features, FinePix700 employs a high resolution lens with a focal length equivalent to 35mm of the 35mm camera system. FinePix700 is composed of a 1/2 inch 1.5M pixel CCD, dual RISC processors, Smart Media and digital signal processor LSI. The digital signal processor LSI contributes much to compact, low power and high-resolution image acquisition system. Image data is recorded on the small, thin and inexpensive Smart Media. FinePix700 digital camera combines the simplicity of a 35mm compact camera with the flexibility of a digital camera.

### 1. はじめに

近年、パソコンを核としたマルチメディアが急速に発展し、これに伴い映像入力装置であるデジタルカメラの市場も急激に拡大している。現在、デジタルカメラの市場の主流は VGA (640 × 480) サイズのものから、より銀塗写真に近い画質を求めて高画質な SXGA (1280 × 1024) へ移行している。こうした市場の動向を取りして、ハイクオリティーのメガピクセルデジタルカメラをより多くの人に使っていただくため、超高画質・超小型軽量でかつ低価格のデジタルカメラとして、FinePix700を開発した<sup>1)</sup>。

### 2. FinePix700の概要

これまで一眼レフ型デジタルカメラDS-505A/DS-515Aおよび3倍ズームデジタルカメラDS-300で培ってきた高品位画像処理技術を発展させ、総画素150万のCCDを採用した超小型・軽量なデジタルカメラFinePix700 (Fig. 1)を開発した。FinePix700では、高級感のあるアルミ外装とハイセンスなデザイン、使いやすさを追求したモードダイヤル&十時キーを採用した。また、×2撮影やマ

ルチ連写、再生ズーム・セピア・美肌化機能など多くの機能も搭載している。FinePix700の主仕様についてTable 1に示す。

### 3. FinePix700の特長

#### 3.1 高画質化技術

##### 3.1.1 総画素数150万のCCD搭載

デジタルカメラの画質を最も決定づけるCCDには、自社開発の1/2インチ 総画素150万画素(有効画素131万画素)のデジタルカメラ専用正方画素IT方式(Interline)CCDを採用している。FinePix700では、光学系の小型化と高S/Nのバランスを考慮して1/2インチサイズのCCDを開発した。本CCDはIT方式であるため、メカシャッターを採用し、スミアのない高品質なスチル画像を撮影することを可能にしている。



Fig. 1 Digital camera FinePix700

本誌投稿論文 (受理1998年9月16日)

\*富士写真フィルム(株)電子映像事業部 設計部  
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-13-45

\*Engineering & Designing Dep.  
Electronic Imaging Products Div.  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Senzui, Asaka-shi, Saitama 351-8585, Japan

Table 1 Specification of FinePix700

撮像素子	1/2インチ単板 IT方式 150万画素・正方画素原色CCD
レンズ	フジノン単焦点レンズ
記録メディア	スマートメディア ( 3.3V/5V両対応 )
記録方式	JPEG ( Exif ver.2.0 )
階調	RGB 各8bit各256階調 1677万色
撮影枚数	Fine 約11枚、Normal 約22枚、Basic 約44枚 [スマートメディア 8MB使用時 ( 1280×1024モード ) ]
取り込み画素数	1280×1024 ピクセルおよび 640×480 ピクセル
撮影感度	ISO100相当
焦点距離	f : 35mm ( 35mmカメラ換算 )
接写距離	9cm 名刺サイズを撮影可能 ( マクロポジション )
オートフォーカス	CCD AF ( マクロ切り換えあり )
シャッター	1/4~1/1000秒 ( メカシャッター )
絞り	2段 ( F3.2、F8 ) 自動切り換え
露出制御	プログラムAE ( TTL64分割測光方式 )
露出補正範囲	0.3EV ステップ ( 0.9~+1.5EV )
ホワイトバランス	5500K固定 ( マニュアル撮影時5段切り換え )
ストロボ	オートストロボ ( GNo.8 ) 最大2.5m
光学ファインダー	実像式ファインダー
液晶モニター	2インチ低温ポリシリコン11万画素TFTカラー液晶モニター
ビデオ出力	NTSC ( 専用ジャック )
デジタル入出力	RS-232C / 422
電源	充電式リチウムイオンバッテリーNP-100・ACパワーアダプター
外形寸法	80mm ( W ) ×101mm ( H ) ×33mm ( D ) ( 付属品、突起物含まず )
質量	245g ( ハンドストラップ、電源、スマートメディア含まず )
付属品	専用ビデオケーブル、充電式リチウムイオンバッテリー、ACパワーアダプター、お試し用イメージメモリーカード ( スマートメディア ) 2MB ( 1枚 ) [スマートメディア付属品：静電気防止ケース ( 1個 ) インデックスラベル ( 2枚 ) ライトプロテクトシール ( 4枚 ) 使用説明書 ] 使用説明書、保証書、ハンドストラップ

カラーフィルターはGストライプR/B完全市松方式の原色フィルターを採用することにより、忠実な色再現を実現した。

### 3.1.2 高解像度フジノンレンズの採用

デジタルカメラとはいって、レンズを通して光学像を再現するのは銀塗カメラと同じであり、150万画素CCDの性能をフルに引き出すため、高性能なレンズ開発が求められた。FinePix700では、レンズ長26mmという小型化と170本/mmの超高解像度を両立した。さらに、ディストーションを0.3%以下と通常の1/3以下に抑えたので画面の隅々まで良好な画像を得ることができる。また、光学ファインダーも装備し、液晶モニターを使用せずに撮影することも可能にした。

### 3.1.3 オート技術

コンパクトカメラのように誰にでも簡単に高画質な写真が撮影できるように、FinePix700では撮影状況に応じてすべての設定を自動で行うAUTOモードと、撮影者の意図を反映させ、露出やストロボの明るさ、およびホワイトバランスを設定できるマニュアル撮影モードを採用した。

AEには、先進の「64分割 TTLAE」を採用し、あらゆる撮影シーンで最適な露出制御を行うとともに、逆光などを自動判別し、日中シンクロ撮影も行えるよう設計した。

AFは、CCD AFにより高精度で高速なAFを実現した。FinePix700では9cm ( 名刺サイズ ) ~ まで高精度なオートフォーカスを達成した。

WBは、マニュアル撮影モードの中にあり、通常の晴れモード以外に、日陰、蛍光燈1、蛍光燈2、電球のホワイトバランス設定を選択可能にしている。このような固定式としたのは、カラーフェリアを防ぎ、自然な発色で撮影できるようにするためである。

ストロボの調光方式は、オートストロボで被写体からの光の戻り具合を検出して調光している。また、自動発光・赤目軽減・強制発光・強制OFFが選択できるようになっている。

### 3.1.4 信号処理 LSI

信号処理LSIには、自社開発のアナログフロントエンドICおよびデジタル信号処理LSI ( HCSP ) とDRAM内蔵高速RISC CPUを2個採用している。FinePix700では、従来ハードウェアで行っていた信号処理および圧縮・伸長作業をソフトウェア処理にすることにより、デジタル信号処理回路の大幅な小型化を達成した。

### 3.1.5 画質設定

(1) 圧縮率は、FINE/NORMAL/BASICの3モードを備えており、さまざまな用途に対応できるようになっている。

(2) ファイルサイズは通常1280×1024画素であるが、インターネットでの利用や画像転送したい場合などは、小さいファイルサイズが要求される。これに応えて、FinePix700では640×480画素のモードも備えている。本モードは1280×1024の画像データから640×480の画像データを生成するので、通常のVGA画素サイズのデジタルカメラよりもはるかに高画質のVGAサイズ画像を得ることができる。

(3) 画質モードとしては、シャープネスの切り替えとカラー/黑白モード切り替えを設定した。黑白モードでは色信号データ領域まで輝度信号を割り当てることにより、圧縮歪みの少ない良好な黑白撮影を可能としている。

## 3.2 使いやすさ<sup>2)</sup>

### 3.2.1 デザイン・外観

FinePix700の開発コンセプトには「超高画質・超小型・先進のデザインを兼ね備えたデジタルカメラ」を作ることであった。

ボディーには、高級感あふれるアルミ合金を使用し、高級な質感と軽量化 ( 245 g ) を実現した。また、専用LSIの開発、超高密度立体設計基板、専用部品の開発により超小型化 ( 80×101×33mm ) を達成した。また、見やすい低温ポリシリコンTFT液晶モニターを使いやすいモードダイヤルと十字キーを採用した。

### 3.2.2 電池寿命

本体グリップ部に内蔵するLi-ion電池は、1350mAhの高容量の上、メモリー効果がないので継ぎ足し充電が可能である。FULL充電状態で約250ショット以上 ( 液晶モニターOFF、ストロボ使用率50%時 ) の撮影が可能な

ため、電池切れの心配なく撮影に専念できる。万一、本体の電源を切り忘れたとしても 無操作状態2分でパワーセーブモードに入るので知らぬ間に電池が無くなつたという事態も回避できるようになっている。

### 3.2.3 リムーバブルメディア

FinePix700では、記録メディアとしてSmart Mediaを採用しているので、撮影枚数の多いヘビーユーザーでもSmart Mediaを準備すればいくらでも撮影可能となる。当社では、2M/4M/8M/16MのSmart Mediaのラインナップを揃えており、さまざまなユーザーニーズに対応している。Smart Mediaは、Flash Pathを使って3.5インチFDDから直接読み込むことが可能である。また、PC CARDアダプターを使用すれば、ノートパソコンやPCカードリーダーを介してパソコンに直接画像を取り込むことも可能である。

Smart MediaにはJPEG方式で画像が記録されているので、特別なソフトがなくてもパソコン上で画像を開くことができる。さらに、当社ではExifファイルフォーマットを採用しているので、画像とともにサムネイル・撮影日時・露出条件も自動的に記録される。また、Smart Mediaに記録された画像はF-DIサービスによって、銀塩プリント並みの高画質なプリントサービスが受けられる。

### 3.2.4 その他の機能

撮影系の機能としては、デジタルカメラならではの試し撮り撮影が可能なプレビュー機能や×2撮影、マルチ連写(16コマ/2秒、16コマ/4秒)を搭載している。また、再生系の機能としては、4倍までの再生ズームやマルチ再生、自動再生、セピア、美肌化、リサイズ、コピー機能と多彩な機能を搭載した。

### 3.2.5 カスタム設定

FinePix700では、ユーザーが良く使う機能をカスタムキーに設定することができるようになっている。圧縮率・カラー/黑白切り替え・画素数をカスタムキーで簡単に切り替えができるようになっており、ユーザーが自分の使い勝手に合わせてFinePix700をカスタマイズすることが可能になっている。

## 4. 電子回路<sup>3)</sup>

### 4.1 回路構成

FinePix700のブロック図をFig. 2に示す。IT(インターライン)方式150万画素CCD、GDI(Gated Dual-slope Integration)方式を採用したアナログフロントエンドLSI、信号処理・CPU周辺回路を搭載したデジタル信号処理LSI、DRAM内蔵RISC-CPU2個で構成される。

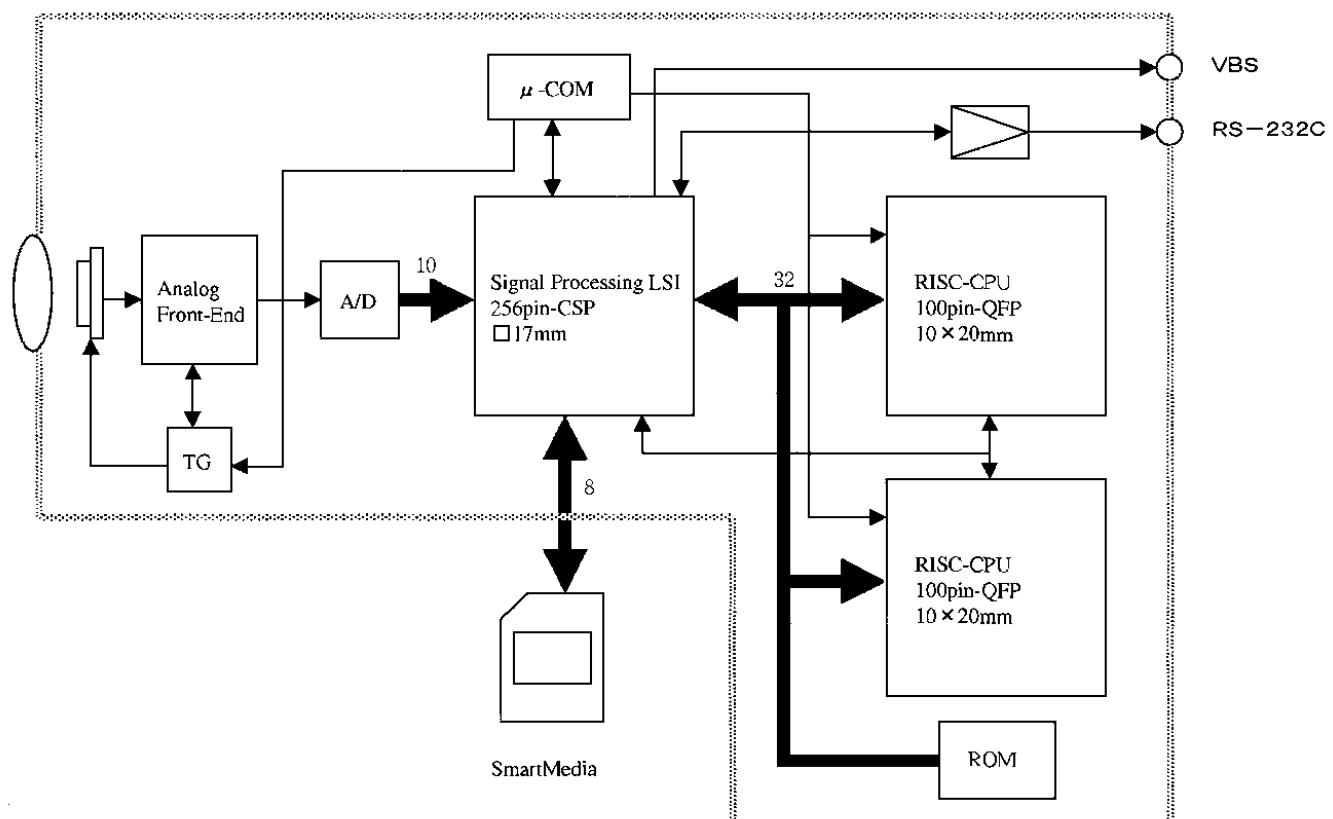


Fig. 2 Block diagram of FinePix700

CCDはGストライプR/B完全市松の原色カラーフィルターを搭載した150万画素1/2inch IT方式を採用した。信号処理回路は、従来の相關二重サンプリング(CDS: Correlated Double Sampling)方式と比較して高S/Nを達成するGDI方式を採用したプリアンプ内蔵アナログフロントエンドIC、そして、デジタル信号処理には $0.25\mu m$ プロセスで17mm角の256pin CSP(Chip Size Package), DRAM内蔵RISC-CPUは $14 \times 20mm$  100pinのQFPを採用した。

消費電流は、ムービー動作時が最大消費電流となり、信号処理LSIが $90mA$ , RISC-CPUは $200mA \times 2$ で、FinePix700では液晶モニターON, ストロボ使用率50%の測定条件下で80枚以上の撮影が可能であり、150万画素でありながら従来のシステムと比較して低消費電力を実現した。

## 4.2 回路動作説明

本システムでは、記録/再生といったカメラの基本動作を、新規開発した信号処理LSIとRISC-CPUを中心に実現している。

ムービー動作中には、TGによってCCDが1/15秒で駆動され、アナログフロントエンドICを通り、A/D変換器で10bitデジタルデータに変換後、信号処理LSIに入力される。

CCDデータは、信号処理LSIでいったん1H分バッファリングされた後に、RISC-CPU内のDRAMへDMA転送され記録される。このとき同時にAE/AFのAUTO処理も実行される。一方、再生側は、再生側の映像同期信号に同期しながらDRAM上に記録されている画像データを読み出し再生する。1フレーム分のデータを格納したら再生画面を切り替え、この操作を繰り返しながら動画を実現する。

撮像時には、A/D変換された10bitCCDデータは、RISC-CPU内のDRAMを効率良く使用するために16bitにパックした後、DMAによってDRAMに格納される。いったん、1フレーム分の画像データをDRAM上に記録し、記録された画像データを再度読み出し、16bitにパックしたデータを解凍しながら信号処理を行い、輝度/色差信号に変換した後、再度DMAを使ってDRAM上に輝度/色差信号を記録する。

輝度/色差信号は、RISC-CPUによってソフトウェアでJPEG圧縮されながらExif Ver.2.0に準拠した記録フォーマットでSmart Mediaに記録される。この撮像からSmart

Mediaまでの記録を約5秒で実現する。さらに撮影枚数を保証するためのカメラ特有の処理である固定長化についても、目標符号量に対して $\pm 20\%$ 以内を達成可能な簡易的な符号量制御方式を採用し、撮影枚数を保証している。

再生時には、Smart Mediaに記録された画像データを読み出しながら伸長し、輝度/色差信号をメモリ上に展開していく。すべて伸長が終了したら、RISC-CPU内の輝度/色差信号を信号処理LSIに転送し、画像を再生する。

また、基本的なカメラ機能のほかに、マルチ画面、セピア処理、拡大/縮小、デジタルズームなどの付加機能も本LSIセットで実現することができ、実際、FinePix700でもこの機能を使用することで多彩な付加機能を実現した。

## 5. むすび

従来は業務用のハイエンド機として非常に高価であったメガピクセルカメラを、他社に先駆け低価格で誰にでも操作できる簡易性と、プロ用途に対応可能な高画質を両立させ、しかも超小型の高品質デザインで実現したFinePix700であるが、われわれの期待通り市場での評価もきわめて高く、われわれ設計者の目指した性能、カメラコンセプトを評価してくださっているユーザーの方々には厚く感謝の意を表したい。

最後に本開発を進めるにあたりご指導頂いた当社電子映像事業部長 飯島執行役員および関係各位に謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 曽我, 松尾, 小西, 岩部, 「140万画素CCDを搭載したデジタルカメラ“DS-300”的開発」, FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT, No.43, 68 (1998)
- 2) 曽我, 岩部, Image Processing, Image Quality, Image Capture, Systems Conference, p.62, May 17-20, 1998
- 3) 伊藤, 足立, 斎藤, 玉山, 「高画素デジタルカメラ用信号処理システム」, 画像情報メディア学会 画像変換技術共同研究会, p.13 (1998.6)

(本報告中にある“FinePix”, “フジノン”は富士写真フィルム(株)の商標です。)

# ピクトロプルーフシステムの開発

上原 麗樹\*，横川 拓哉\*，入田 潔\*，神尾 隆義\*，珠川 清巳\*\*，  
井上 克視\*\*，近藤 浩和\*\*，島崎 治\*\*

## Development of Pictro Proof System

Kazuki UEHARA\*, Takuya YOKOKAWA\*, Kiyoshi IRITA\*, Takayoshi KAMIO\*,  
Kiyomi TAMAGAWA\*\*, Katsushi INOUE\*\*, Hirokazu KONDO\*\* and Osamu SHIMAZAKI\*\*

### Abstract

Features of the full-color digital printer system Pictography introduced into the market in 1993 include a high quality image output consistency by effortless operation without using any wet chemical processing. Its new version Pictography 4000 , which was commercialized in 1997 , can output prints up to A3 size.

Recently we have developed a DDCP (Direct Digital Color Proof) system named Pictro Proof System using new type materials and a color matching technology and Pictography 4000 as a printer. This report details the material technologies and the color matching technology.

### 1. はじめに

熱現像転写方式の銀塩感光材料とレーザー露光方式のフルカラーデジタルプリンタとを組み合わせたピクトログラフィーシステムは、1993年のピクトログラフィー3000の発売で市場導入された。このシステムは、銀塩写真と同等の高品位なカラーデジタル画像の出力を可能とし、しかも現像液が不要という画期的な製品として市場に幅広く受け入れられてきている。1997年には、A3までのマルチサイズ出力を可能にしたシリーズ商品であるピクトログラフィー4000が発売され、用途が拡大してきている。

一方、印刷工程におけるデジタル化の進展はめざましく、デジタルデータから直接に印刷物の色校正(印刷物見本)が得られるDDCP(Direct Digital Color Proof)の必要性がますます高まってきている。しかしながら、高精度な印刷物色再現性、高速出力、適切な装置価格、簡便な操作性などをバランス良く備える装置はない状況にあった。

これらの市場ニーズに対し、すでに発売されているピクトログラフィー4000のベースエンジンを基にして、印刷インク色相によく一致した色材を持つ新規ピクトロ感材の開発、および当社独自の高精度カラーマッチ

ング技術を盛り込んだソフト開発を行うことにより、高度な印刷物近似性、高速出力を特徴とするピクトロプルーフシステムの商品化を達成した(Fig.1, Fig.2, Table 1)。

高精度カラーマッチング技術というと、とかくソフトウェア的技術だけを想像しがちであるが、実際に高精度のカラーマッチング達成のためには、以下の5項目の技術が必要であると考え、すべての項目にわたる技術開発を進めてきた。

- (1) 適切な、ターゲットとなる印刷条件の定義と、その印刷物の安定な作成
- (2) 印刷インクの分光特性に合わせたDDCP材料の開発
- (3) 安定な色再現を持つプリンタエンジンの開発
- (4) 機差、環境差を補償するキャリプレーション技術
- (5) ソフトウェアによる高精度カラーマッチング変換技術  
本稿では、このうち、ピクトロプルーフシステムにおいて新規開発した(2), (5)の内容を中心に報告する。

### 2. 材料技術について

#### 2.1 ピクトロカラー材料について

ピクトロカラー材料は、従来のような液体の化学薬品からなる現像液を一切使用せずに、熱と少量の水だ

本誌投稿論文(受理1998年10月7日)

\* 富士写真フィルム(株)足柄研究所

〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\* Ashigara Research Laboratories

Fuji Photo Film Co., Ltd.

Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\* 富士写真フィルム(株)宮台技術開発センター  
〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

\*\* Miyanodai Technology Development Center

Fuji Photo Film Co., Ltd.

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

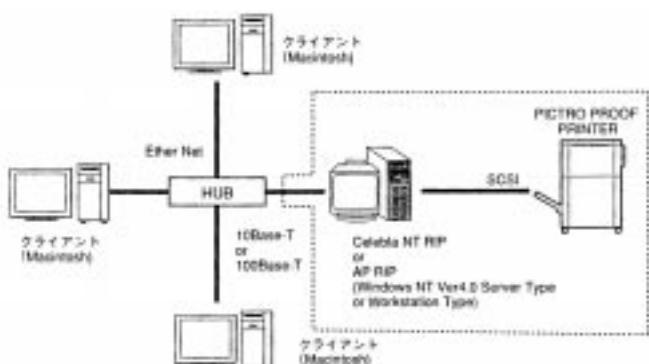


Fig. 1 Pictro Proof System construction (dot line area)

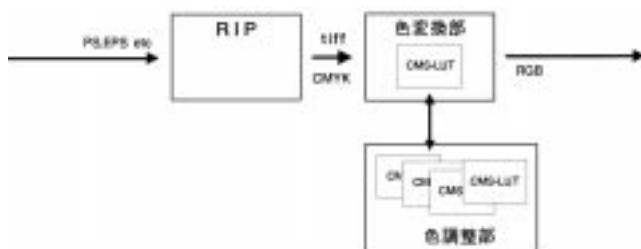


Fig. 2 Pictro Proof data flow

Table 1 Specifications of Pictro Proof

1. プリント方式	レーザー露光熱現像転写方式
2. 記録密度	400dpi
3. 最大出力サイズ	315mm × 462mm
4. プリント時間	A3ワイド1枚目 : 約93秒 A3ワイド2枚目以降 : 約58秒
5. キャリブレーション	オートキャリブレータによる
6. プロファイル調整機能	ドットゲイン調整, 紙色調整, グレー補正
7. フレームメモリ	120MB
8. 外部インターフェース	SCSI - 2
9. 消費電力	1.2KVA以下
10. 外形寸法	605mm(幅) × 640mm(奥行) × 930mm(高さ)
11. 重量	約100Kg

けを用いて現像処理を行う新しい写真材料である。これはハロゲン化銀を用いた写真の処理の煩わしさを解決し、かつ画質の良さは従来の写真とまったく同じであるという点で優れている。

ピクトロカラー材料は、感光材料と受像紙の二つから構成される。また、このピクトロカラー材料を用いて行う画像形成方法をピクトロカラー方式と言い、Fig. 3に示すようなプロセスにより画像形成が行われる。ピクトロカラー方式の画像形成は、露光、水塗布、張り合わせ、熱現像転写、剥離の工程で行われる。これらの工程に従って、潜像形成、アルカリ発生、色素放出、転写および色素固定が行われる。ここで、色素放出のケミストリー以外は、ピクトロカラー方式の材料は基本的に共通の技術からなっている<sup>1) 2)</sup>。

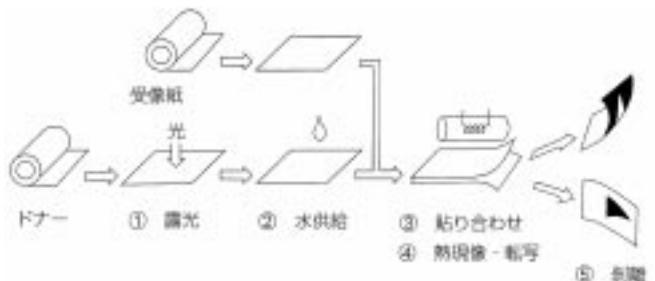


Fig. 3 Pictrocolor system image formation process

ピクトロカラー材料の感光材料(ドナー)は、画像形成のケミストリーの違いにより大きく二つに分けられる。第一のものは、DRR(Dye Releasing Redox Compound)化合物を用いたネガ型ドナーであり、ピクトロスタッフ用ネガドナーやデジタルプリンタのピクトログラフィーに使用されているドナー、本報告のピクトロブルーフ用のドナーはこれに属する。つまり、ピクトロスタッフ用ネガドナーとピクトログラフィー用またはピクトロブルーフ用ドナーは、いずれもDRR化合物を用いていて、同じ色素放出ケミストリー技術が採用されている<sup>3)</sup>。ただし、層構成や分光増感などの乳剤技術は異なる。第二のものは、ROSET(Ring Opening by Single Electron Transfer)化合物を用いたポジ型ドナーで、ピクトロスタッフ用ポジドナーにはこの技術を採用している<sup>1) 2)</sup>。

Table 2に今までに発売されているピクトロカラー材料の一覧と発売時期を示す。

Table 2 Pictrocolor Materials

発売時期	ピクトロカラー材料
1987年	ピクトログラフィー1000用材料 (DRR色材, デジタル露光)
1991年	ピクトロスタッフ用ポジ材料 (ROSET色材, アナログ露光)
1993年	ピクトログラフィー用材料 (DRR色材, デジタル露光) (ピクトログラフィー3000と4000は同じ材料を使用)
1994年	ピクトロスタッフ用ネガ材料 (DRR色材, アナログ露光)
1998年	ピクトロブルーフ用材料 (DRR色材, デジタル露光)

## 2.2 ピクトロブルーフ用材料に要求される性能

ピクトロブルーフ用材料は、印刷物の色校正として使用される。そのため、ドナーは、色再現域を印刷物に合わせる必要があり、また受像紙は、印刷用紙近似性を付与する必要があった。これらの性能を満たすために、従来技術の応用に加えて新たな技術開発が必要であった。

### 2.3 新規ドナーの開発

ピクトロブルーフ用ドナーは、従来のピクトログラフィー用材料の応用商品の一つで、ピクトログラフィー用ドナーで開発したネガ型ピクトロカラー感材技術をもとに開発した。新規ドナーには主として新色材技術が組み込まれている。つまり、印刷インクに色相を合わせた新規イエロー、マゼンタ、シアン色材を開発、

導入することにより、従来のピクトログラフィー用ドナーに比較してより印刷物に近い色再現を可能にした。Fig. 4に標準印刷インキ (Japan Color Inks) とピクトログラフィー用ドナーで使用されている色材および今回ピクトロブルーフ用ドナーで使用した新規色材の色素部の吸収の比較を示す。また、これらの色再現域の比較をFig. 5に示す。

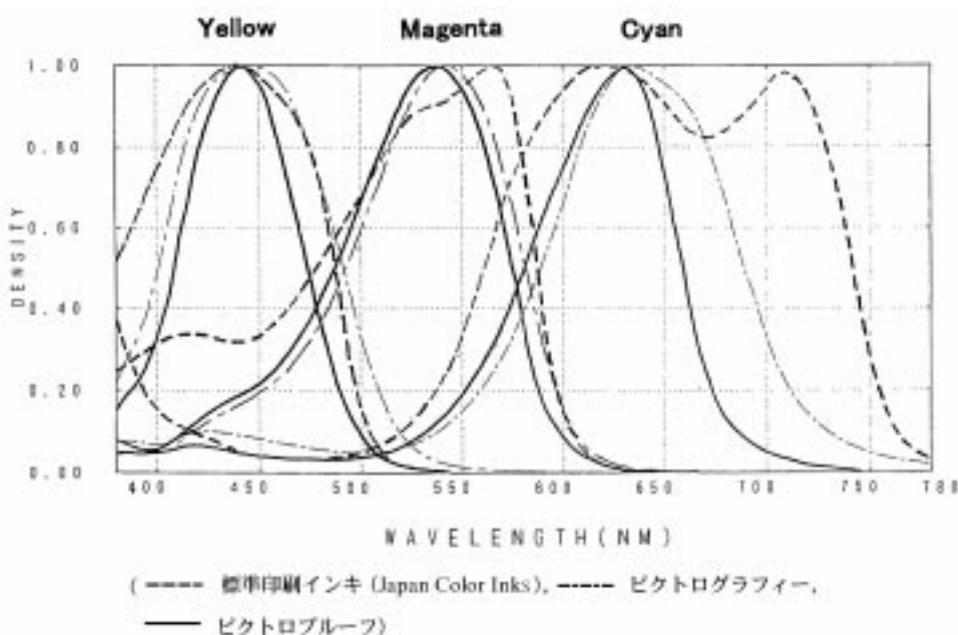


Fig. 4 Dye absorption spectra (proofing ink reference (Japan Color Inks), Pictography and Pictro Proof)

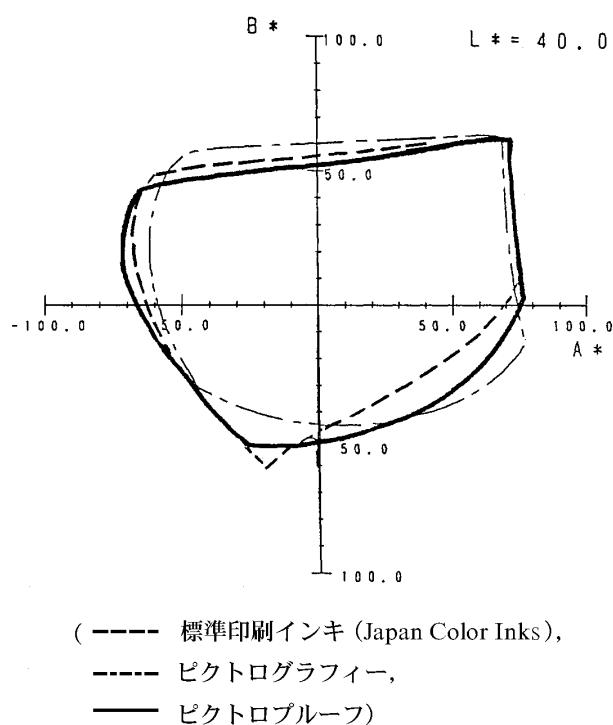


Fig. 5 Chromaticity diagram (proofing ink reference (Japan Color Inks), Pictography and Pictro Proof)

## 2.4 新規受像紙の開発

ピクトロプルーフ用受像紙は、従来のピクトログラフィー用材料の応用商品の一つで、ピクトログラフィー用受像紙の技術をもとに開発した。新規受像紙には主として二つの新技术が組み込まれている。第一は、従来のピクトログラフィー用受像紙の白地バランスを印刷用紙の白地バランスに合わせるため、受像層の蛍光増白剤量を調節した。Fig. 6に標準印刷用紙（アート紙）と、従来のピクトログラフィーおよび今回のピクトロプルーフの白地バランスの比較を示す。

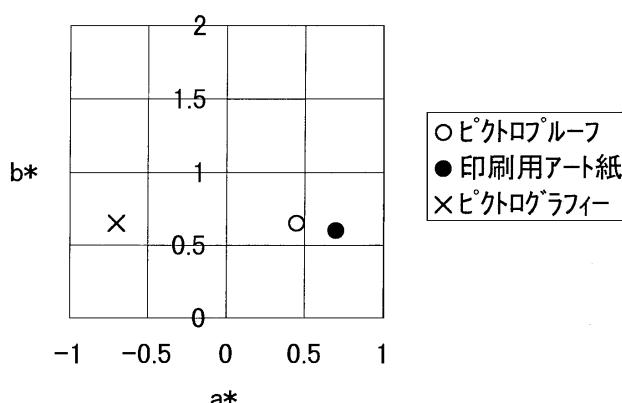


Fig. 6 Chromaticity diagram of whiteness  
( Pictro Proof, art paper, x Pictography )

第二は、従来のピクトログラフィー用受像紙の光沢性を印刷用紙の光沢性に合わせるため、受像紙のマット性を調節した。これにより、より印刷物に近い質感を得ることが可能となった。

以上のような技術により、ピクトロプルーフ用材料を開発し、簡易迅速なデジタルフルカラープリントのピクトログラフィーシステムに、印刷用途としての新たなラインナップを加えることができた。

## 3. カラーマッチング技術

ピクトロプルーフのカラーマッチング技術として、以下のことをポイントにおいて開発を行った。

- ・新材料に適応した高精度カラーマッチングテーブル
- ・ユーザーニーズにマッチした使いやすい色調整機能
- ・各地域の実情に適した標準的な印刷条件

### 3.1 カラーマッチングの原理

ここでのカラーマッチングとは、印刷物上での色を表すCMYKデータ（網%値）と同じ色をピクトロプルーフプリンタの出力上で再現するRGBデータを求ることである。

CIEXYZあるいはCIELABといった表色系を使えば色を数値として一意に定義できるのに対し、印刷のCMYKやプリンタのRGBはそのデバイスに依存した色

を表現しているに過ぎない。したがって、CMYKからLAB、LABからRGBの変換特性を求めることがければ、印刷のCMYKと同じ色を再現するプリンタのRGBが得られることになる。

デバイスに依存したカラーデータからデバイスに独立な表色系での値への変換特性は、デバイスプロファイル（あるいは単にプロファイル）と呼ばれる。プロファイルは一般には簡単な数式では十分な精度で記述できないので、そのデバイスの色空間を代表する多数の色をチャートとして実際に出力し、この代表色各々の測色値をテーブルとして持つことになる。

プリンタの方は、こうして得られたRGBからLABへの関係を数値的に逆変換してLABからRGBへの関係を求めておく。印刷の方は、使われるインキや紙の種類によって再現される色が異なるので、その印刷条件に対応した別々のプロファイルとして求めておく。実際に画像データの色変換を行う際には、指定された印刷条件のプロファイルとプリンタプロファイルとを組み合わせてCMYKからRGBへの変換関係を一つのテーブルとして作成しておき補間演算を行う（Fig. 7）。

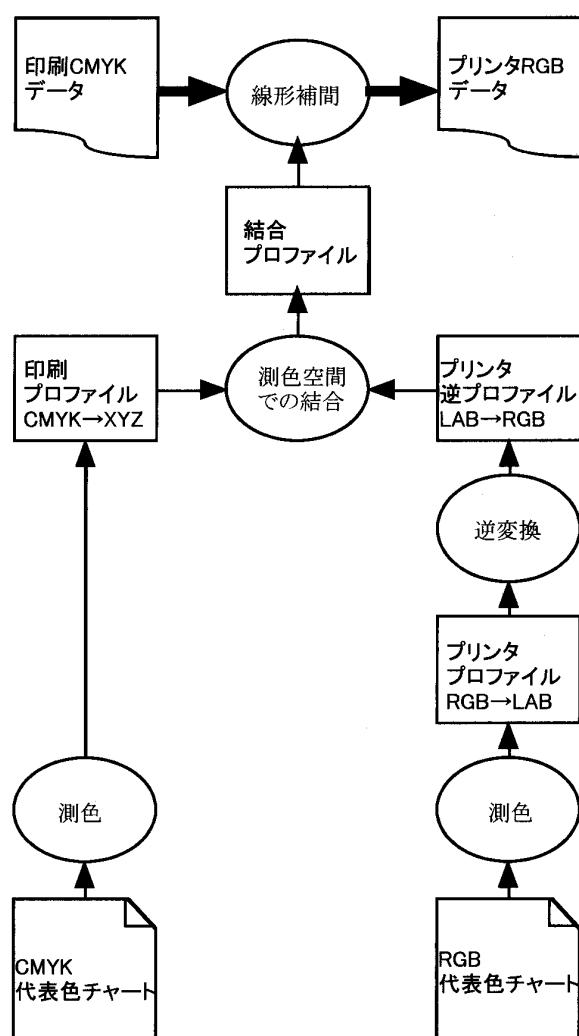


Fig. 7 Data flow diagram

### 3.2 色調整機能

ピクトロブルーフでは、国内5種・海外4種の印刷条件を搭載しているが、そのどれかがユーザーの印刷条件に完全に一致しているとは限らない。そのような場合には、印刷プロファイルをユーザーの印刷条件に合うように調整する必要があるが、ピクトロブルーフではドットゲイン調整機能と地色調整機能によってそれを可能としている。

ドットゲイン調整機能は、CMYK各色の中間調のバランスを調整するためのもので、そのカーブの形は任意の網%値でのドットゲイン調整量をGUIから設定することで自由に調整できるようになっている。また、ハイライト付近でのカーブの拡大図や実際に測定で得られるドットゲイン量の表示など使いやすさにも配慮している(Fig.8)。

地色調整機能は、印刷本紙との微妙な紙色の違いを調整するためのもので、もともとの紙色を中心としてLABのそれぞれの方向に色を振ったパッチを配列した

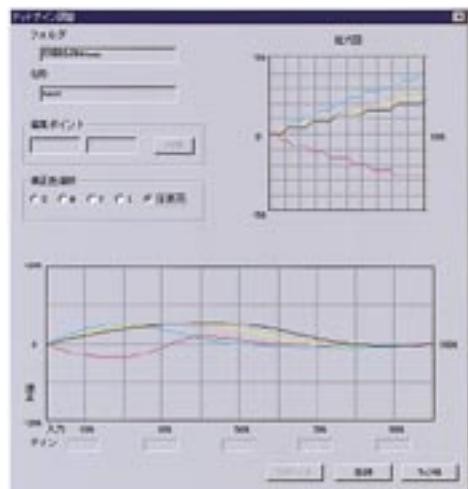


Fig. 8 Dot gain control

チャートをプリントし、ユーザーが本紙に最も近いパッチを選ぶことにより、印刷プロファイルの紙色を調整するようになっている。ここでは、地色を調整した影響がハイライトから中間調までドットゲインが変わらないように反映される工夫をしている。

プリンタプロファイルは、プリンタをキャリブレーションして一定の状態にしておけば、基本的には調整する必要はない。キャリブレーションではプリンタのCMY単色の階調を合わせているが、印刷の色再現上特に重要視されるグレーの微妙な調整をさらに行うために、ハイライト・ミドル・シャドウの3点でグレーをわずかに振ったパッチを配列したチャートをプリントし、付属のグレーリファレンスと合うように補正できる機能も持っている。

### 3.3 搭載した印刷条件

プロファイルを使ったカラーマッチングでは、再現したい印刷物を測色して印刷条件プロファイルを作成すれば、任意の印刷物の色をプリンタで再現させることができる。しかし、インキ・紙・印刷機によって印刷で再現する色が異なるため、すべての印刷条件に適した印刷プロファイルを用意することは不可能である。そこで、ピクトロブルーフでは世界の各地域の実情に適した標準的な印刷条件を提供しており、Table 3の通り、日本では5種、北米では3種、欧州では1種、搭載している。

北米ではSWOP規格、欧州ではEURO規格に準ずるカラーアートがあり、これらを印刷条件としている。しかし、日本では多くのユーザーで使われている標準となるような印刷条件が存在しない。そこで、富士写真フィルムのサービスであるISS(印刷物データ測定解析システム)で蓄積されたデータから日本の標準的な印刷の色の仕上がりを調査し、標準印刷条件として提案している<sup>4)~6)</sup>。この条件を搭載することで、日本の標準的な印刷条件で印刷した場合の色の仕上がりを確認することができる。

Table 3 Printing Conditions Simulated (emulated) in Pictro Proof

対象市場	名 称	印刷条件	紙 種
日 本	アート紙印刷	J-Colorインク色	特菱アート
	マット紙印刷	J-Colorインク色	NKニューエスペル
	微塗工紙印刷	J-Colorインク色	ヘンリーオー
	上質色再現	J-Colorインク色	しらおい
	カラーアート	JAPAN色 Posi Color Art CRT4	特菱アート
北 米	FUJI PROOF COMMERCIAL CT-T3	SWOP色 Nega Color Art CRT3	エロケンス
	FUJI PROOF COMMERCIAL CR-T4	SWOP色 Nega Color Art CRT3	エロケンス
	FUJI PROOF SWOP CR-T3	SWOP色 Nega Color Art CRT3	チャンピオンテキストウェップ
欧 州	EURO DOT GAIN1	EURO色 Posi Color Art 中ドット	特菱アート

### 3.4 プロファイルの高精度化

印刷物と高精度なカラーマッチングをするためには、プロファイルに色情報を正確に記述することが重要である。ピクトロブルーフでは、高精度なプロファイルを作るために以下のようなことを行っている。

- (1) プリンタ色再現ばらつきの平均的な色のカラーチャートの作成
- (2) 印刷色予測アルゴリズムを使った印刷プロファイルの作成と、色空間境界近辺の色再現性を向上させたアルゴリズムを使ったプリンタプロファイルの作成<sup>7)</sup>
- (3) プロファイルのチューニングによる色再現精度の向上

これらによってプロファイルに記述された色情報は、測定値と比較して平均色差1くらいの精度で実現できた。

### 3.5 カラーマッチング精度

ピクトロブルーフは、インキ色相に合わせた材料を

使ってカラーマッチングすることで、高精度な色再現を実現した。

Fig. 9は、アート紙印刷物に対してカラーマッチングした場合の、ピクトロブルーフ材料および従来のピクトログラフィー材料の色再現域である。印刷物、ピクトロブルーフを包含する領域では、カラーマッチングによっていずれも印刷物とほぼ色が一致している。しかし、境界部の彩度の高い領域ではピクトログラフィー材料の色相がインキ色相と一致していないために印刷物の色再現域をカバーできておらず、単色ベタの部分では彩度不足や色相ずれが生じてくる。このように単色ベタで印刷物と色が異なってくると、広告のような単色ベタが多い印刷物ではユーザーが満足する品質が得られない。それに対し、ピクトロブルーフ材料は、各色相がインキ色相とほぼ同じため、イエロー、マゼンタ付近では印刷物と同等な色を再現できており、またシアン付近ではやや彩度が不足するものの色相はほぼ一致しており、印刷物と同等の色再現が実現できた。

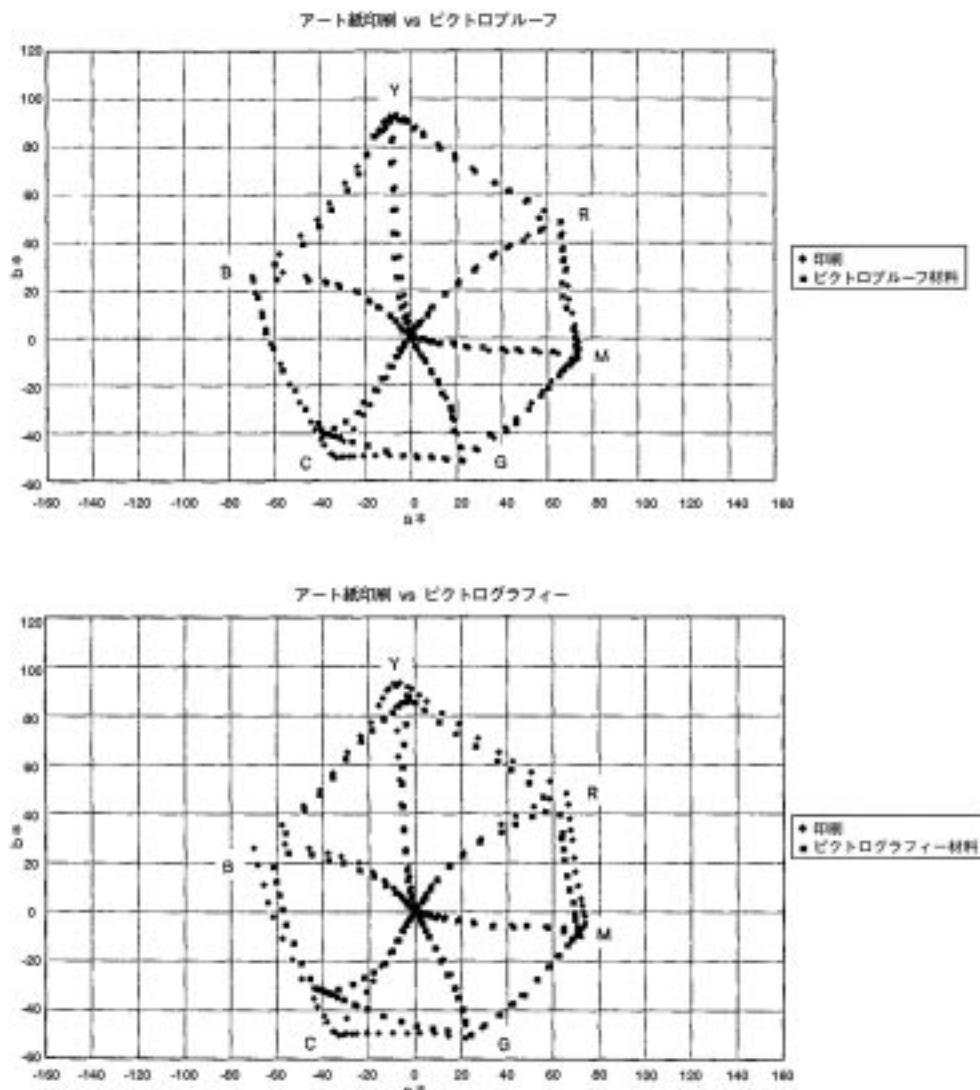


Fig. 9 Chromaticity diagram of art paper printing, Pictro Proof materials and Pictrography materials  
( :art paper; figure above :Pictro Proof materials; figure below :Pictrography materials)

参考のためにFig. 10に他社のDDCPとの色再現精度の比較を示す。グラフは印刷物とDDCPサンプルの色差に対する累積ヒストグラムであり、特定の色差値以下の精度の色が色空間全体(測定パッチは924色)に占める割合を示している。ピクトロブルーフは、印刷物との色差が5以下の場合が90%以上を占め、他のDDCPと比べても高精度な色再現が実現できていることがわかる(Fig. 11)。

#### 4. おわりに

以上述べたように、ピクトロブルーフシステムは、印刷用の色校正用の高品位なカラーデジタル画像の出力プリントが、迅速、簡易、安定に得られるようにしたシステムである。

当社の有する感光材料、光学メカニクス、エレクトロニクス、ソフトウェア技術を結集して商品化を実現したものである。今後これらの分野での需要が広がっていくことが期待されている。この期待に応えるため、

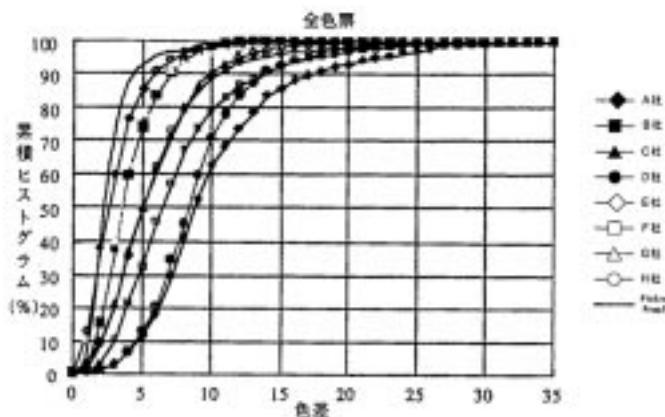


Fig.10 Color reproduction accuracy of Pictro Proof and other DDCPs<sup>8)</sup>



Fig.11 Art paper printing and Pictro Proof samples

さらなる迅速化、低コスト化、高機能化を進めていくことが今後の課題である。

最後に、本システムの開発に際し、ご協力いただいた関係各位に謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 横川拓哉、中村剛希、松本伸雄、富士フィルム研究報告、No. 37, p49 (1992)
- 2) 澤田悟、柴田剛、第2回ポリマー材料フォーラム、(1993. 12. 2)
- 3) 高橋恭助、入江正治監修、「プリンター材料とケミカルス」、第10章、148-159、シーエムシー (1995)
- 4) 白井 秀ほか、市場印刷物の調査解析と標準印刷物の提案、日本印刷学会第99回秋期研究発表会講演予稿集、13-16 (1997)
- 5) 大里 光男ほか、高精度の印刷安定再現を目指す3色グレーによる管理法、日本印刷学会第99回秋期研究発表会講演予稿集、17-20 (1997)
- 6) 宇佐美 良徳ほか、グレー階調再現レンジから見た良い印刷条件の指標の提案、日本印刷学会第99回秋期研究発表会講演予稿集、21-24 (1997)
- 7) 宇佐美 良徳ほか、印刷物を基準としたカラーマネージメントシステム、富士フィルム研究報告、No.43, 81-86 (1998)
- 8) 日本機械工業連合会、日本印刷産業連合会編、平成8年度 ダイレクト・デジタル・カラー・ブルーフによるカラー校正に関する調査研究報告書、日本機械工業連合会、日本印刷産業連合会 (1997)

(本報告中にある“ピクトログラフィー”、“Pictography”、“ピクトロスタート”、“FUJI”は富士写真フィルム(株)の商標です。)

# LCD用カラーフィルター作製システム「トランサー」の開発

長谷部 一則\*，藤倉 貞雄\*，長手 弘\*，佐藤 守正\*，増田 敏幸\*，伊藤 英明\*，  
井上 浩治\*，竹田 明彦\*，吉野 晴彦\*，谷上 俊三\*，岩崎 政幸\*

## Development of LCD Color Filter Production System " Transer "

Kazunori HASEBE\*，Sadao FUJIKURA\*，Hiroshi NAGATE\*，Morimasa SATO\*，  
Toshiyuki MASUDA\*，Hideaki ITOU\*，Kouji INOUE\*，Akihiko TAKEDA\*，  
Haruhiko YOSHINO\*，Syunnzou YAGAMI\* and Masayuki IWASAKI\*

### Abstract

" Transer " system is a color filter production system for liquid crystal displays (LCDs) consisting of laminating, exposing and developing apparatuses, and Transer films containing a set of purely colored pigments. Since the introduction to the market by Fuji Photo Film in 1994, this system is estimated to be now producing 10 to 20% of the total amounts of color filters for LCDs (worldwide or in the domestic market). The technical core of the system is " FMT technology " to solve a difficult problem of uniformly forming a thin photopolymer layer on a glass surface having regularly patterned convexities of pixels formed by prior Transer processes, without accompanying defects such as voids, streaks, etc. The FMT technology is based on the use of Transer film which is made of 3-layered transferable materials, i. e., a pigmented photopolymer layer, an interlayer and a cushion layer. The cushion layer, which behaves as viscous liquid at the lamination temperature, securely pushes out the void-forming air from the minute concave corners between the cushion layer and the glass surface with the help of the heat and pressure supplied by the lamination roller. Transer system in which lamination of pre-coated thin layers is conducted is far cost-effective compared with those using photopolymer solutions

### 1. はじめに

トランサーシステムは、高色純度顔料含有感光性フィルムを用いたカラー液晶ディスプレイ (LCD) 用カラーフィルター作製システムである。本システムは、富士写真フィルムより1994年に市場導入され、現在、LCD用カラーフィルターの10~20%がトランサーを使用して作製されていると見込まれている。

液晶ディスプレイは、液晶層を通過する光量を偏光を利用して制御する方式であるため、本来はモノクロ表示の方式である。カラー化のためには、透過していく光をRGBに分けそれぞれに制御する必要があり、1画素を3分割してそれぞれに RGB のカラーフィルターを設け、RGB各画素の透過光量を液晶層に印加する電圧を制御することでカラー信号化している。

この目的に用いられるカラーフィルターは、RGB各

画素に対応して微細にパターン化されたものであり、フォトリソグラフィーによって形成することが必要である。また、液晶パネル作製工程の温度、薬品に耐えることも必要であり、このため有機顔料を着色剤として含有する感光性樹脂組成物 (フォトレジスト) を用いるフォトリソグラフィーによって各色のパターンを作製する方法がカラーフィルター作成法の主流となっている。

トランサーフィルムは、高色純度の有機顔料を含有した感光性樹脂層を、富士フィルムでPETフィルム上に塗布、ロールフィルム状に加工したものであり、ユーザーがラミネータを用いて転写することにより、容易に、安定して、均一な感光性樹脂層の被膜をガラス基板上に形成することを可能にしたものである。

### 2. システムの概要と特徴

#### 2.1 トランサーシステムの概要<sup>1), 2), 3)</sup>

ガラス基板上に感光性樹脂層を形成する方法としては、スピンドルコーターを用いる方法が一般的であるが、小さな塵の存在でも放射状のストリークになるなど、ガラス基板上に均一な塗布膜を安定して作ることは難しく、カラーフィルター安定製造上の問題点になっていた。

本誌投稿論文 (受理1998年10月22日)

\* 富士写真フィルム (株) 富士宮研究所  
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200

\* Fujinomiya Research Laboratories  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Oonakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

トランサーシステムは、予め富士フィルムにおいて感光性樹脂層を塗布したフィルムを使用することで、この問題を解決している。トランサーフィルムは、R、G、Bおよびブラックの各感光性転写材料から成っており、4色組み合わせてカラーフィルターが完成される。この転写材料はロールフィルム形態で供給され、ラミネータを用いて感光性樹脂層をガラス基板上に転写し、露光、現像工程を経てカラーフィルターが形成される。

カラーフィルターを作製するプロセスのためには、ラミネータ、露光装置、現像装置などが必要であり、このうち露光・現像装置は市販の装置を用いるが、本システムの特徴である高精度のラミネーションを実現するためには専用装置が推奨される<sup>4)</sup>。

作製されるカラーフィルターは、標準的ノートPC(パソコン)用で、12.1インチの対角に各色600×800画素(SVGA)が配置され、画素の1片の長さは100μm程度、各画素の隙間(数μmから数10μm)にはブラックマトリクスが形成されているものである。画素数のアップ、高精細化は今後さらに進む見通しである。

Fig. 1に、カラーフィルターの拡大写真、Fig. 2に走査型電子顕微鏡による画素の写真を示す。

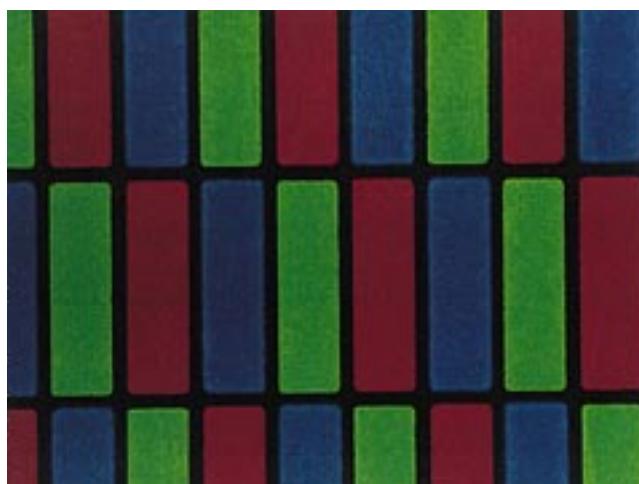


Fig. 1 Microscopic picture of color filter

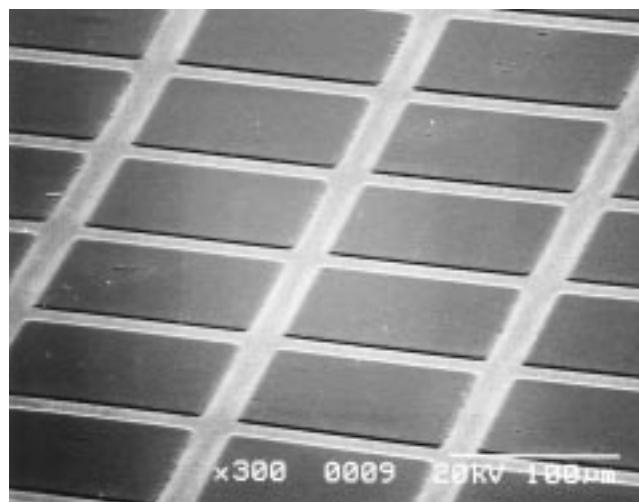


Fig. 2 SEM picture of color filter surface

### 2.1.1 トランサーフィルム

Fig. 3に感光性転写材料の層構成を示した。

75 μmのPETベース上に、弱アルカリに可溶性の熱可塑性樹脂層(クッション層)，その上に酸素遮断層，さらに、その上に各種顔料によって着色された感光性樹脂層を設け、最後に表面の保護のため、ポリプロピレンのカバーフィルムを圧着した。また、剥離帯電などによる塵などの付着を防止する目的で、裏面に電子伝導性の帯電防止層を設けた。

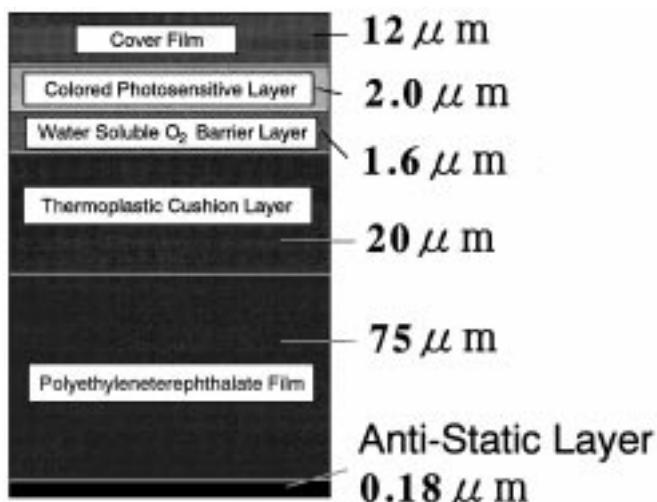


Fig. 3 Layer structure of Transer film

### 2.1.2 カラーフィルター作製プロセス

Fig. 4にトランサーを用いた高精細カラーフィルター作製プロセスを示した。

以下に、個々の工程について順を追って説明する。

- ラミネート工程

まず1色目のR転写材料のカバーフィルムを剥離しながら、ラミネータを用いて100℃に予備加熱された洗浄済みのガラス基板上にロール温度130℃、ラミネート圧8kg/cm<sup>2</sup>、ラミネート速度1.0m/minの条件下ラミネートする。

- 支持体剥離工程

次いでガラス基板上に転写されたトランサーフィルムから支持体のPETフィルムを剥離する。

- 露光工程

PETフィルム剥離後、マスクアライメント露光装置により、紫外光で大気下20mj/cm<sup>2</sup>程度の露光量でパターン露光を行う。

- 現像工程

次に、弱アルカリ水処理液(PD)でシャワー噴霧処理を行い、クッション層および酸素遮断層を除去する。さらに、アルカリ水処理液(CD)のシャワー噴霧処理により未露光部の着色層を溶解除去する。さらに、界面活性剤含有水処理液(SD)のシャワー噴霧処理で

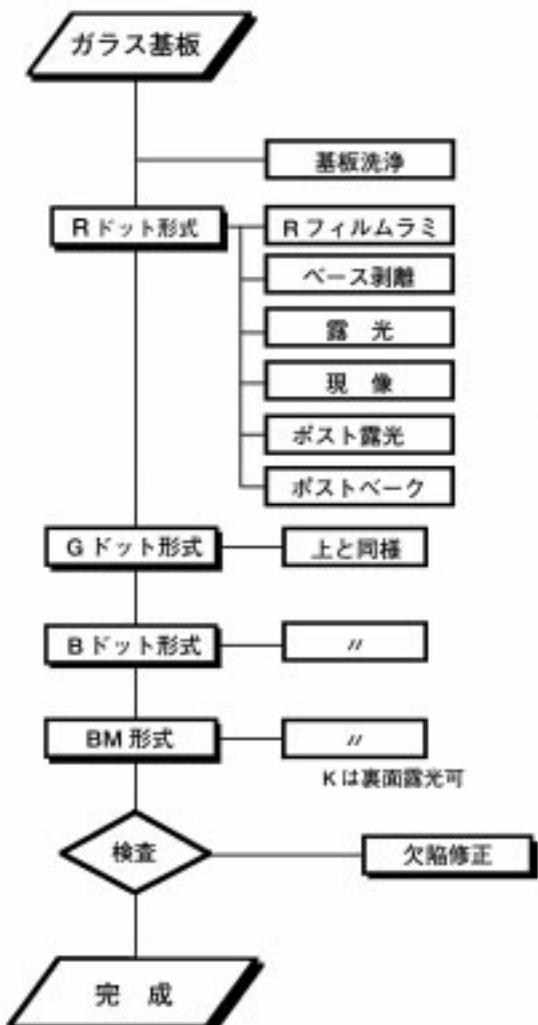


Fig. 4 Color filter production process

残渣を除去することで、ガラス基板上に膜厚 $2\text{ }\mu\text{m}$ のRレリーフ画像が形成される。以下同様に、G、Bの感材をラミネート、露光、現像を繰り返し、ガラス基板上に厚みが約 $2\text{ }\mu\text{m}$ のR、GおよびBのレリーフ画像を形成する。

#### ・ブラックマトリクス形成工程

次に、k感材を用いて上記と同様にラミネートする。その後、ガラス基板裏面よりHgランプのi線により全面露光( $100\text{mj/cm}^2$ 程度)、現像し、各画素の隙間にブラックマトリクスをセルファライメント法により形成する。

最後に、 $220\sim250$ ，約1時間のバーニング処理を行ってカラーフィルターが完成する。

## 2.2 トランサーシステムの特徴

カラーフィルター作成法としては、印刷法、インクジェット法、ミセル電着法、顔料分散法などが知られている。

コストの観点からは、印刷法、インクジェット法が有望だが、高精細のパターン形成が必要なことから印刷法

は除外される。インクジェット法はムラなく安定に製造できるかが懸念されている。電着法は、電着パターンを形成する工程が必要であることと、顔料の、帯電したミセル分散溶液の安定性が難しいといわれている。

顔料分散法は現在主流の方法であるが、トランサーはこの方法の塗布性を改良したものに相当する。トランサーは、その他のシステム、特に、顔料分散レジスト法と比べると以下の特徴を有している。

#### クリーンな使用環境

- ・着色レジスト液を使用しない。
- ・有機溶剤蒸気が発生しない。
- ・工程で発生する塵が少ない。

容易に高精度のカラーフィルターが作製可能

- ・ラミネータにトランサーフィルムをセットするだけで高精度の均一薄膜が自動的に形成できる。

低コストでカラーフィルターを作製可能

- ・ガラス基板の大サイズ化が容易(1m幅まで対応可)。
- ・通常のフォトポリマーより約1オーダー高感度(設備仕様の許容度アップ)。
- ・設備投資が少ない(1台のラミネータ・処理ラインで4色完成も可能)。
- ・タクトが短い(30秒可能)。
- ・高い歩留り。
- ・セルファライメント方式による樹脂ブラックマトリクス形成(マスク不要)。

色欠陥の自動修正機能

- ・画素の白抜け故障部は意識的な修正を行わなくとも最終的に黒で埋められ、自動修正される。

## 3. システムを構成する技術

### 3.1 FMT技術(Filmed Mass Transfer Technology)

トランサーシステムにおけるキー技術は、凹凸がある基板表面に、気泡の巻き込みなしに高精度の薄膜を転写して形成することを可能にした技術であり、これをFMT技術と総称する。

カラーフィルター作製のためには、ガラス基板上にR画素を形成したあとに、次のG画素、さらに次のB画素、引き続いてブラックマトリクス、と順次形成するために、基板上に画素が形成された後、3回トランサーフィルムをラミネートする必要があるが、G以降のラミネート時には、ガラス基板表面に高さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の先行画素がパターン状に形成されている。この、ほぼ垂直な $2\text{ }\mu\text{m}$ の画素の段差にピタリと沿って厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜をラミネートすることは非常に難しく、通常の方法では気泡を巻き込んでしまう問題があった(Fig. 5)。この問題は後の工程になるほど先行画素が多くなるため難しくなり、最後のブラックマトリクスのラミネート時には数 $10\text{ }\mu\text{m}\sim\text{数}\text{ }\mu\text{m}$ 程度の細い格子状の隙間に感光性樹脂被膜を隙間なくピタリと埋め込むことが必要になるため、非常に困難な問題となっていた。

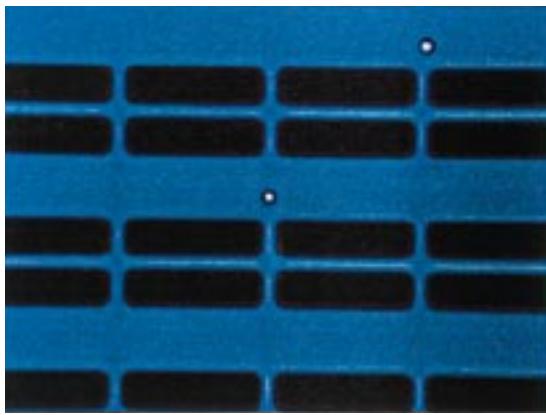


Fig. 5 Voids formed at lamination process

FMT技術は、この問題を、支持体と感光性樹脂層の間にクッション層を設けることで解決したものである。クッション層は熱可塑性樹脂によって構成されており、ラミネート時の温度によって軟化して、ラミネータのラミロールの圧力でしごかれるように感光性樹脂層を前方に押し出し、凹凸ある表面にも自在に変形して追従し、気泡を押し出す役割を担っている。

ラミネート後の感光性樹脂層とクッション層の表面を観察すると、感光性樹脂層は先行画素にピタリと追従し、クッション層は先行画素の凸部を完全に吸収するよう変形していることが分かる (Fig. 6-2)。この様子を模式図 (Fig. 7) で示す。

ガラス基板上に形成された先行R画素のSEM写真 (Fig. 6-1) および、R画素上にグリーンのトランサーをラミネーションし、支持体を剥離した後のガラス基板表面のSEM (Fig. 6-2) を以下に示す。Fig. 6-2 の左半分ではクッション層の表面、右半分ではクッション層が剥離され、露出した酸素遮断層の表面が観察されるようになっている。この写真から、クッション層のPET支持体側表面はフラットでも、酸素遮断層の表面はR画素形状に従って変形していることが分かり、クッション層が変形して、酸素遮断層および感光性樹脂層を、先行画素に対してピタリと密着させている様子が推定される。

このような機能を発現させるクッション層としては、室温では取り扱いに問題ない程度の硬さを有しつつ、ラミネーション温度において劇的に柔らかくなる性質が求めらる。ラミネーション温度を高くすれば樹脂を柔らかくすることはできるが、PET支持体の熱膨張によるしわの発生が大きくなるために限度がある。低温で硬く、高温で柔らかい特性を与えるための素材検討を行い、 $T_g$ がラミネーション温度と室温の間にあるアクリル酸系のポリマーを、特性の異なるものを組み合わせて用いることにより、単なる $T_g$ による変化以上にラミネーション温度で柔らかくすることを可能にした<sup>5)</sup> (Fig 8)。

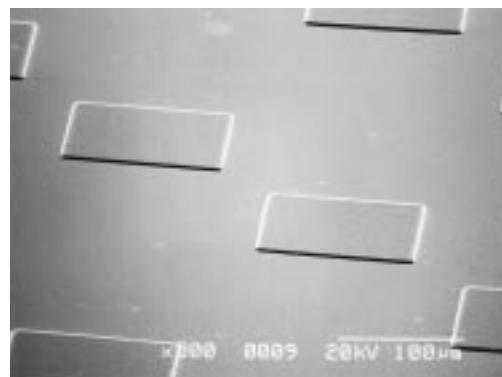
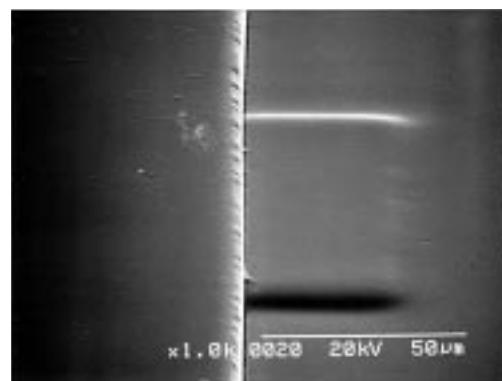


Fig. 6-1 SEM micrograph of R pixels preformed



クッション層あり      クッション層をはくりしたあとの表面  
Fig. 6-2 SEM micrograph of the cushion layer

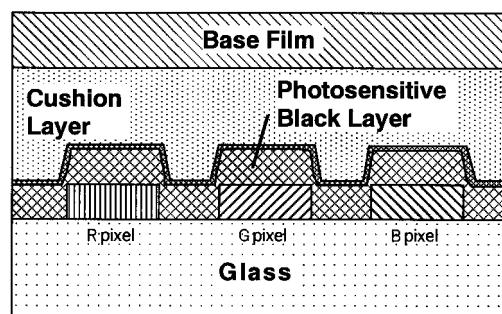


Fig. 7 Effect of the cushion layer

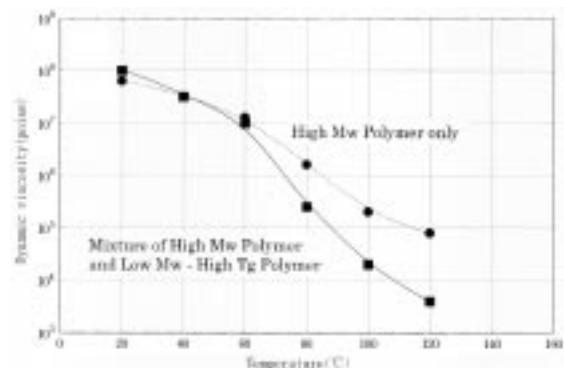


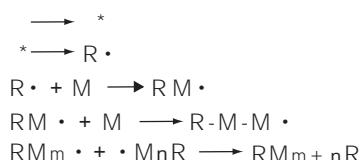
Fig. 8 Dynamic viscosity of the cushion layer (temperature dependence)

### 3.2 高純度顏料含有感光性樹脂組成物

トランサーの層構成のうち、顔料含有層のみが感光性層であり、層中には光重合開始剤(ラジカル発生剤)多官能モノマー、アルカリ可溶性カルボン酸ポリマー(バインダー)および顔料が含有されている。

重合開始剤が紫外光を吸収してラジカルを発生しモノマーのラジカル重合を開始させる。モノマーの重合部では三次元架橋が行われ、パインダーのアルカリ(現像液)中への溶解を抑制することで露光部が溶解されずに残り、ネガ型レリーフ画像が基板上に形成される(Fig.9,10)。レジスト中にはR,G,Bの各顔料が含有されているために、基板上に残った画像はR,G,Bそれぞれの着色画像となる。

(式1)



#### 光重合開始剤

\* : 先里口開始  
\* : の励起種

R・から生成する活性ラジカル

R：から生  
M：モノマー

#### M・モノマーの成長ラジカル

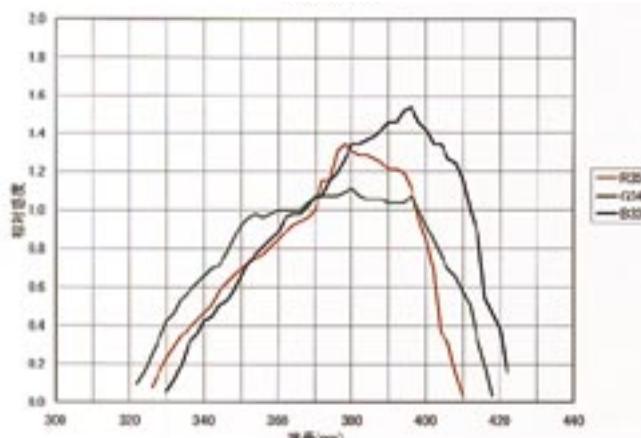


Fig. 9 Spectral sensitivity

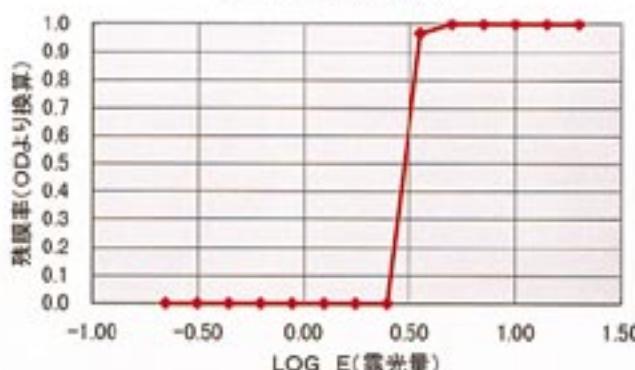
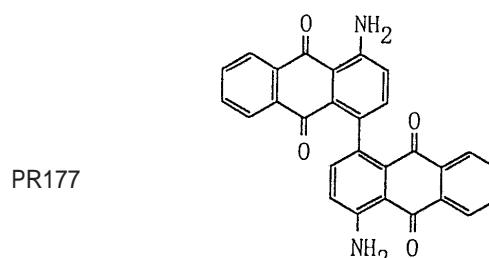
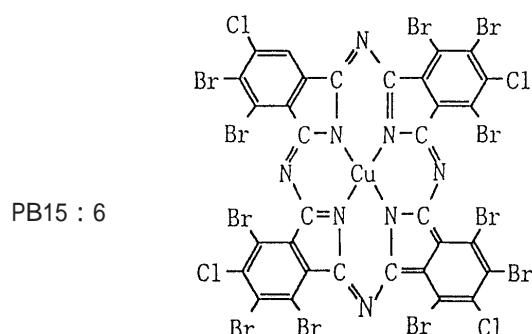
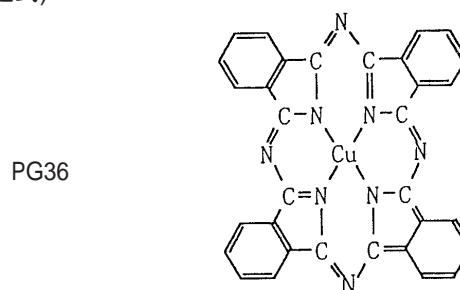


Fig. 10 Characteristic curve of the photoresist layer

カラーフィルターの色は、感光性樹脂層に含有される顔料によって規定され、透過率が高く、かつ色純度が高いことが望まれる。具体的には、分光透過波長がバックライトの主発光波長に合っていてできる限り透過率が高く、かつバックライトの不要な発光部分をカットする急峻な吸光特性を持つ化合物を用いる必要がある。

このような観点からトランサーでは、B顔料は 型銅フタロシアニン (PB15 : 6) , G顔料は臭素化銅フタロシアニン (PG36) , R顔料はアントラキノン (PR177) を主に用いている。

(構造式)



顔料(分散物)には固体微粒子であることに起因して、通常ヘイズ(濁度)がある。ヘイズは塗料として用いる場合には隠蔽力としてむしろ必要条件であるが、カラー・フィルターのような透過用途においては、色純度を落とすだけで好ましくない。ヘイズは、顔料の粒子サイズと観察光の波長および顔料とバインダーの屈折率に依存するが、カラー・フィルターの系では顔料の粒子サイズを微細化(約10~100nm程度)することで、可視光領域でほとんど問題ない程度まで軽減されている。この粒子サイズ領域はRayleigh散乱の領域であり、ヘイズは下式で表され、粒子サイズの6乗、波長の1/4乗に比例する。このため、分散不良に起因するような大粒子の存

在は特に問題であり、B画素のような短波長領域での影響が大きい。

(式2)

$$\tau = N \int_0^{\infty} \frac{\pi D^2}{4} \frac{8}{3} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cdot \pi \left( \frac{D}{\lambda} \right)^4 \cdot \left( \frac{1}{n_m} \right)^4 f(D) dD$$

$\tau$  : 濁度

N : 粒子数( 単位体積あたりの )

D : 粒子サイズ

m : 粒子の屈折率(  $n_p$  )と媒体の屈折率(  $n_m$  )との比(  $m = n_p / n_m$  )

f(D) : 粒子サイズ分布 ( 規格化した )

また、散乱によって偏光軸の変化を伴うため、液晶パネルとして見た時にコントラストが低下する問題が発生する。

顔料はある程度の大きな粒子であることによって熱、光、各種溶剤への耐性を得ているが、カラーフィルター用顔料は、高純度の色を必要とするために非常に微細分散化され、顔料化されることで確保してきた各種耐性が落ちる方向である。このため、顔料としては特殊用途として考えられており、カラーフィルターゲードという呼び方もされている。カラーフィルター用として微細分散化され、ヘイズが除かれた顔料の色純度は非常に高く、同じ発色団を持つ染料の溶液吸収と比べると、励起子相互作用効果などに起因する吸収のスプリット・ブロード化、吸光係数( )の低下はあるものの、カラーフィルターとして重要な分光透過特性(遮光すべき波長の吸光度(OD)を合わせた時の吸収の裾部分の透過率の高さ、吸収波形の急峻さ)としてはほとんど同等になっている。

### 3.3 色度設計

カラーLCDの色は、冷陰極管からなる3波長光源であるバックライトの光をカラーフィルターを通して観察することで知覚されるため、カラーフィルターとしては、この3波長光源の分光分布を考慮して分光透過率を設計する必要がある(Fig. 11)。

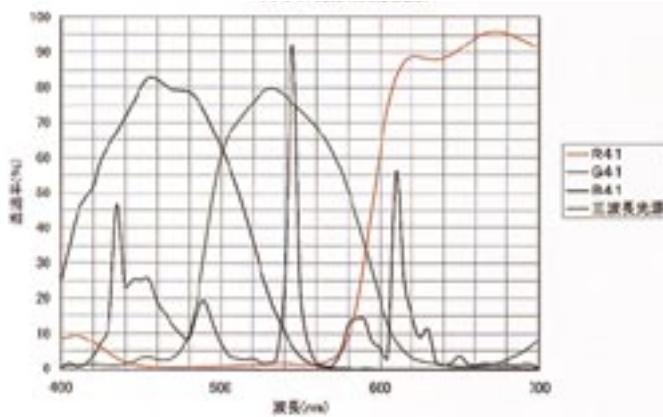


Fig. 11 Spectral transmittance coordinates of color Transer layers and back light system

トランサーには、カラーディスプレイの色度規格として合意されているHDTV規格のR, G, B色度を再現するタイプ(R41,G41,B41)から、用途により各種の組み合わせを設定している。低消費電力化のため明るさを重視するノートPC用、高色温度が望まれるAV用、および反射型用などがある(Fig. 12)。

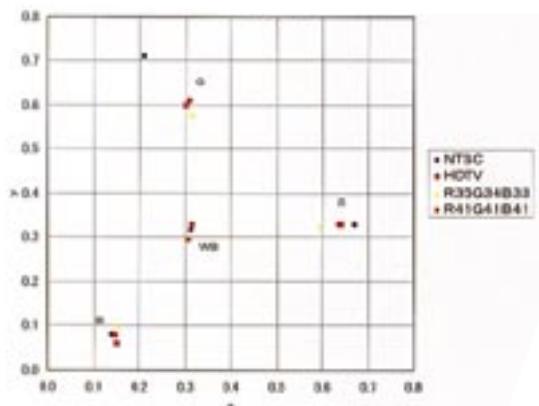


Fig. 12 CIE chromaticity coordinates of the color filters manufactured by Transer

### 3.4 酸素遮断層(高感度化技術)

トランサーの感光性樹脂組成物としては、ラジカル重合系を用いている。一般にラジカルは酸素によって捕獲されるため、ラジカル重合系の感光性樹脂を大気中で露光すると、感度が低下することが知られている。(式3)



トランサーシステムでは、感光性樹脂層は、ガラス基板上にラミネーションによって転写されて形成されるが、この感光性樹脂層の上層に、ポニビニルアルコール(PVA)からなる酸素遮断層を形成して、酸素のラジカル捕獲による減感を抑制している。PVAは酸素透過性が著しく低いため、PVAより成る酸素遮断層を設置することで、露光中の感光性樹脂層への酸素供給を実質的に停止して酸素による減感を防止し、酸素遮断層なしの露光時に比べ、約30倍の感度アップ効果を得ている(Fig. 13)。

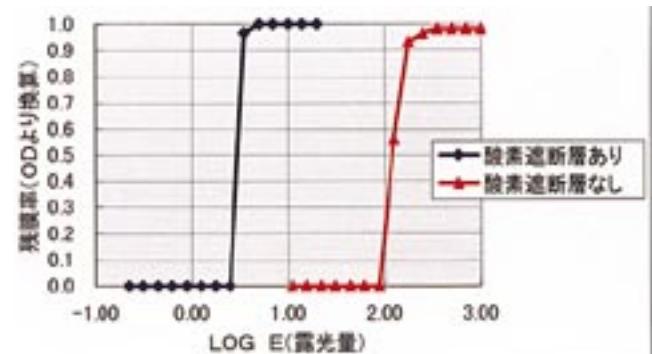


Fig. 13 Effect of oxygen barrier layer

露光はガラス基板上に感光性樹脂層，酸素遮断層，クッション層の順に構成された3層構成の転写されたトランサー層に対し，クッション層側からマスクを通して行う。合計膜厚が約20ミクロンになるクッション層，酸素遮断層の存在は，その膜厚分だけマスクとの距離が開くことから解像性の上で原理的には不利であるが，本システムのような限界解像度が4~6ミクロン程度の光重合系においては，実質的な障害になるほどの影響はない。通常のプロキシミティ露光の場合，プロキシミティギャップは60 μm程度がメーカー指定値である<sup>6)</sup>(Fig. 14)。この酸素遮断層は露光後，現像(PD)で除去される。

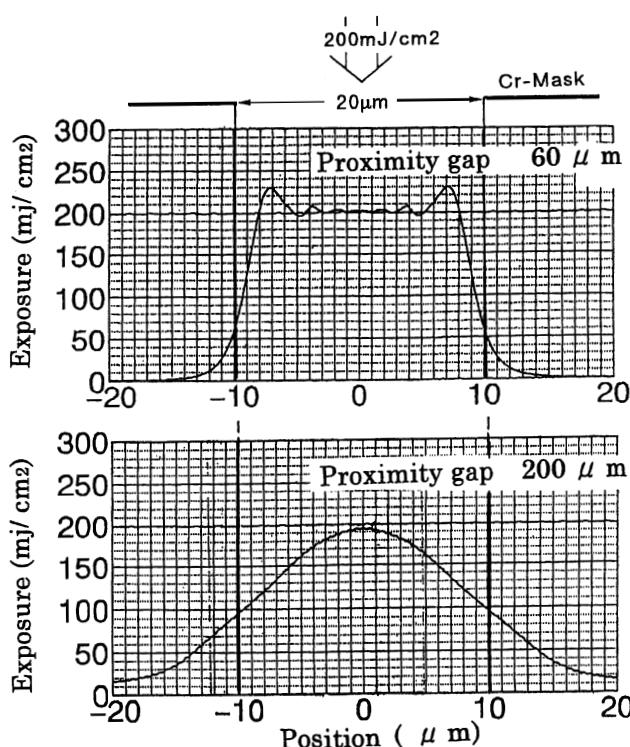


Fig. 14 Light intensity profile of a proximity type exposure machine

### 3.5 セルフアライメント法による樹脂ブラックマトリクス形成<sup>7)</sup>

ブラックマトリクスを形成する方法は，黒色顔料を分散した感光性樹脂層を用いる方法と，蒸着した金属Crをフォトレジストでエッチングして形成する方法に大きく2分される。金属を用いる方法は，表面の反射率が高いため，反射防止処理が必要である。これに対し，樹脂ブラックは，コストが安く表面の反射率が低いというメリットがありながら，以下のような理由でカラーフィルターに採用されなかった。

黒色顔料を用いる樹脂ブラックでOD = 3程度の濃度を得るためにには1~2 μm程度の膜厚が必要となり，ブラックマトリクスと画素の重なり部分で大きな段差を形成してしまうため，液晶の配向不良を起こして

しまう。

自層の感光波長域に高濃度の吸収があるため，光が感光性樹脂層のガラスとの界面まで到着せず，従って架橋が充分に行われないため，画像部のガラスとの密着が得られず現像中に剥がれてしまう。

トランサーでは，先に形成されたRGBの先行画素をマスクとして露光し，先行画素のない部分にブラックマトリクスを形成する方法を採用した。この方法によれば，2 μmの膜厚のブラックを用いても画素との重なりが発生せず(Fig. 2)，かつガラス基板との密着も得られるため，樹脂ブラックの採用が可能となった。

先行画素をマスクとするためには，先行画素はブラックマトリクスが感光する波長の光を遮光する必要がある。具体的には，ブラックマトリクスの感光波長である360nm(Fig. 15)で充分なODを有していることが必要であり，そのために各顔料含有感光性樹脂層には紫外線吸収剤が添加されている。

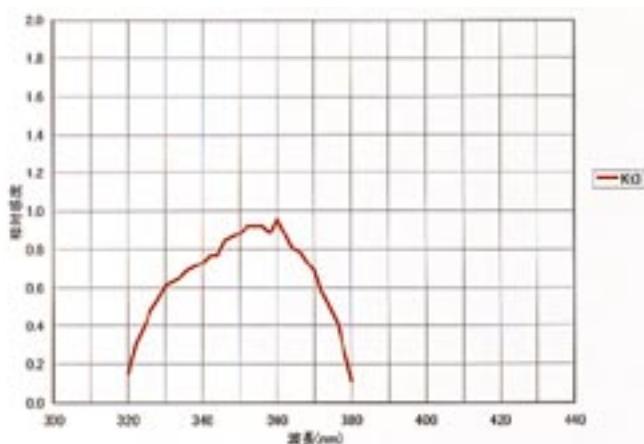


Fig. 15 Spectral sensitivity of the black Transfer layer

先行画素の紫外光吸収能が低いと，先行画素上のブラック感光性樹脂層が感光して画素上に残り，かぶりを生ずるため，ODは高い方が好ましい。しかし，余り高く設定すると感光性樹脂層の感度が低下してしまうため，処方によって最適な値を設定している。

このブラックマトリクス形成時において，もし先行画素にピンホールなどの白抜け欠陥があった場合でもその部分にはブラック画像が形成され，自動的に修正される。

### 3.6 トランサーラミネータ<sup>8)</sup>

先行画素の凸部があるガラス基板表面に，均一薄膜を転写するというトランサーの特徴を生かすために専用のラミネータを開発した(Fig. 16)。

トランサーのラミネーション時には，塵の発生・付着，気泡の巻き込み，ラミジワの発生などを防止する必要がある。本ラミネータでは，塵の発生・付着の防止およびラミ性の均一安定性確保のため，カット機構を下に配置し，連続下面ラミネーション機構を採用し

ている (Fig. 17 機構図)。また、気泡防止のため、ラミロールは細い径で全面に均一に高ラミ圧をかけることが必要であり、このためにクラウンローラを採用している。また、PET支持体の熱膨張によるラミじわを防止するためバックテンションのコントロールを行っている。現在トランサー用として使用されているラミネータは $550 \times 650\text{mm}$ サイズの基板に対応したものであるが、今後要求の強いパネルの大型化およびコスト削減策として、1m角基板にラミする要求に対応するべく、さらに大型のラミネータを開発中である。

#### 4. おわりに

トランサーシステムは、FMT技術をコア技術としてLCD用カラーフィルター作製システムに適用したものである。FMT技術は、印刷ブルーフ材料であるカラー



Fig. 16 Appearance of the laminator

アートで初めて開発され、様々な用途への展開が行われてきた。今後も技術のポテンシャルを高め、新規な材料開発に応用していきたいと考えている。

#### 参考文献

- 篠崎、岩崎、佐藤、「着色転写シートを用いたLCDカラーフィルターの作製システム」、日本印刷学会誌、32 (3), 158 (1995)
- F. Shinozaki, M. Iwasaki, M. Sato, Study of an LCD Color Filter Preparation System Using a Colored Photosensitive Transfer Sheet, IDW95予稿集, 69 ~ 72.
- 佐藤他、「カラーフィルターの製膜技術とケミカルス」、69 ~ 79, シーエムシー
- 坂間、「転写フィルム方式による大型基板対応と生産性アップ」、月刊ディスプレイ、3月号 (1997)
- S. Fujikura, Y. Goto, T. Masuda, M. Iwasaki, Design of Cushion Layer Which Enables " TRANSER " System to Laminate with High-Speed, IDW98予稿集
- H. Amari, K. Kobayashi, Optical Characteristics and Photo Patterning Process of Color Mosaic, IDW 96予稿集, 329 ~ 332
- 佐藤、岩崎、篠崎、「高濃度ブラックマトリクスの開発」、日本印刷学会第97回秋期研究発表会予稿集, 5 ~ 8
- H. Nagate, Y. Hara, Laminator for Color-Layer Transferring Process for Large-Sized Substrates, IDW97予稿集, 375 ~ 379

(本報告中にある“トランサー”、“Transer”、“Fuji Film”は富士写真フィルム(株)の商標です。)

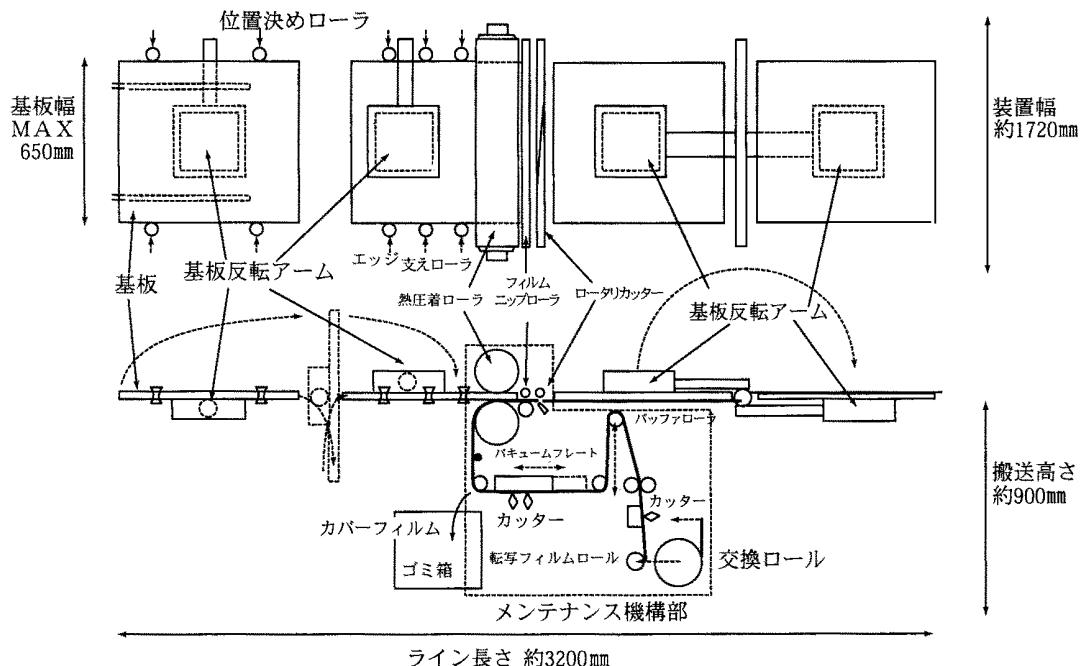


Fig. 17 Configuration of the laminator

# 一般商業印刷用サーマルCTPプレートBrillia LH-NIの開発

青島 桂太郎\*，小林 史和\*，中西 治雄\*，菊池 敬\*，西川 伸夫\*，中村 一平\*，  
大島 康仁\*，國田 一人\*，北谷 克司\*

## Development of "Brillia LH-NI" A New Thermal CTP Plate for Commercial Printing

Keitaro AOSHIMA\*，Fumikazu KOBAYASHI\*，Haruo NAKANISHI\*，Kei KIKUCHI\*，  
Nobuo NISHIKAWA\*，Ippei NAKAMURA\*，Yasuhito OHSHIMA\*，Kazuto KUNITA\*  
and Katsuji KITATANI\*

### Abstract

A new CTP plate, "Brillia LH-NI" has been developed. This plate will be imaged by high power IR lasers. As the energy of the laser exposure is converted to heat to initiate an image forming reaction, this plate is called a thermal plate. The imaging process of Brillia LH-NI comprises three steps: (1) IR laser exposure, (2) preheating, and (3) development. In general, the most important concern of thermal CTP plates is how to secure a high thermal sensitivity consistently with a high storage stability. We developed novel, original acid precursors, which were formulated optimally with other essential ingredients to achieve desirable plate performances.

Brillia LH-NI shows a wide safe light tolerance and an excellent tone reproduction. Provided with these two features which are essential for thermal CTP plates and which are difficult to achieve with both photopolymer CTP and conventional PS plates, Brillia LH-NI will be a powerful tool for high-end users.

### 1. はじめに

CTP (Computer To Plate) システムとは、コンピューター上で最終原稿にまで仕上げられたデジタルデータを、フィルムを介することなく、レーザーにより直接刷版に出力するシステムである (Fig. 1)。CTPシステム

の導入は、製版工程の合理化・省人化と刷版作成までの時間短縮を可能とするばかりでなく、フィルム密着露光が無くなることによるゴミ付き・焼きボケの低減、さらには線や文字の切れ・見当精度の向上などに寄与しており、印刷物作成における一連の工程の中で大きなメリットを生んでいる。

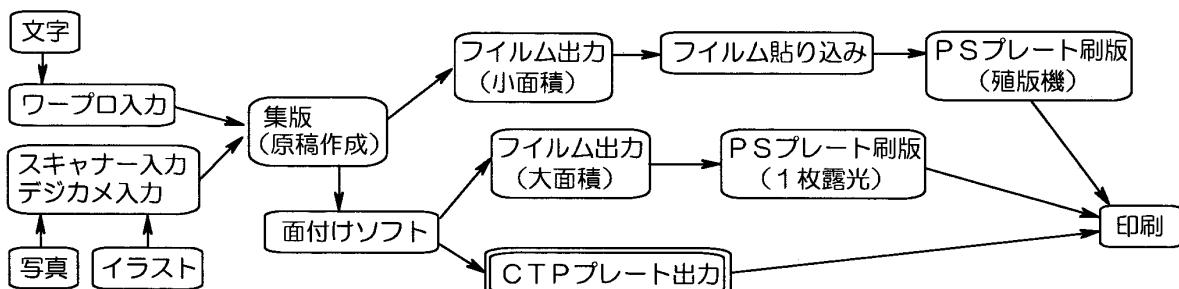


Fig. 1 Workflow for printing

本誌投稿論文 (受理1998年9月21日)

\*富士写真フィルム(株)吉田南工場 研究部

〒421-0396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000

\*Research Dept., Yoshida-Minami Factory

Fuji Photo Film Co., Ltd.

Haibara-gun, Shizuoka 421-0396, Japan

CTPシステムは、用いるプレートとプレートセッターと呼ばれる描画装置により特徴づけられ、現在さまざまなシステムが提案されている。当社は、アルゴンイオンレーザー(発振波長488nm)およびFD-YAGレーザー(同532nm)搭載プレートセッターに対する適合性を持つ

高感度フォトポリマー-CTPプレートBrillia LP-Nを上市し<sup>1,2)</sup>、好評を得ている。さらに今回、まったく新しいコンセプトによるサーマルCTPプレートBrillia LH-NIを開発した。Brillia LH-NIは、高出力IR(赤外線)レーザーにて描画するプレートであり、フォトポリマー-CTPプレートとは大きく異なる特長を持つ。本報告では、プレートの技術内容と特長について記述する。

## 2. プレート構成

Brillia LH-NIは、レーザー露光部が硬化し、処理後画像部となるネガ型のプレートである。その層構成をFig. 2に示す。印刷適性に優れたマルチグレイン支持体上に、特殊親水層を介して感光層を設けてある。感光層はIR色素、酸プレカーサー、架橋剤、反応性ポリマー、着色剤などの素材から成り、厚さは約1 μmである。

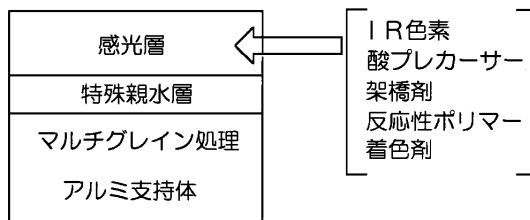


Fig. 2 Structure of LH-NI

## 3. 画像形成プロセス

Brillia LH-NIの画像形成プロセスをFig. 3に示す。IRレーザーによる露光、プレヒート(現像前加熱)、現像の3工程により画像形成する。IR光が画像記録のエネルギーであるが、フォトポリマーのごとく光として用いるのではなく、熱エネルギーに変換して用いる。このため、サーマルプレートと呼ばれるが、熱を記録エネルギーとするがゆえに、いかにして熱に対する画像形成のディスクリミネーションを向上させるかが大きな技術課題であった。たとえば、露光感度とプレートの長期保存安定性の問題が挙げられる。露光感度を上げるには熱に対して敏感なプレートとする必要があるが、長期保存時発生する熱カブリを抑制するには熱に対して鈍感なプレートとする必要があり、二つの性能は一義的には相反するものである。概念図をFig. 4に示すが、これらは熱に対するディスクリミネーション向上させることにより両立できる。このように、サーマルプレートの開発を進める上では、熱に対するディスクリミネーションが非常に重要な観点となる。以下に、画像形成の各プロセスについて推定される反応機構とともに詳細に述べる。

### 3.1 IRレーザー露光

Brillia LH-NIの感光域は800~850nmの近赤外線領域にあり、感度は100~200mJ/cm<sup>2</sup>であるため、高出力のIR-LDを搭載したプレートセッターにより露光する。露光

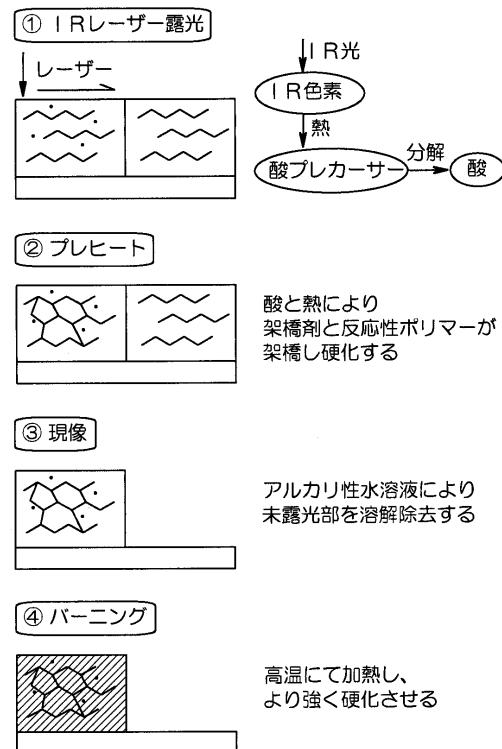


Fig. 3 Imaging process of LH-NI

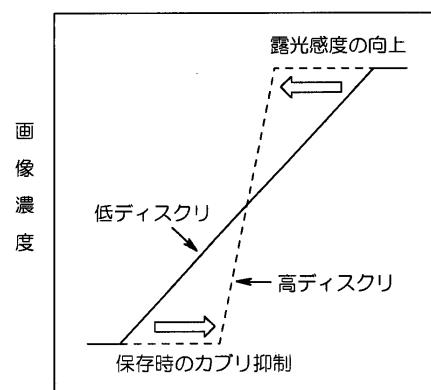


Fig. 4 Conceptual plate performance with low or high heat discrimination

により感光層へ入射されたIR光は、IR色素により熱エネルギーへ変換され、さらに発生した熱により酸プレカーサーが分解し酸を発生する。十分な露光感度を得るために酸発生効率を高めることが必須であり、IR光の熱への変換効率と酸プレカーサーの熱分解効率を高めることが重要である。IR光から熱への変換効率は、用いるIR色素の種類と使用量により大きく変わるため、Brillia LH-NIではさまざまな化合物の中から最適な物を選択した。一方、酸プレカーサーの熱分解効率に関しては、単に分解温度の低い化合物を選択すると、プレートの長期保存時に分解し画像形成のディスクリミネーションが劣化してしまうため、熱分解に対して閾値

(Threshold) を持たせる技術が必要であった。Brillia LH-NIでは、良好な熱分解特性を有する酸プレカーサーを開発するとともに、マトリックスとなる反応性ポリマーとの相互作用を利用することによって熱安定性と分解性をコントロールし、結果として閾値を持った熱分解特性とすることが可能となった。

### 3.2 プレヒート

露光では酸発生が主に起こる反応であり、感光層の硬化反応はあまり起こらない。そこで、プレヒートにより硬化反応を起こさせる。硬化反応は露光時発生した酸を触媒とした架橋剤と反応性ポリマーの熱架橋反応であり、硬化の程度はプレヒート時に加えられた熱量に依存する。Fig. 5にプレヒート温度と、現像後形成された画像部(露光部)および非画像部(未露光部)の反射濃度の関係を示した。プレヒート温度が低すぎる場合は硬化が不充分なため、現像時に画像部の一部が溶解してしまい、結果として画像部の濃度が低くなる。極端に低い場合は画像がまったく残らない。逆に、プレヒート温度が高すぎる場合は画像部の硬化は十分である一方、非画像部でも硬化反応が起きてしまい、残膜を生じてしまう。これは非画像部でも熱架橋反応が起きてしまうためである。したがって、プレヒート条件には最適な範囲が存在し、プレートの特性としては最適範囲が広い方が好ましい。ゆえに、プレヒートのラチュードを拡大することも重要な技術課題であった。プレヒートのラチュードは用いる架橋剤と反応性ポリマーにより大きく変化する。架橋剤としては、レゾール樹脂・メラミン樹脂・エポキシ樹脂などが、また反応性ポリマーとしては、ノボラック樹脂・ポリビニルフェノール・アクリル樹脂・ポリビニルアルコールなどが知られており<sup>3), 4)</sup>、市販されているものも数多い。しかし、これらを単に組み合わせただけでは良好なラチュードは得られなかった。Brillia LH-NIでは、優れた架橋特性を有する架橋剤および反応性ポリマーを開発し、これらを組み合わせて良好なプレヒートラチュードを実現した。

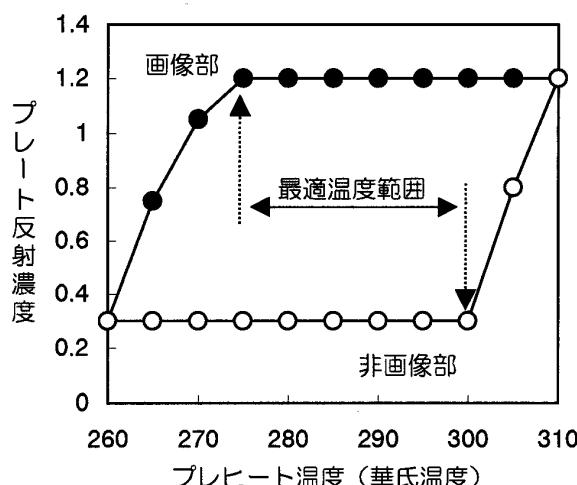


Fig. 5 Allowance for preheat temperature

### 3.3 現像

専用現像液LH-DNにより未露光部を溶解除去する。Brillia LH-NIは、露光部が画像部となるネガタイプのプレートであるが、現像液は一般的のポジタイプPSプレートで用いられているものと同様のものを使用する。感光層に用いた素材のアルカリ性水溶液に対する溶解性を考慮した結果である。なお、現像以降の処理もポジタイプPSプレートと同様であり、フィニッシングガムなどの処理薬品も同様のものを使用することができる。さらに、バーニング処理も可能である(Fig. 3)。元来、熱架橋型のプレートであるため、バーニング処理により架橋が大きく促進されて強靭な膜となり、飛躍的に耐刷性が向上する。

### 4. 製版適性

Brillia LH-NIは、他のCTPプレートや一般的なPSプレートにはない特長を有している。特に、セーフライト適性、調子再現性、さらに、ハイライト・細線再現性に優れている。具体例を挙げながら説明するが、本報告では、露光；CREO社製Trendsetter3244、プレヒート；Wisconsin Oven社製オーブン、現像；当社製デジタルプレートプロセサーLP-1300Hにより製版した結果を用いた。

#### 4.1 セーフライト安全性

アルゴンイオンレーザーやFD-YAGレーザーのような可視光レーザーに分光感度を持つCTPプレートは、ハンドリング時でのカブリを防止するため専用のセーフライトが必要となる。たとえば、フォトポリマーCTPプレートBrillia LP-NIは、赤色安全灯下での取り扱いとなる。一方、Brillia LH-NIは近赤外線領域に分光感度を持ち、可視光領域には分光感度をほとんど持たないため、白灯下での取り扱いが可能である。参考として、Table 1に各種光源下で取り扱うことができる許容時間を示した。Brillia LH-NIは、当社ポジPSプレート「VS」より優れた白灯安全性を持っている。これにより、たとえばマニュアル装填方式のプレートセッターでのハンドリングが効率よく行なえるなどのメリットが生まれる。

Table 1 Tolerance for Safe Light Exposure Time

セーフライト	LH-NI	VS
黄色蛍光灯	12時間以上	12時間以上
UVカット蛍光灯	120分	15分
白色蛍光灯	30分	10分

(曝光条件：40W×2本／距離1.5m)

## 4.2 調子再現性

Brillia LH-NIは、コンピューター上で作成した画像データをプレート上で忠実に再現できる。Fig. 6に、データとしての網点面積率とプレートで再現された網点面積率の関係を示した。キャリブレーション（補正）を用いず、デフォールトで描画したが、その関係はきわめてリニアであり、ドットゲインやドットロスがなく忠実に再現している。また、Fig. 7に2400dpi / 175lpiで製版した50%網点の拡大写真を示した。非常に矩形の網点が形成されている。もちろん、印刷時のドットゲインは一般的PSプレートと同様に発生するが、製版時の忠実再現が可能なことから印刷物の品質管理がより容易となる。

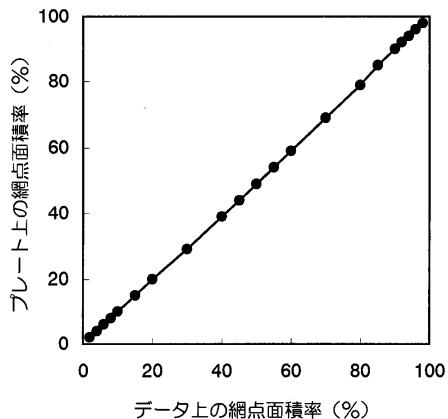


Fig. 6 Tone reproduction curve

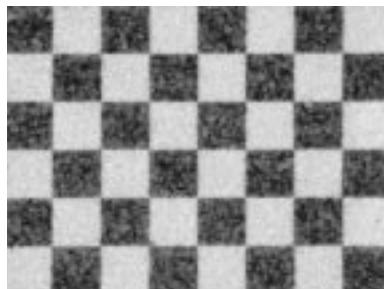


Fig. 7 50% Dots on the plate

## 4.3 ハイライト・細線再現性

Brillia LH-NIは、他のCTPプレートや一般的PSプレートでは再現しにくい微小網点や細線を再現することができる。Fig. 8には2400dpi / 175lpiで製版した1%網点を、Fig. 9には1ポイント文字の拡大写真を示した。いずれもクリアに再現しており、高精細印刷にも余裕を持って対応できることを物語っている。

## 5. 印刷適性

製版されたBrillia LH-NIの画像部は一般的PSプレートと同様に有機物ポリマーであり、インキとの親和性に優れている。一方、非画像部は一般的PSプレートで好評を得ているマルチグレイン砂目であり、湿し水の保

水性に優れている。したがって、Brillia LH-NIは、インキ着肉性や汚れにくさ、水／インキバランスなど、一般的PSプレートと同様の優れた印刷適性を持つ。当然ながら、すでに最適化されている印刷条件を変更することなく使用することができる。また、耐刷力は、ノンバーニングで20万枚、バーニング処理を行なえば100万枚という高耐刷力を有しており、超ロングラン印刷にも対応できる。



Fig. 8 1% Dots on the Plate

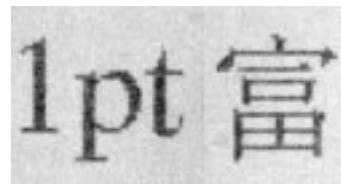


Fig. 9 1Point letters on the plate

## 6. おわりに

フォトポリマー-CTPプレートBrillia LP-NIに続き、高出力IRレーザーにて描画するサーマルCTPプレートBrillia LH-NIを開発した。これらを含め、現存するCTPシステムはそれぞれに異なる特長を有する一方、すべての性能において他のシステムを凌ぐものではなく、しばらくはその特長を活かす形で使われていくであろう<sup>2)</sup>。Brillia LH-NIは、セーフライト安全性・製版適性・印刷適性に優れており、商業印刷分野において有効に使用していただけるものと確信している。今後も、より良い技術を開発し、より使いやすいCTPシステムを世に送り出すことがわれわれの使命と考えている。

## 参考文献

- 1) 近藤俊一 , FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT , No.43 , 27-32 (1998)
- 2) 西川伸夫 , 印刷情報 , 58 (6) , 73-77 (1998)
- 3) 勝山春海 , 小野久武 , 富士写真フィルム(株) , 特公昭 54-23574 (1979)
- 4) ウエイン エドモンド フィーリイ , ローム アンド ハース コンパニー , 特開昭60-263143 (1985)

(本報告中にある“Brillia”は富士写真フィルム(株)の商標です。)

# バリウムフルオロハライド蛍光体の輝尽メカニズム解析の現状

岩渕 康夫\*，森 信文\*，高橋 健治\*

## Recent Analysis of Photostimulated Luminescence Mechanism in Barium Fluorohalides Phosphors

Yasuo IWABUCHI\*，Nobufumi MORI\* and Kenji TAKAHASHI\*

### Abstract

Recent papers concerning the analysis of PSL in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> are reviewed. In BaFBr, the absorption band due to V<sub>k</sub>-centers and the luminescence band due to V<sub>k</sub>-centers and O<sup>-</sup> centers with electrons, which are essential to considering the PSL mechanism, are identified by Kondo et al. and Ohnishi et al.. Moreover they investigated the temperature stability of these centers and Eu<sup>2+</sup> ions as hole traps between LHeT and RT, and indicated that Eu<sup>2+</sup> ions function as the most efficient hole traps at RT. These results support the PSL model in principle proposed by Takahashi et al..

### 1. はじめに

Eu<sup>2+</sup> をドープしたバリウムフルオロハライド蛍光体 BaFX:Eu<sup>2+</sup> (X=Br, I) を使ったイメージングプレート (Imaging Plate:IP) は、放射線二次元検出器として医療、生物、物理などのさまざまな分野で使用されている。それはIPが放射線に対し高い感度と広いダイナミックレンジを示すからであり、この特徴にはBaFBr:Eu<sup>2+</sup> 蛍光体自身がもつ優れた輝尽特性が反映している。BaFBr:Eu<sup>2+</sup> の輝尽発光 (Photostimulated Luminescence : PSL) メカニズムに関する論文が、1984年にTakahashiら<sup>1), 2)</sup> から発表されて以来、BaFBr:Eu<sup>2+</sup> の電子トラップと正孔トラップの形態、そしてPSLプロセスに関し盛んに議論されている。複数のグループから異なるモデルが提案されているのは、実験結果の解釈が異なるとのシミュレーション結果など間接的な結果に基づいてモデルが提案されているためであり、決定的な実験結果が出されていない状況である。最近、東北大学のKondoらのグループや京都大学のKan'no, Ohnishiらのグループから正孔トラップを中心とした解析的な論文が発表されているので、紹介するとともにメカニズムについて議論する。

### 2. PSLモデル<sup>1), 2)</sup>

#### 2.1 Takahashiらのモデル

最初にPSLモデルの議論の中心となっているTakahashiらによるPSLモデルを使い、IPの情報の蓄積、読み出しについて説明する。X線情報の蓄積とは、BaFBrがX線を吸収することで結晶中に発生した電子と正孔が結晶中の準安定状態にトラップされた状態である。具体的には電子がハロゲンの格子欠陥であるF<sup>+</sup> 中心にトラップされてF中心を形成し、正孔はEu<sup>2+</sup> にトラップされた状態になる。情報の読み出しは、He-Neなどの赤色のレーザー光照射によりトラップされていたF中心の電子が励起状態に励起され、さらに熱励起により伝導帯に上がり、Eu<sup>2+</sup> にトラップされている正孔と再結合してEu<sup>2+</sup> の励起状態を作り基底状態になるときにEu<sup>2+</sup> 発光を得るというプロセスである。このモデルは以下の実験事実に基づいていてつくられた。BaFX (X=Cl, Br) のFに対するClあるいはBr量を変えたサンプルのESRの測定信号とF中心のシミュレーションが非常に良く一致し、さらにESRはX線照射前と光照射後には観測されない。さらにBaFBr:Eu<sup>2+</sup> 単結晶のF中心の吸収、PSL光伝導、PSL励起、ESR信号の消去スペクトルが一致することにより、F中心の電子が伝導帯を経由して輝尽発光を示すと考えている。正孔トラップがEu<sup>2+</sup> であるモデルは、若干の酸化性雰囲気で焼成したEu<sup>2+</sup> とEu<sup>3+</sup> が共存するサンプルにおいて、UV光(N<sub>2</sub>レーザー)照射前後と光消去後でEu<sup>2+</sup> とEu<sup>3+</sup> の間に発光強度のコンバージョンが観測されたことに基づいている。また、Iwabuchiら<sup>3), 4)</sup> によりPSL光伝導の温度依存性やEu<sup>2+</sup> のイオン化においてもPSL中心が生成できるなど、このモデルをサポートする

本誌投稿論文(受理1998年10月14日)

\*富士写真フィルム(株)宮台技術開発センター  
〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

\* Miyanodai Technology Development Center  
Fuji Photo Film Co.,Ltd.  
Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa 258-8538,  
Japan

論文が出されている。このモデルに対する第一の論点は、X線照射前に結晶中に格子欠陥が存在するのかということであり、第二はEu<sup>2+</sup>が正孔トラップであるかということであり、第三には電子と正孔の再結合の際にF中心の電子が伝導帯を経由するかどうかということである。

## 2.2 H.vonSeggernらのモデル<sup>5), 6)</sup>

X線強度に対するPSL強度のシミュレーションの結果から二分子モデルであるTakahashiらのモデルは間違いであると主張している。電子トラップと正孔トラップはアルカリハライドで見られるようなoff-center型自己束縛励起子からのF-H中心の生成機構によりF中心が生成され、H中心またはV<sub>k</sub>(Br<sub>2</sub><sup>-</sup>) + Eu<sup>2+</sup>が正孔トラップであると考えている。さらにPSLプロセスについてもEu<sup>2+</sup>の応答時間の温度依存性が少ないとからトンネリングにより電子と正孔が再結合すると考え、Takahashiらのモデルと大きく異なるモデルを提案している。

## 2.3 Eachusらのモデル<sup>7), 8), 9), 10)</sup>

X線を照射したBaFBr:Eu<sup>2+</sup>のEPR(Electron Paramagnetic Resonance)を測定すると、低温でV<sub>k</sub>中心とEu<sup>2+</sup>の信号を観測できる。次に室温まで温度を上昇させるとV<sub>k</sub>中心の信号強度は減衰するがEu<sup>2+</sup>信号には変化が見られない。この結果からEu<sup>2+</sup>は正孔トラップでないと考えている。さらにODMR(Optically Detected Magnetic Resonance)の結果によりF(Br<sup>-</sup>)中心とEu<sup>2+</sup>と、F中心とO<sup>-</sup>中心(正孔トラップ)が空間的に相關しあったPSL複合体を形成しているモデルを提案した。PSLはF中心の電子がトンネリングによりO<sup>-</sup>の正孔と再結合発光し、そのエネルギーがEu<sup>2+</sup>イオンを励起してEu<sup>2+</sup> + 発光を生じる。

## 3. 電子トラップ

### 3.1 F中心の生成機構

BaFBr:Eu<sup>2+</sup>の電子トラップが、F, Brの格子欠陥に電子がトラップされたF(F<sup>-</sup>), F(Br<sup>-</sup>)中心であることに異論を唱えるグループはないが、その生成メカニズムに関しては先に記したように議論が分かれている。

Fig. 1に示したのはKondoら<sup>11)</sup>が測定したBaFBrにおけるX線照射量に対するF(Br<sup>-</sup>)中心の成長曲線である。これを見ると、X線照射初期では急速にOD(Optical Density)が増加するが、60分後はほぼ飽和状態であることがわかる。図中、約300分から減衰しているのは、X線照射を止めてその後の様子を見ているためである。アルカリハライドで見られるようなF-H中心の生成機構によりF中心が生成されるのであるならば、照射線量に対しリニアな依存性が観測されるはずなので、前述したBaFBrで見られる挙動は、BaFBrのF(Br<sup>-</sup>)中心は、もともと結晶中に存在しているBr格子欠陥に電子が満たされていくプロセスにより生成されることを明確に示している。

### 3.2 BaFBr : Eu<sup>2+</sup> のF中心とO<sup>-</sup>

Fig. 2にKondoら<sup>11)</sup>の測定したLHeTにおけるBaFBr单

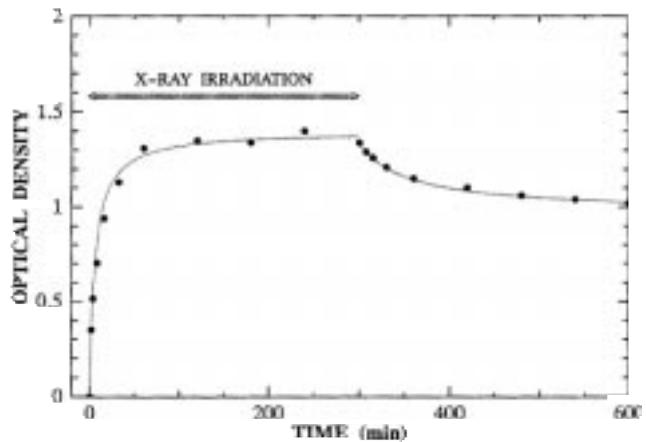


Fig. 1 Growth and decay of X-ray induced 2.09eV band in BaFBr as a function of X-irradiation time at LHeT. X-rays were turned on at t=0 turned off at t=300min. The dotted curve is drawn for visual aid.

結晶の吸収スペクトルを示す。実線はLHeTで1時間X線を照射した後の吸収スペクトルで、2.09eVのピークと1.92eVにショルダーが見られる。図の点線は一度290Kで5分アニールしたサンプルを再びLNTに戻して測定した吸収スペクトルであり、ピークは報告されている2.15eVに変わる。これらのことより、2.15eVは孤立F(Br<sup>-</sup>)中心によるピークであり、2.09eV, 1.92eVは不純物か欠陥の近傍に形成されたF(Br<sup>-</sup>)中心と考えられる。Eachusら<sup>8), 9)</sup>のEPRなどの解析結果ではO<sup>2-</sup>イオンがF<sup>-</sup>イオンの位置に置換していることが示されているので、低温ではO<sup>2-</sup>がF(Br<sup>-</sup>)中心の近傍に存在していると考えるのが電荷補償上からも自然である。これらのことから室温でのF中心は、電子をトラップする前のBr<sup>-</sup>の格子欠陥の状態ではO<sup>2-</sup>の近傍に存在し、Br<sup>-</sup>の格子欠陥がX線照射により発生した電子をトラップしF(Br<sup>-</sup>)中心になると、拡散して孤立したF(Br<sup>-</sup>)中心になると考えられる。

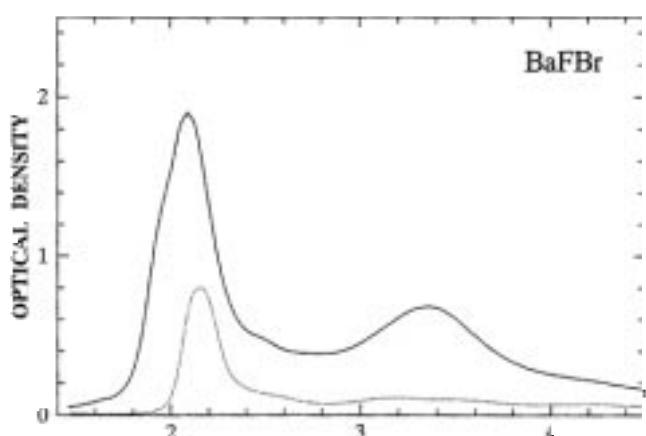


Fig. 2 X-ray induced absorption spectra in a BaFBr single crystal. Solid curve:X-rayed (40kV, 10mA) for 1h at LHeT and measured at LHeT. Dotted curve:absorption spectra of the crystal which was annealed at 290K for 5 min following the X-irradiation at LHeT. The measurement was done at LNT.

## 4. 正孔トラップ

複数のモデルが提案されている正孔トラップを明確にするためには、BaFBr:Eu<sup>2+</sup>にX線を照射することでつくられた正孔が、Eu<sup>2+</sup>やO<sup>2-</sup>によりトラップされた状態やV<sub>k</sub>中心の生成を直接観測することが一番望まれるが、報告されているのは先に述べたTakahashiらのUV励起によるEu<sup>2+</sup>とEu<sup>3+</sup>発光のコンバージョンのみであった。Kondoら、OhnishiらはEu<sup>2+</sup>をドープしていないBaFBrにおける正孔トラップを同定し、さらにEu<sup>2+</sup>をドープした系においてBaFBrの正孔トラップとEu<sup>2+</sup>の関係を調べることにより、室温で安定な正孔トラップが何であるかを明確にした。

### 4.1 BaFBrの正孔トラップ (V<sub>k</sub> (Br<sub>2</sub><sup>-</sup>) 中心)

Fig. 2のBaFBrの吸収スペクトルを見ると、3.35eVのUV領域に吸収バンドが見られる。アルカリハライドの例から考えると、この吸収バンドはV<sub>k</sub> (Br<sub>2</sub><sup>-</sup>) 中心と推測できる。これを同定するためにKondoらはこの吸収バンドの異方性を調べている<sup>11)</sup>。Fig. 3に示したのは、UVバンドに相当する360nmの110直線偏光光を照射した後の、110と110偏光の吸収スペクトルである。(a)は110のブリーチング光に対し平行方向の偏光スペクトルで、(b)は垂直方向のスペクトルであり、(c)は(b)から(a)を引いた二色性の吸収スペクトルである。これらを見ると110あるいは110を対称軸とした吸収帯が観測されるので、予想どおり3.35eVのバンドはV<sub>k</sub> (Br<sub>2</sub><sup>-</sup>) 中心の吸収であることが推測できる。Fig. 4に示したのはV<sub>k</sub> (Br<sub>2</sub><sup>-</sup>) 中心の偏光度の温度依存性<sup>11)</sup>である。V<sub>k</sub> (Br<sub>2</sub><sup>-</sup>) 中心の偏光度は110K以上で消滅するのがわかる。このことは110K以上の温度でV<sub>k</sub> (Br<sub>2</sub><sup>-</sup>) 中心が不安

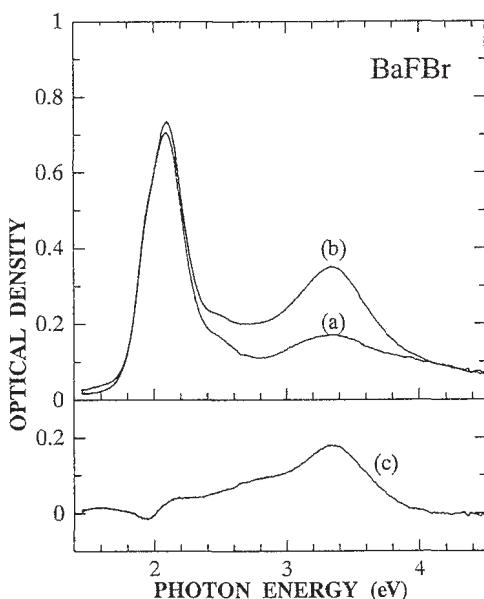


Fig. 3 Dichroic absorption spectra of UV bands at LHeT, measured along polarization directions, (a)parallel, and (b)perpendicular to that of the bleaching light, <110>. Curve (c) shows the dichroic absorption band obtained by subtracting curve (a) from curve (b).

定になることを示している。この事実はV<sub>k</sub> (Br<sub>2</sub><sup>-</sup>) 中心が室温で安定な正孔トラップとするモデルを否定する。

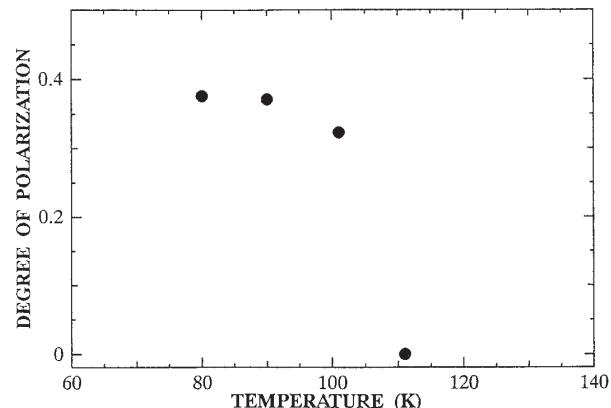


Fig. 4 Temperature dependence of the degree of polarization of the UV band at 3.35 eV.

### 4.2 BaFBr:Eu<sup>2+</sup>の正孔トラップ

前節ではBaFBrの正孔トラップを中心に議論したが、この節ではEu<sup>2+</sup>をドープしたBaFBr:Eu<sup>2+</sup>の正孔トラップについて議論する。

Kondoらは吸収スペクトルの測定においてX線照射時のEu<sup>2+</sup>の減少を確認している<sup>12)</sup>。Fig. 5にKondoらによるBaFBr:Eu<sup>2+</sup>単結晶の室温でのX線照射による吸収バンドの変化を示す。X線照射により3.4eVを中心とした幅の広い吸収バンドが現れるのがわかる。先に示したFig. 2のBaFBrにおいてもX線照射によりこの領域全体の吸収が増えているのがわかる。しかし、BaFBr:Eu<sup>2+</sup>においてはEu<sup>2+</sup>に対応する4.5eV付近の吸収量の増加が少ないのは明らかであり、このことはEu<sup>2+</sup>が正孔をトラップし、Eu<sup>2+</sup>と異なる形態になった分、Eu<sup>2+</sup>の吸収量が減少したと考えられる。

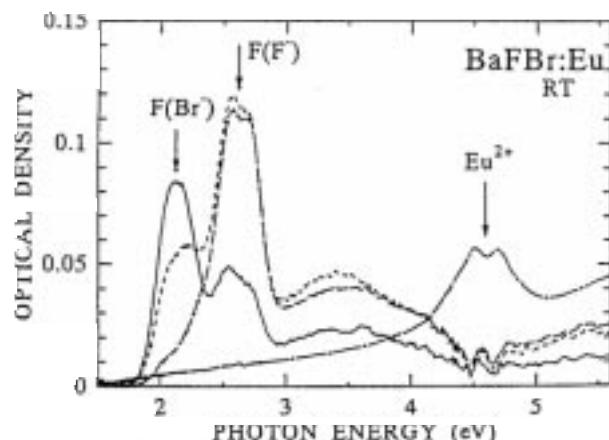


Fig. 5 X-ray induced absorption spectra in a Eu<sup>2+</sup> doped BaFBr single crystal. Solid curve:X-rayed for 10 min and dotted curve:X-rayed for 45 min. dash: absorption spectrum after 24 h in the dark following X-rayed for 45 min. long-dash: absorption spectrum in BaFBr:Eu<sup>2+</sup> single crystal before X-ray irradiation.(reduced by 1/10)

Ohnishiら<sup>13)</sup>もPSLのパルスアニーリング法を使い BaFBr, BaFBr:Eu<sup>2+</sup> の発光スペクトルの違いを調べ (Fig. 6) , Eu<sup>2+</sup> が正孔トラップになっている様子をうまく見出している。それはBaFBrではO<sup>2-</sup>不純物発光の2.4eVと自己束縛励起子による5.0eVと3.7eVのPSLが観測され (発光バンドの同定については後述する) , 20KではO<sup>-</sup>中心とV<sub>k</sub>(Br<sub>2</sub><sup>-</sup>)中心が同じくくらい形成されているが , BaFBr:Eu<sup>2+</sup> ではO<sup>2-</sup>による発光が見られない。つまり BaFBr:Eu<sup>2+</sup> ではO<sup>2-</sup>以外のものが正孔トラップになっていることを示している。120K以上のパルスアニーリングにより自己束縛励起子は消滅し , BaFBrにおいてはO<sup>2-</sup>バンドが , BaFBr:Eu<sup>2+</sup>においてはEu<sup>2+</sup>バンドが相補的に増加しているのがわかる。さらに , 200K以上ではO<sup>-</sup>によるPSLは消滅するが , BaFBr:Eu<sup>2+</sup>のEu<sup>2+</sup>にトラップされた正孔によるPSLは280Kまで観測できる。これらの結果もO<sup>-</sup>やV<sub>k</sub>中心が室温で安定な正孔トラップであることを否定すると同時にEu<sup>2+</sup>が正孔トラップであるモデルをサポートしている。

## 5. PSLプロセス

PSLプロセスについてはTakahashiらのF中心の電子が伝導帯を経由するモデルに対し , H.von Seggernら , Eeachusらのトンネリングによる電子と正孔の再結合するモデルに分けられる。後者の場合は正孔トラップであるV<sub>k</sub>中心 , O<sup>-</sup>(O<sup>2-</sup>+正孔)中心と電子の発光エネルギーがEu<sup>2+</sup>を励起することになるので , それぞれの発光波長とEu<sup>2+</sup>の励起バンドが重なっている必要がある。そこで BaFBrのV<sub>k</sub>中心 , O<sup>-</sup>中心と電子の再結合発光バンドを同定する必要がある。

KondoらはこのV<sub>k</sub>(Br<sub>2</sub><sup>-</sup>)中心に電子を供給することにより誘発される固有発光を調べている<sup>11)</sup>。Fig. 7に示したのはBaFBrのX線照射による発光(実線) , He-NeレーザーによりF(Br<sup>-</sup>)中心を励起したときのスペクトル(点線) ,

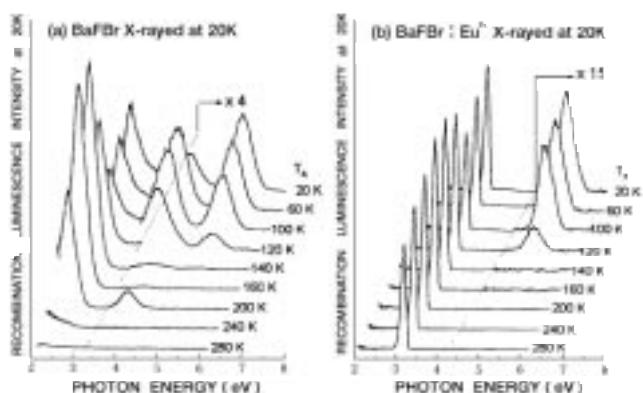


Fig. 6 Spectra changes of PSL obtained for BaFBr and BaFBr: Eu<sup>2+</sup> crystals X-rayed at 20K by repeated pulse annealing up to 280K. PSL intensities are expanded to 4 times in BaFBr and to 15 times in BaFBr: Eu<sup>2+</sup> in the high energy side from the broken lines.

100KでX線を照射しF(Br<sup>-</sup>)中心を励起したときのスペクトル(一点鎖線)である。スペクトルには5.2, 3.9, 2.8eVの発光バンドが見られるが一度温度を100Kにしたスペクトルは5.2eVのバンドが見られない。先に示したように110K以上の温度ではV<sub>k</sub>(Br<sub>2</sub><sup>-</sup>)中心が不安定になることを考えると , 5.2eVの発光はV<sub>k</sub>(Br<sub>2</sub><sup>-</sup>)中心と電子の再結合による固有発光と推測できる。Ohnishiら<sup>14)</sup>のグループもBaFBrの発光に関する解析を行っており , 3つの発光バンドの同定を行い , Kondoらと同様の結果を得ている。Fig. 6に示したのはBaFBrの6.5Kにおける(a) 8.85eV , (b) 6.76eV , (c) 5.06eV励起の発光スペクトルと斜線部の発光バンドの励起スペクトルである。(a)に示された5.0eVの発光の励起スペクトルは , 励起子特有の構造を有しているので , 固有発光と結論できる。

O<sup>-</sup>+e発光についても以下のように同定された。O<sup>-</sup>の吸収バンドである5.06eVで励起したときの2.4eVの発光バンドがFig. 6(c)に示されている。さらにこのバンドはFig. 6, Fig. 7に示されているように , F中心の電子を供給することによっても観測されるので , 2.4eVのバンドがO<sup>-</sup>+eの発光と考えられる。さて二つの発光バンドが同定されたのでEu<sup>2+</sup>吸収バンドとの関係を見てみる。Eu<sup>2+</sup>の吸収バンドは4.6eVを中心としており , V<sub>k</sub>中心による固有発光とO<sup>-</sup>発光バンドとの重なりは少ない。このことよりEu<sup>2+</sup>へのエネルギー共鳴伝導は少ないと予想できる。つまりトンネリングプロセスは考えにくい。

そもそもH.von SeggernらはPSLの応答時間の温度依存性を測定し , 依存性が少ないとから電子はトンネリングにより正孔と再結合することを主張した。しかしこのデータは , PSLの応答時間の律速がEu<sup>2+</sup>の応答時間であることを考えればTakahashiらのモデルに矛盾しない。その後の論文<sup>15)</sup>ではトンネリングと伝導帯を経由する両方のプロセスが存在していることを報告している。彼らの結果を見ると , 確かに非常に低温で観測される

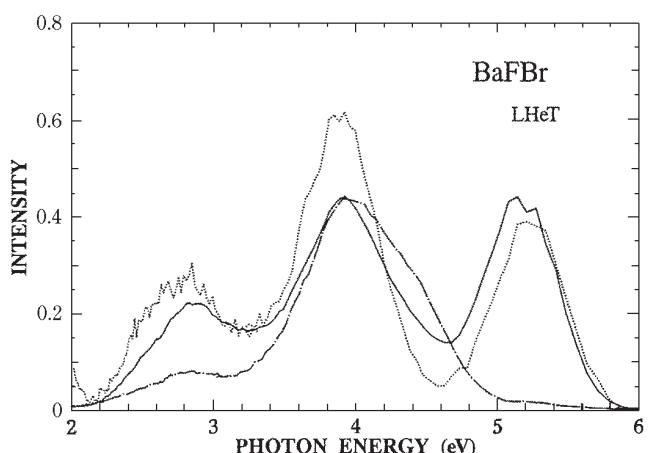


Fig.7 Spectra of luminescence induced by X-ray irradiation (solid curve) and induced by He-Ne illumination after the X-irradiation (dotted and chain curves). The spectra show by solid and dotted curves were measured at LHeT, while the chain curve was obtained at LNT after X-irradiation at 100K .

PSLは彼らの主張のようにトンネリングプロセスによると考えられるが、100K～200KのF ( $\text{Br}^-$ ) 中心が動けない温度<sup>11)</sup>であるにもかかわらずPSLが増えている場合は電子が励起状態から伝導帯に熱励起される割合が増えていたためと考えられるので、室温での電子の挙動は伝導帯経由のプロセスが支配的と説明できる。

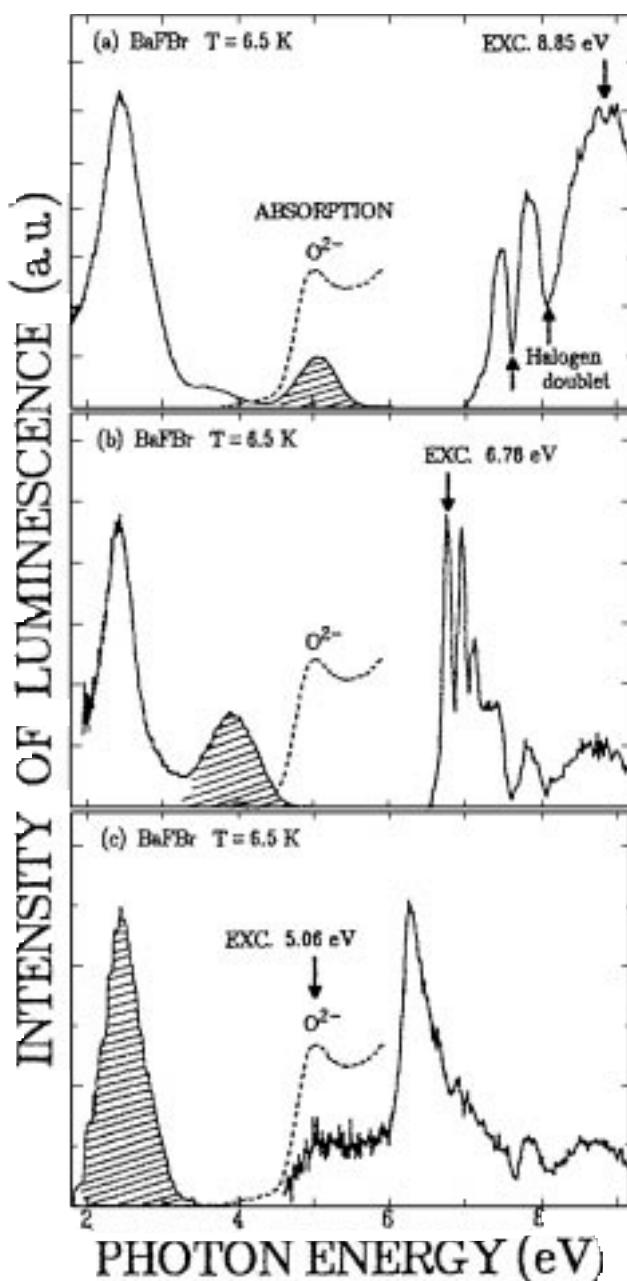


Fig. 8 Emission spectra at 6.5K for three different excitation energies: (a) 8.85eV(band-to-band excitation), (b) 6.78eV, and (c) 5.06eV. Excitation spectra for hatched bands are shown on the right side. Broken curves are absorption spectra due to  $\text{O}_2^-$  impurities.

## 6. 今後

以上、電子トラップ、正孔トラップ、PSLプロセスに関する最近の解析情報を紹介した。これらの結果をまとめると、室温におけるPSLモデルは、

電子トラップ：結晶中に存在する格子欠陥に電子がトラップされる

正孔トラップ： $\text{Eu}^{2+}$ が正孔をトラップする

PSLプロセス：電子が伝導帯を経由して $\text{Eu}^{2+}$ にトラップされた正孔と再結合する

とTakahashiらのモデルを基本的にサポートする結果が得られている。

これらの解析は単結晶において行われたものであり、今後、実用している粉体に関する解析を行い、単結晶との差を明確にすること、またフェーディングや残光特性に関する解析を行うことが特性改良の点でも重要である。

## 7. 謝辞

共同研究のパートナーでありBaFBr: $\text{Eu}^{2+}$ のメカニズム解明にご尽力くださいました近藤泰洋助教授(東北大学大学院工学研究科)、神野賢一教授(現：和歌山大学システム工学部)、大西彰正博士(現：山形大学理学部物理学科)に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) K. Takahashi, J. Miyahara and Y. Shibahara, J. Electrochem. Soc., 132, 1492 (1985)
- 2) K. Takahashi, K. Kohda, J. Miyahara, Y. Kanemitsu, K. Amitani and S. Shionoya, J. Lumin., 34 & 32, 266 (1984)
- 3) Y. Iwabuchi, C. Umemoto, K. Takahashi and S. Shionoya, J. Lumin., 48 & 49, 481 (1990)
- 4) Y. Iwabuchi, N. Mori, K. Takahashi, T. Matsuda and S. Shionoya, J. Appl. Phys., 33, 178 (1994)
- 5) H. von Seggern et al., J. Appl. Phys., 64, 1405 (1988)
- 6) H. H. Ruter et al., Phys. Rev. Lett., 65, 2438 (1990)
- 7) F. K. Koschnick et al., Phys. Rev. Lett., 67, 3571 (1991)
- 8) R.S. Eachus et al., J. Phys.:Condens. Matter, 3, 9327 (1991)
- 9) R.S. Eachus et al., J. Phys.:Condens. Matter, 3, 9339 (1991)
- 10) T. Hangleiter et al., J. Phys.:Condens. Matter, 2, 6837 (1990)
- 11) Y. Kondo, Y. Kan'no, N. Tamura, N. Mori and Y. Iwabuchi, Nucl. Instrum. Met. Phys. Res., B91, 219 (1994)
- 12) 近藤泰洋, 放射線, 23, 31 (1997)
- 13) A. Ohnishi, I. Akimoto, K. Kan'no, Y. Iwabuchi and N. Mori, J. Lumin., 72-74, 775 (1997)
- 14) A. Ohnishi, K. Kan'no, Y. Iwabuchi and N. Mori, Nucl. Instrum. Met. Phys. Res., B91, 210 (1994)
- 15) M. Thoms et al., Phys. Rev., B44, 9240 (1991)

# 磁気テープの高密度化についての考察

- MRヘッド対応磁気テープの開発指針 -

長尾 信\*

## Consideration on Recording Density Increase in Magnetic Tape - Development Strategy of Magnetic Recording Tape for MR-head -

Makoto NAGAO\*

### Abstract

In order to dramatically increase the recording density of magnetic tape systems, MR head must be used. Specifications for 3Gbits/sq in coated magnetic recording tape design with MR head is studied. A candidate for a metal particulate tape (MP tape) design is that magnetic particle length=40nm, Hc=2500Oe.  $r=150\text{Gauss} \cdot \mu\text{m}$  and  $=60\text{nm}$ . Although MP is considered to be applicable for this media, BaF is more suitable.

### 1. はじめに

近年の情報量はFig. 1に示すように巨大で2P Biteを越えており<sup>1)</sup>、その保存には一巻当たりの容量が大きく、ピット当たりの価格が安い特長を有する磁気テープが使用されている。

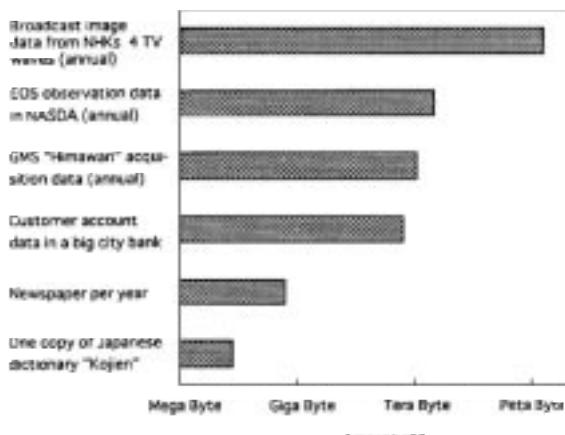


Fig. 1 Mass-scale data archival in Japan

本誌投稿論文(受理1998年9月21日)

\*富士写真フィルム(株)記録メディア事業部

記録メディア研究開発センター

〒250-0001 神奈川県小田原市扇町2-12-1

\*Research & Development Center

Recording Media Products Div.

Fuji Photo Film Co., Ltd.

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

情報量は今も急激に伸び続けており、磁気テープの一層の高密度化、大容量化が望まれている。

磁気テープは10年10倍の割合で体積記録密度(面記録密度に磁気テープの厚みを考慮した記録密度)を向上させてきているが、他の記録媒体も容量を増加させてきており、HDの場合、その面記録密度の増加率は10年100倍である。このまま、この傾向が続くと、いずれ磁気テープの牙城を除々に搖るがしかねない。

記録密度の大きな飛躍には従来使用されてきたインダクティブヘッドに代わり、HDすでに使用されている高感度なMRヘッドを高感度な状態で使用することが必要であり、その検討が本格化され出してきた<sup>2)</sup>。

ここではMRヘッド対応のATOMM(当社のオリジナル技術である超薄層塗布法で作成した磁気記録媒体)<sup>3)4)5)</sup>の仕様を考察し、開発指針、課題を求める。また、比較のためにATOMMと真空成膜法で作成した媒体との違いを示す。

### 2. 前提条件

ここでは前提となる面記録密度、記録の割り振り、記録方法、信号処理について記す。

#### 面記録密度

磁気テープは体積密度に特徴を有するが、それを構成する面記録密度はほとんど磁性層の性能、すなわち磁気ヘッドの種類に依存するのに対し、磁気テープの厚み方向には、主に使用するベース厚みが寄与し、磁気ヘッドの種類に依存しない。このため、ここでは面記録密度を考える。

目標とする面記録密度として3Gbits/sq inとした。これは現行の磁気テープDVCLP (DVCのLPモード) の最高密度の約8倍に相当する。

### 記録密度の割り振り

面記録密度は、磁気ヘッドが走行する方向の記録密度(線記録密度、最短記録長さは反転間隔と呼ぶ)とそれと直角方向(トラック密度、記録長さはトラック幅と呼ぶ)の積となる。最短記録面積が正方形に近づくほど、S/Nが大きく取れるが、トラック幅が狭くなることからトラッキングがむずかしくなる。HDは磁気テープよりもトラック幅を狭くしており、高密度が進むにつれその傾向を強めている。

磁気テープはHDより精度良くトラッキングすることをむずかしいため、この記録密度の割り振りは最も高い記録密度の磁気テープであるDVCLPに準じる(BPI/TPI = 27)こととする。

### 記録方法

磁気テープの記録方法には、トラック間にガードバンドを設けて記録する方法とガードバンドを設けずに隣り合うトラックと角度をずらして記録するアジャマス記録が存在するが、ここでは高密度記録に適したアジャマス記録を前提とする。

### 信号処理

実際に使用される再生信号は信号処理が施されたものになる。信号処理の種類によって、磁気テープに実際に記録された線記録密度(FRPI)よりも信号処理が行われた後の線記録密度(BPI)が高密度なる場合と、逆に低くなる場合がある。ここではBPIがFRPIより大きくなる信号処理の使用、具体的には1.7符号を考えて、 $BPI = 1.33 * FRPI$ とする。

以上の前提から媒体上の仕様はTable 1となる。

Table 1 Track Width and Magnetic Flux Change

面密度 Gbits/ sq in	商品名 設計方針	BPI/ TPI	トラック		線記録密度		反転 間隔 μm	膜厚 μm
			密度 (トラック ピッチ) kTPI	幅 μm	ヒット 密度 kBPI	反転 間隔 kFRPI		
3.00	HD	11	16.9	1.5	185	*139	*0.18	0.03
0.38	DVCLP	27	3.8	6.7	102	102	0.25	0.10
3.00	均等配分	27	10.6	2.4	286	220	0.12	0.06

\*1.7符号が使用されているとして計算

### 3. 設計

ここでは磁性層膜厚、磁性粒子サイズ、磁束、抗磁力を設定する。この妥当性については次章で検証する。

#### 磁性層膜厚

磁性層膜厚は一般に薄いほど記録の分解能は向上するが、薄すぎると反転間隔内に含まれる磁性粒子数が

減少しS/Nが小さくなる。磁性層膜厚が反転間隔の1/2程度の場合に、記録された信号の磁界が最も有効に磁気記録媒体の外に出るため、ここでは磁性膜厚は反転間隔の1/2に設定する。

#### 磁性粒子サイズ

磁性粒子の形態はS/Nに影響を及ぼす。3Gbits/sq inを達成しているHD、ME(蒸着テープ)、ATOMMにおける粒子サイズ、形状をTable 2に示す。ここでMPはDVCLPの性能を有するメタル磁性体、BaFはバリウムフェライト磁性体を表す。

Table 2 Comparison of Magnetic Particle and Domain Size

	HD	ME	ATOMM	
			MP	BaF
形態	20Φ * 30	5*5*5*20個 <sup>6)7)</sup>	16Φ * 80	30Φ * 10
粒子体積( nm <sup>3</sup> )	9420	2500	16077	7065
体積規格化	1	0.3	1.7	0.8

これよりBaFの体積はHD並であり、かつこれをランダムに配向にした場合には記録方向(磁気テープの長手方向)への長さもHD並といえる。しかし、MPは磁性体の体積がHDの約2倍大きいこと、長手方向に3倍強長いことがわかる。

磁性粒子形状に関連したS/Nには反転体積内の磁性粒子数が多いほどS/Nが大きく、磁性粒子の長さが長いほど再生の損失が大きくなるため、磁性粒子の長さを短くすること、体積を小さくして粒子数を増やすことが必要となる。

粒子数によるS/Nは

$$S/N = 10 * \log N$$

ここで N : 磁性粒子数

磁性粒子長による再生損失L<sub>r</sub>は

$$L_r = \log [\sin(\pi L_r / 2T) / (\pi L_r / 2T)]$$

ここで L : 磁性粒子長

T : 反転間隔

で表される<sup>8) 9)</sup>。

ここでは粒子数によるS/Nが30dB以上を確保できること、すなわち1000個以上存在すること、および磁性粒子長はDVCLP同等のL<sub>r</sub>であると仮定する。

結果をTable 3に示す。磁性粒子長は40nmとなる。

Table 3 Number of Magnetic Particles per Magnetic Flux Volume

	反転 間隔 μm	膜厚 μm	反転間隔 体積 μm <sup>3</sup>	反転 間隔/ 粒子長	粒子 長 nm	粒子 体積 nm <sup>3</sup>	粒子数 /反転 間隔体積
3G HD	0.18	0.03	0.008	9.1	30	9.000	920
DVCLP	0.25	0.10	0.167	3.1	80	16.000	4,700
MP	0.12	0.06	0.017	3.1	40	8.000	1,000
BaF	0.12	0.06	0.017	3.1	20	7.000	1,100

BaF: ランダム配向

## 磁束 (r)

MRヘッドは磁気抵抗効果 (外部からの磁界でMR素子中の磁化の向きが変わり、その抵抗が変化する効果) を利用している。磁気抵抗は下記の式で変化する。

$$R = R_0 + R \cos^2 \theta$$

動作原理をFig. 2に示す。抵抗変化は外部磁界が零に対して対称であること、零付近の変化はゆるやかであること、かつ限られた動作範囲を有していることがわかる。極性の判別と感度の向上のためにバイアス磁界 ( $H_b$ ) を印加して使用している。重要なことは、ある磁界付近で出力が敏感に変化することである。

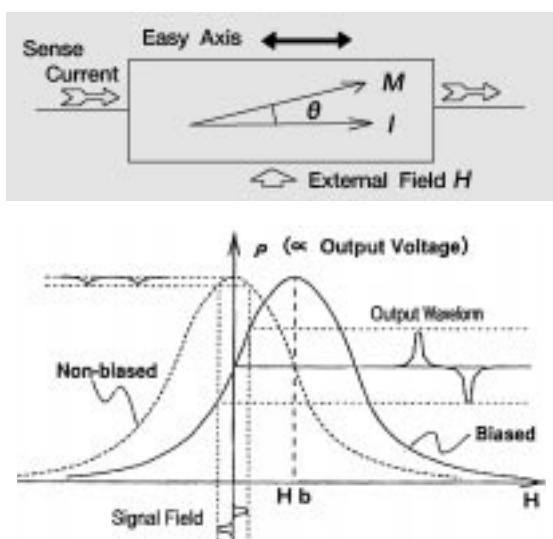


Fig. 2 Operational mechanism of MR head <sup>10)</sup>

高感度なMRヘッドはMR素子として薄いFeNi膜を使用しているため、飽和しやすい。それを避けるため、小さな磁束  $r$  を有した磁気テープが望まれる。ここでは実際に商品化されている3Gbit/sq inのHDの  $r$  150Gauss ·  $\mu$ mに合わせることにする。Table 4にその場合の  $r$  と現行の値との比を示す。これよりMPの  $r$  は従来の30%，BaFで60%となっていることがわかる。

## 抗磁力 (Hc)

高過ぎるHcは磁気ヘッドで十分な記録ができなくなり、オーバーライトが劣化するが、それ以外の特性は高Hcが良い。

この媒体に適合する記録用の磁気ヘッドを考える。

Table. 4 Magnetic Flux of MP and BaF

	$\Phi r$	
	Gauss · $\mu$ m	現行比
3G HD	150	
DVCLP	500	1
MP	150	0.30
BaF	150	0.63

磁気ヘッドの磁極先端の磁気飽和が深刻にならないためには、

$$H_0 = 0.6B_{sm}$$

ここで  $H_0$ ：記録に必要な磁界

$B_{sm}$ ：磁極の磁束密度

$H_c$ の磁気記録媒体が十分記録されるためには、

$$H_0 = 3H_c$$

との関係を満たす必要があることが知られている。

$B_{sm}$ として実用化されている15000Gaussを当てはめると、 $H_c = 3000$  Oeは記録可能となるが、ここでは  $H_c$ としてMPのチャンピオンデータの2500Oeを設定しておく。

Table 5に設定した値をまとめて示す。

## 4. 設定値の妥当性の検証

前章で設定した物性値を分解能、Channel density、熱安定性から見て、その妥当性を検証する。

### 分解能とChannel density

分解能は記録電流が逆転したときの遷移幅に依存する。反転の磁化  $M(x)$  を

$$M(x) = 2 / \pi \cdot Mr \cdot \tan^{-1}(x/f)$$

ここで  $f$ ：遷移勾配パラメーター

で表すとFig. 3に示すように記録電流が反転した時の反転幅は  $\pi f$  となる。

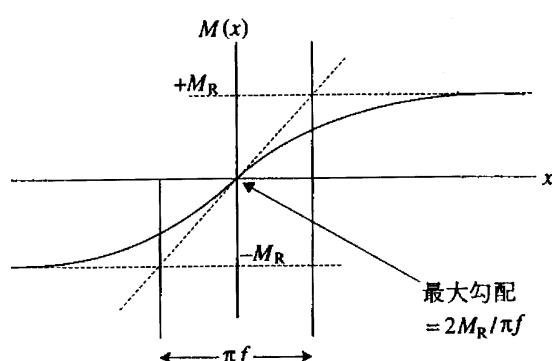


Fig. 3 Magnetization transition

Table. 5 Specification of 3Gbit/sq in Magnetic Recording Tape

	トラック 幅 $\mu$ m	反転 間隔 $\mu$ m	膜厚 $\mu$ m	ピット体積		反転間隔 /粒子長	粒子 長 nm	粒子体積		粒子数 /ピット	$\Phi r$ Gauss $\mu$ m	相対値	Hc Oe
				$\mu$ m <sup>3</sup>	相対			$\mu$ m <sup>3</sup>	相対値				
3G HD	1.5	0.18	0.03	0.008	0.05	9.0	20	9,000		900	150		2300
DVCLP	6.7	0.25	0.10	0.168	1.00		3.1	80	16,000	1.0	4,700	500	1.0
MP	2.4	0.12	0.06	0.017	0.10		3.1	40	8,000	0.5	1,000	150	0.3
BaF	2.4	0.12	0.06	0.017	0.10		6.0	20	7,000	1.0	1,100	150	0.6
													2500

磁気ヘッドの磁界勾配の最大値のところで記録が決まるときのfは

$$f=2 [2/3^{0.5} \cdot M_r/H_c \cdot \dots \cdot (d+1/2)]^{0.5}$$

ここで d : 磁気ヘッドと磁性層間のスペーシング  
: 磁性層の膜厚

で表される。

上記のfを用いて半幅PW50は

$$PW50=2 [(d+f)(d+f)+g^2/4]^{0.5}$$

ここで g : 再生用磁気ヘッドのギャップ長  
で計算できる<sup>8)</sup>。

Channel Density (Dch) は

$$Dch = PW50 / Tf$$

で定義され、高密度記録では不可欠なPR (Partial Response) 検出の適応の可能性とその種類を選択する際に活用される。

たとえば、EPR4, EPR4のPR検出ではそれぞれDch 2, 2.31が適応可能である。

$d = 0.04 \mu m$ ,  $g = 0.2 \mu m$ として計算したPW50とDchの値をTable 6に示す。

Table 6 PW50, Dch

	Hc Oe	$\Phi r$ (= $Br\delta$ ) Gauss $\cdot \mu m$	$\Phi r/Hc$ f Gauss $\cdot \mu m$ $/Oe$	pw50 $\mu m$	Dch $\mu m$
3G HD	2300	150	0.067	0.13	0.21
DVCLP	2250	500	0.222	0.31	0.40
MP,BaF	2500	150	0.060	0.14	0.23

Dchは2以下となっており、今回のPW50はPR処理が可能である値になっていることがわかる。

Fig. 4にBr /HcとPW50の関係を示す<sup>11)</sup>。

今回設定した3Gbits/sq inの仕様は1Gbits/sq inと10Gbits/sq inの間に位置していることがわかる。

上述の2点からBr, Hcの設定は妥当性が高いと判断できる。

### 熱安定性

磁性粒子が微小になりすぎると温度の擾乱のエネルギーが一個の磁化の方向を保持するエネルギーに勝り、記録された磁化が揺らぐ現象、super-paramagnetismが生じる。高密度記録を実現するためには克服しなければならない課題である。

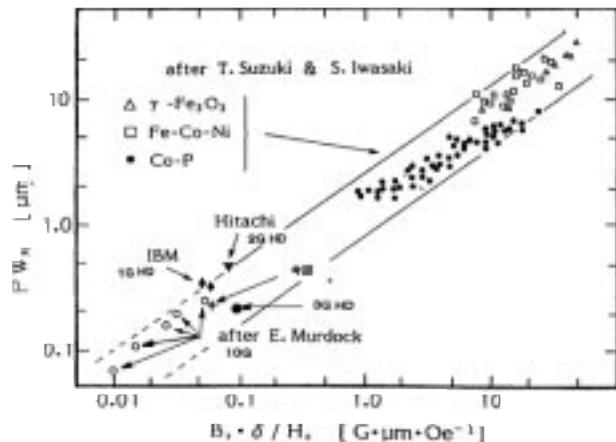


Fig. 4 Relationship between pw50 and  $Br \cdot \delta / Hc$

これに関して次に示す熱安定性指標が提案されており、この値(60又は100)以上でないと長期間の記録の保持ができないことが理論的、実験的に求められている<sup>12) 13)</sup>。

$$\text{熱安定指標} = Ku \cdot V / kT$$

ここで Ku : 磁気異方性エネルギー

V : 磁化単位体積

(磁気的に独立した最小の体積)

k : ポルツマンコンスタント

T : 温度

MPでのKuの発生機構は形状異方性であることわかっている。磁性粒子を回転楕円体で近似すると、形状異方性Kuは下記の式が適応できる。

$$Ku = (Nb - Na) * Is$$

ここで Nb, Na : 反磁場係数

Is : 単位体積当たりの磁束密度

ここで、飽和磁束密度は残留磁束密度に比例すること、磁性粒子の充糸密度は従来と同等であること、磁性粒子表面の非磁性層の厚みを3nmとすること、微粒子化する前のKuの値は、鈴木などが実験で求めている値、MP :  $2.4 \times 10^6 \text{ erg/cc}$ <sup>14)</sup>を用いること、として微粒子化した場合のKuを推定する。

また、Hcも形状異方性に起因しており、Kuに比例するので現有の値2250Oeから比例で求める。さらに磁性粒子はここまで検討してきた長軸長のみ50%カットしたものに加え、従来の形状に比例した形状のまま体積を50%に縮小したものも計算する。

この前提から求めたKuV/kTとHcの値をTable 7に示す。両者ともに熱安定性は限界近傍であり、Hcは大き

Table 7 Thermal Stability and Hc

	長軸 長 nm	短軸 長 nm	長軸 / 短軸	Na - Nb	Ku $\cdot 10^6$ erg/cc	$\Phi r$ $\cdot 10^{-13}$ cc	粒子体積 (磁性部) $\cdot 10^{-13}$ cc	Is 相対値 於3G	KuV $\cdot$ kT	Hc Oe
DVCLP	80	16	5.0	5.4	2.40	1.61	0.98	1.00	569	2250
長軸のみ*0.5	40	16	2.5	3.6	0.74	0.80	0.45	0.46	80	689
長短軸共に*0.79	63	13	5.0	5.4	1.02	0.79	0.42	0.43	103	956

く低減する。これより、課題はKu, Hcの向上であることがわかった。

Kuを向上させるためには、その起源を形状異方性だけではなく、結晶異方性の付与などを考える必要があるかも知れない。なお、BaFは微粒子化する必要がないことから、この点においても高密度化に適した磁性粒子といえる。

## 5. ここで触れなかつたが重要な点

いくつか存在するが、特にここでは3点について記す。

### サイドフリンジ

トラック幅が狭くなると磁気ヘッドのサイドエッジからの磁界の漏れによる記録(side fringe)が問題となる。強い一軸の磁気異方性を有する磁気テープが必要となる。

### 磁気テープ上の欠陥

高密度記録になると小さなサイズの欠陥も問題となる。工程のクリーン強化などが必要になる。

### ヘッド研磨性

許容されるヘッド研磨量はMRヘッドの種類に依存する。最も高感度なシールド型MRヘッドではMR素子が磁気テープに接していること、MR素子の厚みが変化するとバイアス磁界が最適値からずれることなどからきわめて少ないヘッド研磨量しか許されない。磁気ヘッドなどへのコンタミを少なくすることを含め、ヘッド研磨量を低減することが必要となる。

## 6. 真空成膜媒体との差

### 磁性粒子の数と膜厚

真空成膜の1例としてFig. 5にスパッタによるHDの磁性層の断面を記す。コラムは基板に垂直に成長しており、膜厚を薄くしてもコラムの数すなわち磁性粒子の数は変化しないことがわかる。

MEの場合はコラムの中に複数の磁気的に結合した磁性粒子が存在するといわれているため、スパッタの場合ほど単純ではないが、膜厚に比例して磁性粒子数が減少しない可能性を有している。



Fig. 5 Cross section of the magnetic layer made by sputtering

### NLTS

真空成膜媒体では薄くしても磁性粒子の数を確保できることから、ここで示した設定よりも薄い設定になると推定されること、MEでは垂直磁気異方性を有していることの2点から、真空成膜媒体のNLTSはMPを用いたATOMMよりも小さくなると推定される<sup>15)</sup>。しかし、BaFは垂直磁気異方性を付与できるので真空成膜に近いNLTSをとりうる能力を有していると思われる。

### 表面性

塗布法ではベースが有する粗大突起を軽減できる。粗大突起はMRヘッドと接触してTAを引き起こす原因となる。

### 磁気記録媒体の表面の材質

MRヘッドの場合はインダクティブヘッドよりも磁気ヘッドに対する研磨量を小さくする必要が生じるが、真空成膜媒体の表面はDLC (Diamond Like Carbon) で磁気ヘッドの表面の材質と同じである。

塗布では広い範囲から研磨材料を選べるため、真空成膜媒体より有利と考えられる。

## 7. まとめ

MRヘッドを用い、市販の約8倍の密度である3Gbits/sq inの密度のATOMMの仕様、課題、留意点、真空成膜媒体との差を考察した。

### 仕様と課題

#### MP

- ・磁性粒子の長軸長の短縮：40nm (現行の50%)
- ・高Hc：2500Oe (現行の110%、長軸長短縮による以下の補償と上乗せ)
- ・低 r：150Gauss · μm (現行30%)
- ・薄層：60nm (現行の60%)

#### BaF

- ・MRヘッドに適している。

### 留意点

- ・最も大きいものは媒体の r に直接に影響を及ぼす MRヘッドの最適動作範囲である。

### 真空成膜との差

- ・真空成膜は薄層にしても粒子数が減少しがたいことから低 r、低ノイズ S/N媒体を作成しやすい。
- ・MRヘッドの表面のDLCを削らない材料を広い範囲から選択できることが塗布媒体の強みと思われる。

以上の考察から、3Gbits/sq inは課題はあるものの達成可能な記録密度領域に思われる。特に、BaFはMRヘッド適性が高い磁性粒子と判断できる。早い時期に3Gbits/sq inが達成されることを期待したい。

## 謝辞

記録メディア研究開発センターの方々には議論と一部のデータの提供をいただいた。感謝致します。

## 参考文献

- 1) 鈴木俊行, 日本応用磁気学会誌, 21, 1114 (1997)
- 2) T.Ozue, T.Shirai, T.Saito, T.Ikegami, H.Kano, S.Onodera, IEEE Tran. Magn., 34, 1492 (1997)
- 3) S.Shibata, N.Chino, T.Sato, and Chikamasa, FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT, No. 37, 107 (1992)
- 4) H.Inaba, K.Ejiri, K.Masaki, and T.Kitahara, IEEE Trans. Magn., 34, 1666 (1998)
- 5) 斎藤真二, 安永正, 野口仁, 遠藤靖, 柏木朗, 日本応用磁気学会誌, 22, 1196 (1998)
- 6) H.J.Richter, IEEE Trans. Magn., 29, 21 (1993)
- 7) T.Takayama and K.Yosida , J. Mag. Soc. Jpn., 13 Suppl. S1, 819 (1989)
- 8) J.C.Mallinson, The Foundations of Magnetic Recording, 2nd ed., Academic press (1993)
- 9) M.P.Sharrock, IEEE Trans. Magn., 26, 193 (1990)
- 10) 山田一彦, 日本応用磁気学会誌, 16, 636 (1992)
- 11) 大内一弘, 講演会「記録メディア・機器の要素技術の現状と将来」資料1 (1994)
- 12) Pu-L.Lu and S.H.Charap, IEEE Trans. Magn., 30 , 4230 (1994)
- 13) 細江譲, 日本応用磁気学会第103研究会資料, 7 (1998)
- 14) 鈴木俊行, 信学技報, MR97, 55 (1997)
- 15) H.Muraoka ,K.Sato ,Y.Sugita and Y. Nakamura ,日本学术振興会磁気記録第144委員会資料, No133, 2 (1998)

# 新写真システム用PENベースのプラズマおよびBTA処理の生産技術開発

龍田 純隆\*，玉置 宏行\*\*，舟橋 進一\*\*\*，名和野 隆\*\*\*，境 隆志\*\*\*\*

## Production-scale Plasma and BTA Treatments of PEN Base for Advanced Photo System

Sumitaka TATSUTA\*, Hiroyuki TAMAKI\*\*, Shinichi FUNABASHI\*\*\*,  
Takashi NAWANO\*\*\* and Takashi SAKAI\*\*\*\*

### Abstract

Since the Advanced Photo System (APS) pursues ultimate compactness, it requires thinner, but stronger base film with high resistibility against core set curling. For that purpose, the BTA heat treatment which comprises of annealing PEN film at the temperature just below the glass transition point for more than 24 hours is known being effective. However, two major technologies had remained unsolved for reaching the production level. One is the heat treatment production technology by which flatness deterioration such as wrinkle or dent never occurs even in up to around 3000m long rolls. The other is the low temperature surface modification technology for adhesion with which the BTA-treated film is never heated to temperatures near the glass transition point of PEN thus keeping all the advantages caused by the BTA treatment unchanged.

Prior to the present technological development for the PEN base, Fuji had already had technologies of vacuum plasma treatment in 80s. Further, in the exploration of new base material as a substitute for TAC in the late 80s, Fuji had developed the production technology of BTA treatment. These two proprietary technologies were effectively applied to APS film; i. e. the former is utilized for the surface treatment prior to the low temperature sub-coating of APS film, and the latter is adjusted to the PEN characteristics.

Along with the determination of the scale up law from the lab to production scale with careful verification, a new structure of plasma electrode was invented to achieve a stable, high power discharge. Based on the experiences with polyester film rolls processed at about 120 °C followed by heat relaxation by BTA, every defect forming mechanism was elucidated and solved to realize non-defect PEN base for the APS.

### 1. 研究開発の背景と目標

富士フィルム、イーストマン・コダック、キヤノン、ニコン、ミノルタの5社が規格を開発し、1996年4月に全世界で一斉に発売されたAPS (Advanced Photo System) は、フィルムの小型化・カートリッジ化、撮影

済みフィルムのカートリッジ保存などにより、使いやすさやデジタルイメージング適合性の向上などを図り、写真の新しい楽しみ方と新たな利便性を創造する製品開発を可能にすることを目的として規格開発されたものである。

本誌投稿論文 (受理1998年10月9日)

\* 富士写真フィルム(株) 富士宮研究所  
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200

\* Fujinomiya Research Laboratories  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Ohnakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

\*\* 富士写真フィルム(株) 富士宮工場第三製造部  
〒418-8666 静岡県富士宮市大中里200

\*\* Production Dept.No.3  
Fuji Photo Film Co.,Ltd.  
Ohnakazato, Fujinomiya, Shizuoka 418-8666, Japan

\*\*\* 富士写真フィルム(株) 生産技術部  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\*\* Production Engineering & Development Div.  
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\*\*\* 富士写真フィルム(株) 足柄工場第一製造部  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\*\*\* Production Div. No.1  
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

APSは画質を満足させながらもフィルムの極限までの小型化をねらっており、この実現のため、フィルムの支持体であるベースについては、薄く・強く・巻癖のつかない物が必須となった。このニーズは従来、35mmフィルムなどに使われていたTAC(トリアセチルセルロース)では到底実現できないレベルであり、新規ベースの探索の結果、高Tg(軟化温度)を有するPEN(ポリエチレンナフタレート)を用い、これに巻癖がつかないようにTg(PENの場合、120°C)直下の温度で長時間(数日)熱処理アニーリング(Below Tg Annealing: BTA)したもののを使用することがAPSの基本構成として決定された。

APSの規格は、規格開発会社であってもライセンス開始までは内容は機密であり、1994年5月にAPSの規格、基本構成がライセンスされた後、1996年4月の発売に向けて、この規格、基本構成を満足するベースを具体的に工業化・大量生産するための生産技術開発、すなわち、

- (1) 3000m級の長尺ベースの平面性を損なわずにBTA処理する生産技術
- (2) BTAにより巻癖を低減した効果を後工程の下塗りでの昇温で消失(Tg温度である120°Cを一瞬たりとも越えると、効果が消失してしまう)させないための低温密着技術の開発が重要な課題となった。

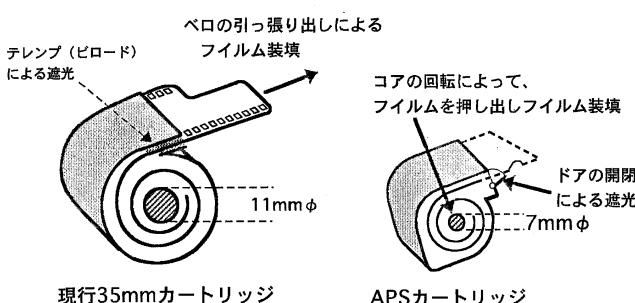


Fig. 1 Comparison of the cartridge structure and size of conventional 35mm film with APS film

## 2. 研究開発の経緯

富士フィルムでは1980年代にレントゲンフィルムなどに使用されているPET(ポリエチレンテレフタレート)ベースの次世代下塗法として真空プラズマ表面処理の実用化要素技術開発をしており、これが、APS用ベースに対する低温下塗のための前処理として有効に活用できた。また、1980年代後半より有機溶剤製膜である従来型35mmフィルム用TACの代替ベースの探索を進め、この中で、BTA処理の生産要素技術開発を進めていた。

今回、この2つの独創的生産技術を実用可能とし、APSフィルム用ベースの効率的な工業生産を可能とした。



## 3. 研究開発の内容と特徴

### 3.1 真空プラズマ表面処理

真空タンクの中の電極間に約3000Vの電圧をかけると、ちょうど雷の稲妻のような放電が発生するが、この雰囲気は電子、イオン、活性分子の混在した低温プラズマと呼ばれる。真空プラズマ表面処理とは、この雰囲気の中にプラスチックフィルムを短時間(1-2秒)さらすだけで、その表面が親水性になったり、密着性が上がったりすることを利用して、さまざまな塗布物を強固にフィルム上に密着させようという手法である。

写真フィルムはアルカリや酸の液で現像、定着をするため、空気中の乾燥した状態のドライ膜だけでなく、ぶよぶよに膨潤したウエット乳剤膜の密着も十分に確保しなければならない。このための放電処理条件を見い出せたことが最初の大きなポイントであった。Fig. 2は放電処理時間とこの両密着の関係を示したものである。処理強度を変化させる他の条件因子を横軸に持つてもこの相対的関係は変わらず、ドライとウエットの密着の両立は困難を極めた。この関係を唯一、打開できたのが、放電雰囲気にさらす前のフィルムの予熱であった。フィルムを予熱しておくことにより、Fig. 2のドライ密着のカーブを左へ寄せることができ、ドライとウエットの密着の両立ができたのである。

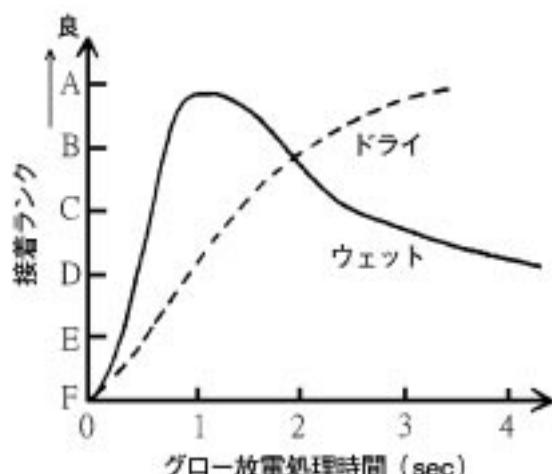


Fig. 2 Adhesion of gelatin film to plasma treated PET base

このようにプラズマという不可解な雰囲気下での処理を工業生産に持って行くには、品質保証の上でも密着力向上の理論的バックグラウンドを確立することが重要であり、この研究の中で独創的表面解析技術や密着理論を構築し、多くの学会で報告してきた。たとえば、表面解析技術の一例をTable 1とFig. 3に示すが、Table 1は、ポリマーの特定の官能基に選択的に反応、結合し、かつ分子中にESCA感度の高い無機元素を有する試薬を表面処理した支持体に作用させた後、その無機元素をESCAでとらえることにより、表面に生成した官能基を推定しようというものである。Fig. 3にその測定例を示す。このラベル化ESCA法については、学会での発表後、現在では広く世界で極表面解析手法として利用されている。

一方、このような変化の生じた表面に対し、塗膜の力学特性がその密着力に大きく影響することを見い出し、最終的にFig. 4に示すごとく界面力 ( $W_a$ ) と塗膜の弾性率 ( $E$ ) で普遍的にこの系の密着が支配されることを明らかにした。図中の各点より上の物性の組み合わせなら、十分なドライ密着が得られるということを示す。

Table 1 Reaction Selectivity of Reagents

Reagent	Element	Polymer		
		PAA	PET	PVA
AgNO <sub>3</sub>	Ag	100	17	36
H <sub>2</sub> NHN-  -Cl	Cl	38	100	11
OCN-  -Cl	Cl	5	26	100

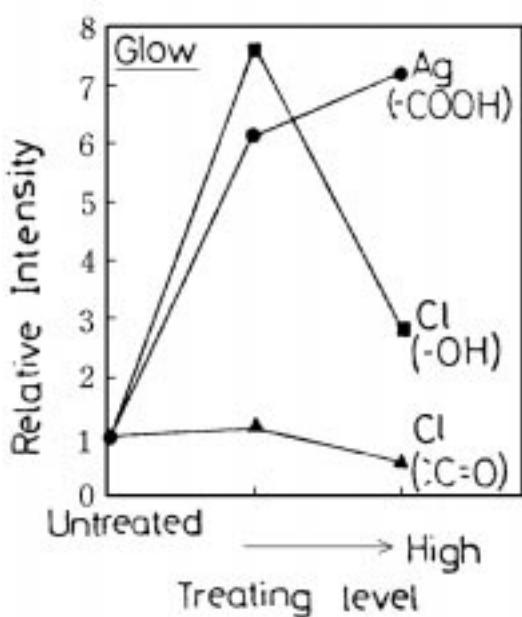


Fig. 3 Functional groups induced onto the surface

たものである。この密着のcritical curveを描くことにより、任意の塗膜に対して必要な表面処理のレベル設計が可能となり、また、品質保証のよりどころとしてもできた。また、ウェット密着に対しては水では切れない化学的な結合数が支配していることを、Fig. 5に示すごとく拡大ラベル化ESCA法により明らかにした。

次に、放電処理設備については小幅での条件把握から、スケールアップの問題点抽出のための広幅パイロット機の製作を経て製造機建設へと進めたが、当初から、スケールアップのし易さ、将来のスピードアップへの増設のし易さなどを考慮し、Fig. 6に示すような丸棒電極群構造を考案し、これで条件づくりを行った。一般には平行平板電極が知られていたが、それに比較してこの構造は上記の利点の他、両面同時処理が可能であったり、電極のメンテナンスが容易であったりとさまざまな利点を有している。

小幅からパイロットスケールへの研究の中で、性能的には比較的容易に再現性は得られたが、長時間のランニング適性という意味では多くの問題点が発生した。

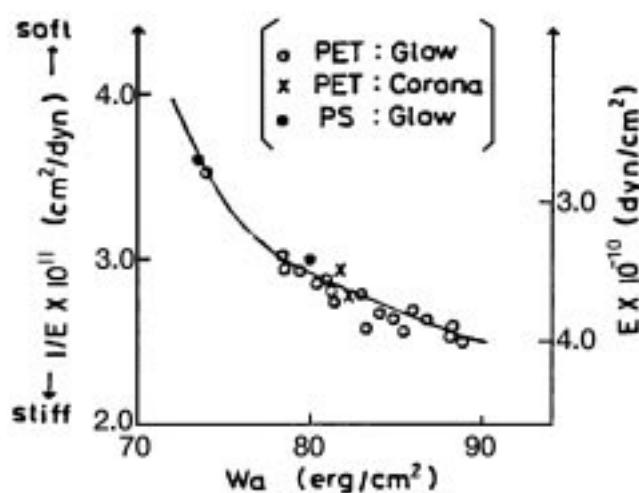


Fig. 4 Critical curve of adhesion

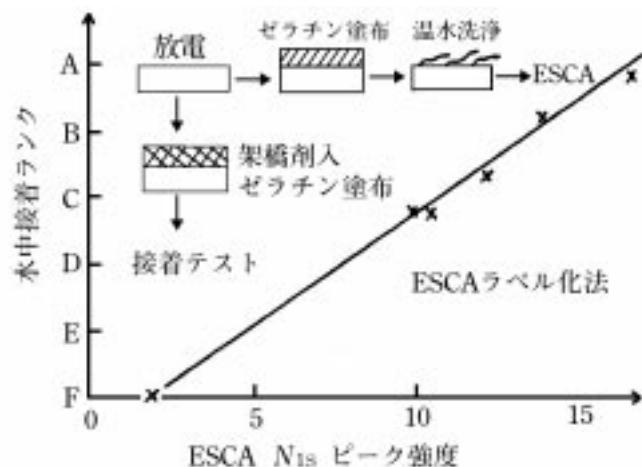


Fig. 5 Expanded labeled-ESCA method

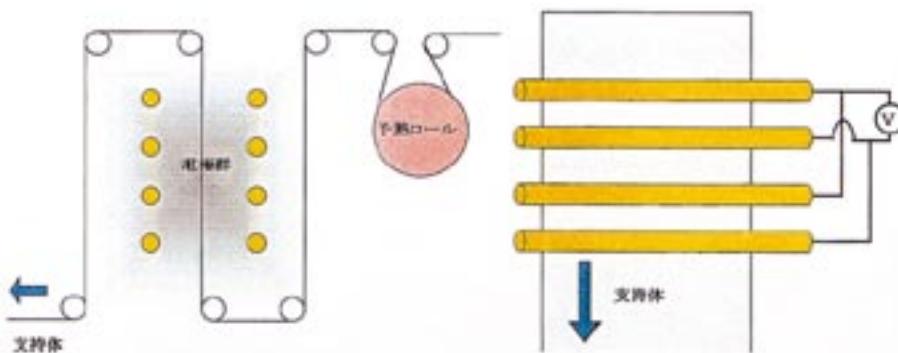


Fig. 6 Arrangement of rod electrodes

たとえば、長時間のランニングで電極がたわんできたり、電極表面が面荒れし、異常放電が発生したり、電極表面から金属の針状結晶が白ヒゲ状に発生したりという問題である。これらについては、電極の水冷化、電極材質の選択、電極の結線部の構造などの改良により、いずれも問題点を克服して最終的にはFig. 7に示すごとくわめて安定な放電を長時間持続させることに成功した。実際、1996年4月の製造開始以来現在まで、ノートラブルで稼働を続けている。

### 3.2 BTA処理技術

APS用ベースのもう一つの重要な技術であるBTA処理に関しては、幅1m以上、3000m級の長尺ロールフィルムベースに対して、PENの軟化温度である120°C近辺で1日以上熱処理をするという基本仕様を工業的にいかに実現するか、その技術開発に注力した。

従来からプラスチックフィルム上の塗工物の硬化反応を促進するなどの目的では、ロール状のフィルムを熱処理室のチェーンラックにかけて搬送しながら長時

間熱処理するような方法は一般に行われていたが、せいぜい40-60°Cくらいの比較的低温で、支持体フィルムは軟化しない温度であり、また、化学反応促進の目的のため数度程度の温度ゆらぎは問題にならないケースに限られていた。

APS用ベースフィルムで必要なBTA処理はこれとは異なり、支持体PENフィルムの高分子鎖の熱的再配列安定化を図るものであり、そのため、PENの軟化温度である120°Cぎりぎりの温度で24時間以上、しかもたった1°Cの温度揺らぎも許されない状態で熱処理しなくてはならない。これを工業的に実用技術とするには、下記の3つの課題を解決するブレークスルーが必要となった。

- 長尺に巻かれたフィルムを軟化温度近傍で加熱すると、フィルムの自重によるロール上部の窪み・下部の弛み、昇温過程での熱膨張・熱収縮(これは同時進行する)によるフィルム同士の摩擦などによりさまざまな平面性の故障が発生すること
- いきなり、長尺ロールを120°Cの熱処理室に入れても、ロールの内側(巻芯近傍)まで120°Cになるには、それだけでも1日以上かかるてしまうこと
- 大きな熱処理室中をチェーンラックで搬送している間に、処理室内の温度分布を必然的に拾ってしまい、熱処理を1°C以内のゆらぎに抑えることは不可能と思われること

平面性が悪化する状態をFig. 8に示す。

上記問題点を解決するために当社では、1ロールごとの厳密な温度管理が必要であるとの基本概念で、温度管理、送風機構、ロール保持形態、ロールの巻付け方などに種々の工夫を凝らし、最終的には全長にわたってほとんど平面性の故障の発生しない熱処理技術を開発できた。この処理によりAPSフィルムは極限まで小さなカートリッジに収納されているにもかかわらず、いつまでも巻癖がつかず、カメラや現像処理機での走行性においてまったく問題を起こしていない。Fig. 9には、従来のTACやPET、BTAしないPENと同じ大きさのカートリッジに収納した後、カーベキューに相当する環境経時させたものの巻癖の写真を示す。A-PENと表示されているのが本BTA処理したフィルムであり、その効果の大きさが判る。

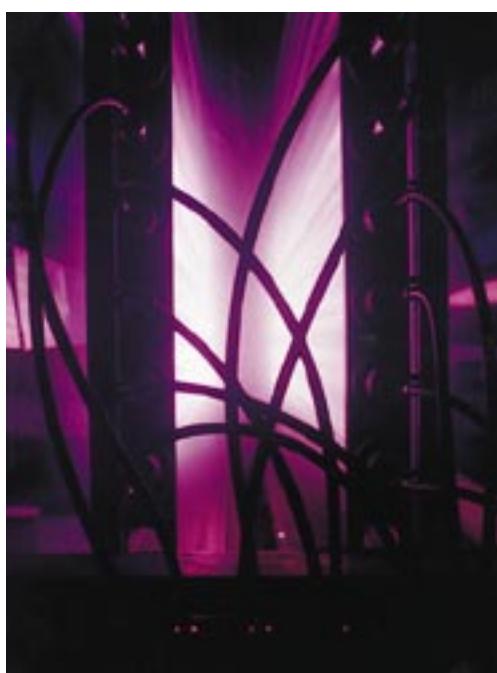


Fig. 7 Stable discharge

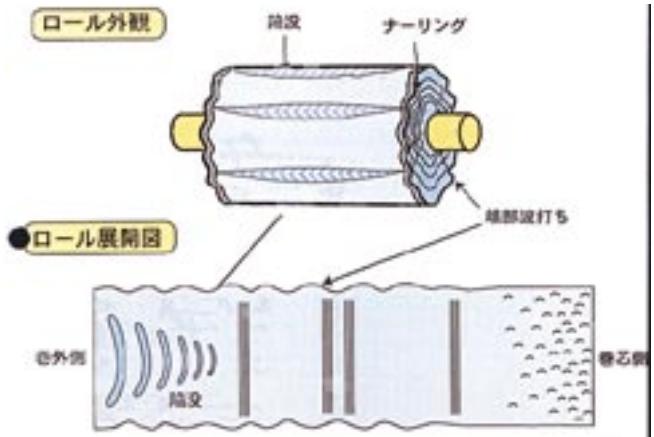


Fig. 8 Various damages of flatness generated by BTA treatment in early days

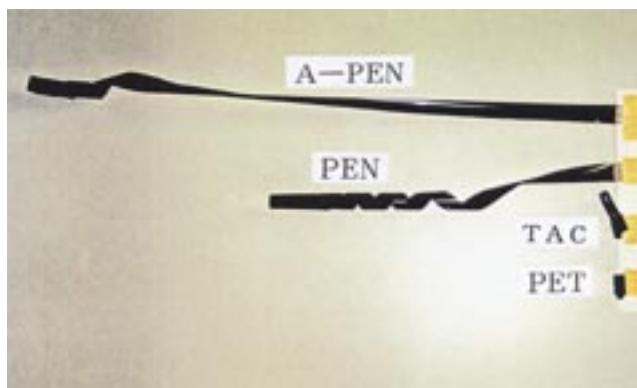


Fig. 9 Comparison of core set curling of various films and effect of BTA-ed A-PEN

#### 4. 研究開発の成果

当社は本生産技術により、1996年4月にAPSフィルムの発売ができ、APSフィルムは現在ではフィルム販売量の2割近くを占めるようになっている。

また、本生産技術は、ラボスケールの知見を工業レベルの規模で実現させたところに価値が高く、今後、異分野においても広く応用展開されて行くであろう。

#### 5. 学会発表

本研究開発に関し、学術発表10件、国内特許出願36件、国外特許出願10件を行っている。主なものは以下の通りである

- (1) S.Tatsuta, "The Influence of interfacial force and mechanical properties of materials on adhesion.", Second international conference on mechanical behavior of materials, Aug.1976.
- (2) T.Ohmichi, H.Tamaki, H.Kawasaki, S.Tatsuta, "Chemical characterization of surface-activated polymer films using ESCA technique." International symposium on physicochemical aspects of polymer surfaces, Aug.23-28, 1981
- (3) 龍田純隆, "塗膜接着における界面力と力学物性の競合関係" 日本接着協会紙, 20 (5), 17-25 (1984)

#### 6. 今後の展望

本プラズマおよびBTA処理の生産技術が成功したことによって、超小型のフィルムを用いた新写真システム(APS)を市場に送り出すことができた。

APSのコンセプトは写真という最高画質の原情報をユーザーが簡単に、かつS/N比を損なうことなくデジタル化する手段を提供するものともいえる。すなわち、『アナログとデジタルをつなぐ夢の架け橋』と言い換えることができる。

フィルム、カメラを極限まで小型化してもなおかつ従来35mmフィルムに勝るとも劣らない高密度画像情報が記録でき、電池感覚、CD感覚でカメラや電子機器にポンと入れれば、撮影、読み出しができるカートリッジ収録方式をとっている。後の加工は、ユーザーの好みに従ってアナログ画像としても、デジタル画像としても自由自在に楽しんでいただければいいのである。このようなフィルムの実現により、今後、市場では今までできなかったさまざまな利用機器が創出されてきて新たなイメージングの世界が切り開かれていくものと確信する。

# FDCスライドにおける糖類を用いた酵素の熱安定化技術

村谷 浩二\*，牧野 快彦\*，石崎 慶一\*

## Thermostability of Enzymes Immobilized in FUJI DRI-CHEM Elements by Using Sugars

Koji MURAYA\*，Yoshihiko MAKINO\* and Keiichi ISHIZAKI\*

### Abstract

FUJI DRI-CHEM slides consist of multilayer film elements which contain all chemicals including enzymes. Because of the nature of protein, most enzymes show less stabilities than other chemicals like organic or inorganic compounds. So far, some sugars are known to stabilize enzymes. Recently, one of disaccharides called trehalose has been the topic in many field such as cosmetics and food industries. Here, we demonstrate that sugars, like trehalose, sucrose and maltose stabilize enzymes also in FUJI DRI-CHEM elements. These three sugars (disaccharides) clearly protect enzymes from their activity deterioration during storage.

### 1. はじめに

富士ドライケム (FUJI DRI-CHEM : 以下, FDCと略す) は、特に血液を検体とする生化学検査を行うシステムとして、医療現場における臨床検査で使用されている。

血液検体中の生体成分 (酵素、一般生化学物質および電解質など) を測定することにより、各種疾患の診断あるいは病態の把握が可能である。このような臨床検査用試薬には、溶液状試薬および多層分析フィルムの2種類があり、FDCは後者に属する。前者が自動分析機のセル内での反応による測定に用いられるのに対して、後者はドライケミストリーと呼ばれ、特定の化学反応に必要な試薬 (酵素、基質、色材など) がすべて多層分析フィルム中に乾燥状態で保持されている。専用の分析機 (アナライザー) に多層分析フィルム (以下、スライドと略す) をセットし、そのフィルム上に血液検体を滴下して測定する。

FDCスライドでは、血液検体中の測定対象となる成分 (たとえばグルコース、コレステロールあるいは中性脂肪など) ごとに異なる反応系が組み込まれている。そのスライド反応系の中で、酵素が生体触媒として機能することにより反応が進行する。酵素の触媒機能が低下すると、スライド中での反応速度が低下するか、また



FUJI DRI-CHEM elements

はまったく進行しなくなる。ところが、酵素は蛋白質であるため、スライド中の他の試薬に比較して劣化しやすい。スライド中の酵素劣化は主として、製造時および製品保存中に発生し、製品の品質低下を引き起こす。そのため、酵素の (特に熱に対する) 安定化は、製品の品質安定化・性能改良にとって重要な技術である。従来、その方策として遺伝子組替え、化学修飾などにより安定性を改良した酵素を導入してきたが、この方法は特定の酵素に限られており、FDCで使用している多種多様な酵素へ適用するには汎用性に欠けていた。

一方、糖類に酵素安定化効果があることは以前より知られており、酵素水溶液の凍結乾燥操作などで実用化されている。糖類添加による酵素の熱安定化技術が確立できると、従来のような安定化酵素の導入とは異なり、FDCスライドの反応系に組み込まれている種々の酵素に広範に適用できる。

本誌投稿論文 (受理1998年9月18日)

\* 富士写真フィルム(株)朝霞研究所  
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-11-46

\* Asaka Research Laboratories  
Fuji Photo Film Co.,Ltd.  
Senzui, Asaka-shi, Saitama 351-8585, Japan

そこで本報告では、FDCスライド中の酵素の熱安定化を目的として、糖類の添加をTCHO-PおよびCPK-Pスライドにおいて検討したので、その結果について紹介する。

## 2. 富士ドライケム

### 2.1 FDCスライドの構造

FDCスライド上に少量の血液検体を滴下すると、その検体中の水分を溶媒として試薬を含むマトリクス中で反応が進行し、測定対象物質の濃度に応じてスライドが発色する。これを比色定量することにより、検体中の特定成分の測定が可能である。これを模式的に示したのがFig. 1である。また、Fig. 2にスライド表面および断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。プラスチックマウント部分を除いた多層分析フィルム部分は、主としてa) 展開層、b) 反射層、c) 試薬層、d) 透明支持体から成る。このような多層分析フィルムは、溶液状試薬に比較して、1) 操作が簡便(試薬調製が不要)、2) 測定が迅速、3) メンテナンスフリー、4) 水が不要(災害時に強い)といった特徴がある。

FDCスライドの製品は、全27品種(うち免疫1項目を含む比色24品種および電解質3品種)で構成されている。スライドは、血液検体中の測定対象成分(以下、アナライトと称す)ごとに設計・開発されており、それぞれの試薬を、それぞれの品種に要求される性能を満たすよう合理的に配置している。

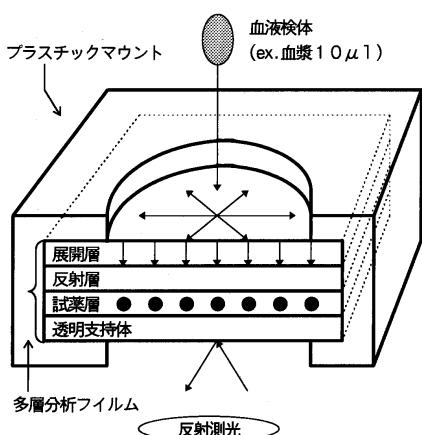


Fig. 1 Schematic representation of FDC multilayer film elements

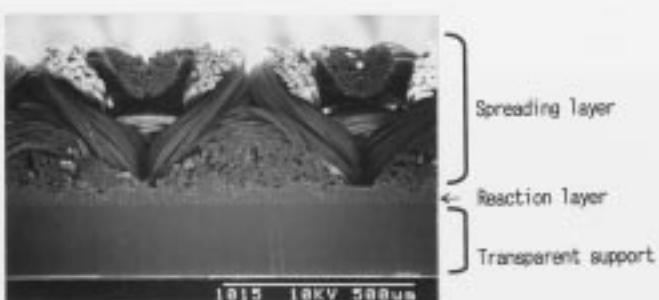
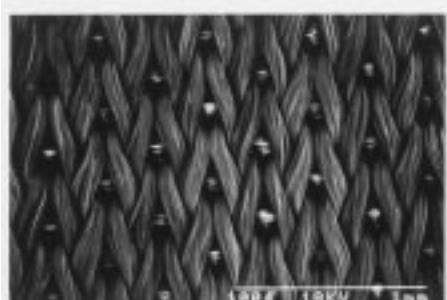


Fig. 2 Scanning electron micrograph of surface (left) and cross section (right) of FDC multilayer film elements

### 2.2 スライドの層構成

透明支持体には、ポリエチレンテレフタレート(PET)が使用されており、その上に反応試薬を含んだゼラチンを代表とするポリマー溶液を薄く均一に塗布・乾燥して試薬層を形成させる。一部のスライド品種では、試薬層の上に酸化チタンからなる反射層を設ける。これは、透明支持体側から特定波長の光を当てて反射測光する際に、検体中に含まれる物質(たとえばヘモグロビンなど)によって測定誤差が生じるのを防ぐための層である。展開層は、滴下された血液検体がスライド内部へ移行する際に、毛細管現象によって水平方向および垂直方向に、迅速かつ均一に浸透させるための層である。FDCスライドでは、主にポリエステル系の布を使用している。この布は、展開層としての機能のほかに、反応場としての機能を有している。つまり、ある品種では布繊維表面にも酵素などの反応試薬が保持されており、検体滴下と同時に展開層中で反応が開始するように設計されている。

### 3. FDCスライドと酵素

品種ごとに異なるスライド反応系において、中心的な役割を果たしている試薬は酵素である。多いものは1枚のスライド中に4~5種類の酵素が処方されている。Table 1に、代表的なFDCスライドの品種、およびそれに使用されている酵素を示した。

Table 1 Enzymes Included in FDC Multilayer Film Elements

FDCスライド品種	酵素
GLU(グルコース)	グルコースオキシダーゼ、ペルオキシダーゼ
TCHO(総コレステロール)	コレステロールエステラーゼ、コレステロールオキシダーゼ
TG(中性脂肪)	ペルオキシダーゼ、アスコルビン酸オキシダーゼ
GOT (グルタミン酸オキサロ酢酸トランスアミナーゼ)	リボプロテインリバーゼ、グリセロールキナーゼ、グリセロール3リン酸デヒドロゲナーゼ、シアホラーゼ、アスコルビン酸オキシダーゼ
CPK(クレアチニンfosfオキナーゼ)	オキサロ酢酸デカルボキシラーゼ、ビルビン酸オキシダーゼ、ペルオキシダーゼ、アスコルビン酸オキシダーゼ
CRP(C反応性蛋白)	ペルオキシダーゼ、アスコルビン酸オキシダーゼ

酵素は、ある特定の生体反応の進行を劇的に触媒する、すなわち生体触媒機能を有している。ある反応を触媒する酵素の能力を活性といい、1分間に1マイクロモルの生成物を生成する触媒能力を1単位(U:ユニット)として定義している。一般に、酵素の反応触媒能力を利用して検体中の特定成分の量を測定することを酵素分析法と呼ぶ。FDCでは、電解質測定用など一部のスライドを除いた大半の品種がこの酵素分析法にあたる。

FDCスライドでは、血液中に存在するアナライトの濃度範囲(定量域)内でそのアナライトの存在量を正確に測定できるよう、設計段階でスライド1枚あたりの酵素活性、つまり酵素処方量が決定されている。ドライケミストリーにおける酵素分析法では、スライドという反応場の酵素量を一定に保つことが正確な測定を行うための条件である。したがって、スライド中に処方されている酵素量(酵素活性)の変動は、測定値の正確さに影響を及ぼす主要因となる。

一方、酵素は蛋白質であり、その性質上、スライド中の他の一般試薬(有機、無機化合物)に比較して、1)劣化しやすい(特に熱に対して弱い)、2)高価である、という欠点がある。スライド製造工程において、処方液中に添加された酵素は、塗布・乾燥ゾーンにおいてその一部が活性を失う、すなわち失活する。また、製品の有効期限は、冷蔵保存で1.5年を保証しているが、この製品保存中においても徐々に失活する。このような製造工程および製品保存中の酵素の劣化抑制は、製品の品質上重要なキーファクターとなる。現状では、上記、各段階での酵素劣化を考慮して、検体滴下時の反応に必要な最低量よりも多くの酵素を添加している。

#### 4. 糖類の酵素安定化効果

酵素水溶液にショ糖(シュクロース)を添加して、酵素を安定化させることは、1960年代から経験的に行われてきた。また、酵素液の凍結乾燥過程における酵素の劣化抑制を目的として糖類を添加することは、一般に利用されている技術である。また、シュクロースと同様に酵素安定化効果のあることが確認されているトレハロースを安価に製造する技術が最近開発され、単価が従来の約1/100まで下げられた。このトレハロースは、シュクロースと同じ二糖類であり、自然界においては昆虫の体組織エネルギー源や細胞のストレス(凍結、乾燥)防御物質、食品分野ではデンプンの劣化抑制や蛋白質の変性抑制あるいは味質改善、医学分野では移植臓器の保存液や酵素・抗体・蛍光性蛋白の安定化、化粧品分野では保湿剤、...とさまざまな生理的効果により、近年、非常に注目されている。

トレハロースあるいはシュクロースのような二糖類は、いずれもグルコースなどの单糖を基本構成単位とする。代表的な二糖類であるトレハロース、シュクロース、マルトースの構造をFig. 3に示す。トレハロー

スおよびマルトースは、2分子のグルコースから成り、シュクロースはグルコース1分子とフルクトース1分子から成る。

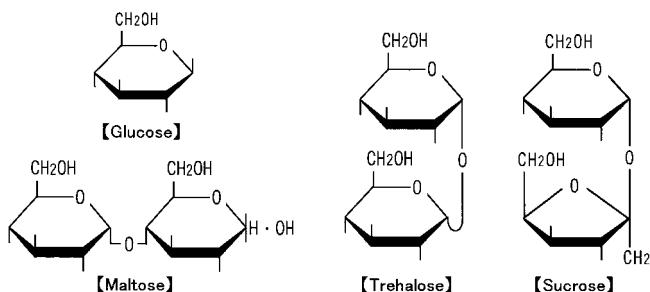


Fig. 3 Chemical structures of the three sugars (mono- or di-saccharides)

#### 5. FDCスライドにおける糖類添加効果

FDCスライド品種のうち、TCHO-Pは血液中の総コレステロールを測定するためのスライドである。また、CPK-Pは心筋梗塞、進行性筋ジストロフィーなどの筋肉疾患の指標となる血液中の酵素クレアチニンフロスフォキナーゼ(以下CPKと略す)を測定するためのスライドである。上記2品種は、どちらもa) 4種類もの酵素が使用されている、b) その4種類の酵素がすべて展開層である布の纖維表面に物理的に固定化された状態で存在している、という共通点がある。

これらの2点は次のような問題を内在している。すなわち、a) については、多種の酵素を使用することで、スライド中での酵素使用条件の最適化が複雑になるため、製品の品質安定性に影響を及ぼす。またb) については、布纖維表面に物理的に固定化された状態で存在している酵素の方が、同じ蛋白質であるゼラチンなどに周囲を囲まれた試薬層中の酵素よりも製品保存中の劣化が一般に早くなる。このようにTCHO-PおよびCPK-Pは、多種の酵素が、より不安定になりやすい状態で使用されている品種であるため、これらのスライド中の酵素安定化は、製品の性能改良・品質安定化に大きく寄与する。そこで、糖類による酵素安定化の検討に、これら2品種を選定した。

##### 5.1 TCHO-Pスライド

TCHO-Pは、Fig. 4に示した反応系により検体中のコレステロールを定量するためのスライドである。スライドの層構成をFig. 5に示す。

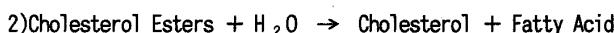
血液中のコレステロールは、脂質-蛋白質複合体として存在するため、これを界面活性剤で分離する。脂質中のコレステロールエステルに酵素コレステロールエステラーゼ(以下CHEと略す)および酵素コレステロールオキシダーゼ(以下CODと略す)が作用して過酸化水素 $H_2O_2$ が生成する。生成した過酸化水素と酵素ペルオキシダーゼ(以下PODと略す)がフェロシアン化カリウムの $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$ を介してロイコ色素を発色させる。コレステロール定量のための反応系に直接関与する酵素

は、上記の3酵素 (CHE, COD, POD) であるが、その他に血液検体中に含まれる干渉物質アスコルビン酸の影響を除去するために、酵素アスコルビン酸オキシダーゼ(以下AODと略す)がTCHO-Pスライド中には処方されている。これら4酵素に対する、単糖類(グルコース)、および二糖類(トレハロース、シュクロース、マルトース)の熱安定化効果について検討した。

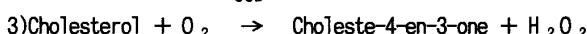
#### Surfactant



#### CHE



#### COD



#### POD

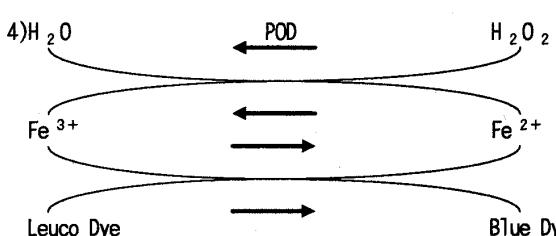


Fig. 4 Reaction sequence for total cholesterol quantification

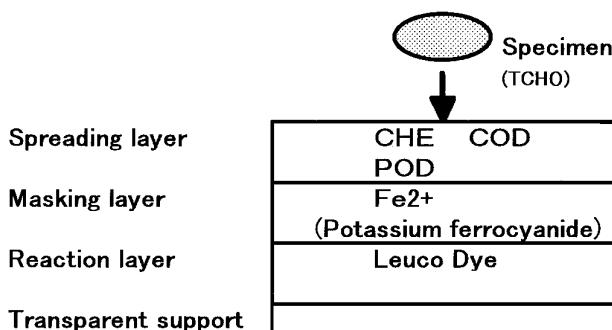


Fig. 5 Schematic representation of the FDC TCHO-P element for determining cholesterol

#### 5.1.1 スライドの保存性改良効果

まず、TCHO-Pスライドの強制サーモ経時テストを行い、糖類添加による保存性改良効果を確認した。

製品形態である低湿状態で密封したスライドを45の環境下に7日間置いて強制的に経時させた後、ある特定濃度レベルのコレステロール標準液を用いて測定した。その測定値を、冷蔵保存スライド(経時0日と仮定)で測定した場合と比較した。経時0日のコレステロール測定値を100として、45で7日間経時させたスライドの相対測定値をプロットした図をFig. 6に示す。

測定に使用した標準液のコレステロール濃度は

340mg / dL程度であり、これはTCHO-Pスライドの定量可能範囲の上限に近い濃度である。この濃度域の標準液を用いてスライド強制経時の評価を行うと、通常は酵素の劣化(失活)により経時の前後で相対測定値が低下する。しかし、二糖類添加スライドでは、糖類無添加スライドに対して強制経時後の相対測定値の低下が抑えられていた。糖種によって差はあるが、添加した3種の二糖類すべてに測定値の低下抑制効果が確認できた。逆に、単糖類であるグルコースでは添加しない場合よりもさらに測定値が低下していた。

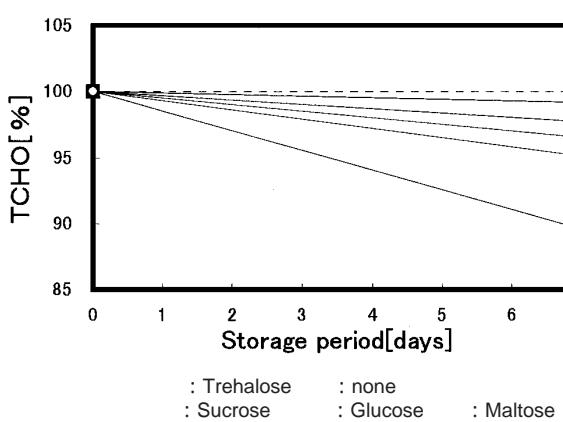


Fig. 6 Storage stability of the TCHO-P element at 45  
(Dose of sugar: 4.5g / m<sup>2</sup>)

#### 5.1.2 二糖類の添加量効果

次に、強制サーモ経時テストでのスライドの保存性改良に対する二糖類添加量の効果を確認した。

スライドの保存性改良に最も効果のあったトレハロースの添加量を0~15g / m<sup>2</sup> (スライド) の範囲で変えて、同様に45 7日間の強制経時前後でのコレステロール相対測定値の変化を比較した。横軸にトレハロース添加量、縦軸に経時前後での相対測定値の差(測定値が経時でどの程度低下したか)をとりプロットした結果をFig. 7に示す。トレハロース添加量が0~10g / m<sup>2</sup>の範囲では、添加量の増加とともに保存性改良効果も高くなる。10g / m<sup>2</sup>を越えると効果はほぼ横ばいとなる。

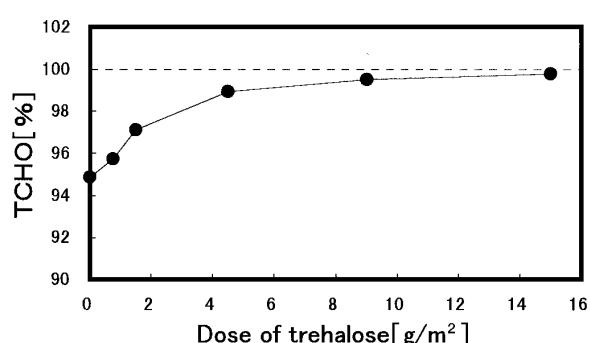


Fig. 7 Trehalose dose effect of the TCHO-P element after storage at 45 for 7days

## 5.2 CPK-Pスライド

CPK-Pは、Fig. 8に示した反応系により、検体中の酵素クレアチンフォスフォキナーゼ(CPK)を定量するためのスライドである。スライド層構成をFig. 9に示す。

CPKは、クレアチンリン酸(CP)と補酵素ADPからク

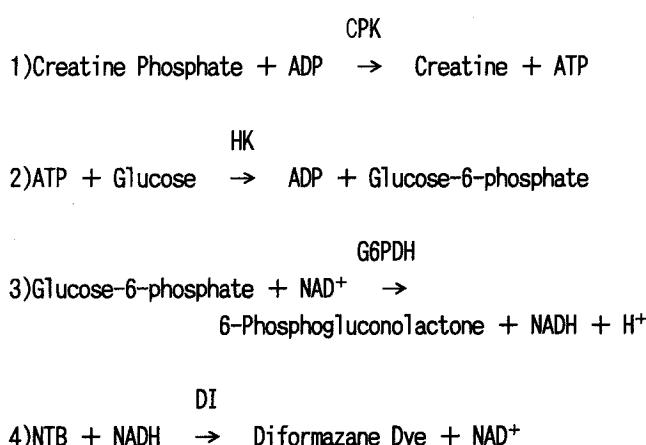


Fig. 8 Reaction sequence for CPK quantification

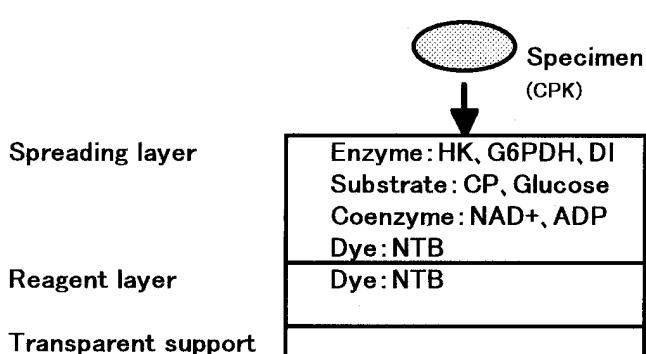


Fig. 9 Schematic representation of FDC CPK-P element for determining CPK

レアチンとATPを生成する反応を触媒する。血液中に存在するCPKの作用で生成したATPのリン酸基は、スライド中に処方されている酵素ヘキソキナーゼ(以下、HKと略す)によってグルコースのC(6)原子に付加される。その後、グルコース-6-リン酸(G6P)と補酵素NAD<sup>+</sup>から6-フォスフォグルコン酸とNADHが生成する。この反応は酵素グルコース-6-リン酸デヒドロゲナーゼ(以下、G6PDHと略す)が触媒している。最終的に、NADH依存性酵素ジアホラーゼ(以下、DIと略す)が、NTBをジホルマザン色素として発色させる。CPK定量のための反応系に直接関与する酵素は、これら3酵素(HK, G6PDH, DI)であるが、その他にTCHO-Pスライドの場合と同様、血液検体中の干渉物質アスコルビン酸の影響を除去するための酵素AODがCPK-Pスライド中にも処方されている。これら4酵素に対する、二糖類の熱安定化効果について検討した。

### 5.2.1 スライドの保存性改良効果

まず、スライドの強制サーモ経時テストを行い、二糖類添加による保存性改良効果を確認した。

TCHO-Pの場合と同様、製品形態である低湿状態で密封したスライドを45℃の環境下に7日間置いて強制的に経時させた後、ある特定濃度レベルのCPK標準液を用いて測定した。その測定値を、冷蔵保存スライド(経時0日と仮定)で測定した場合と比較した。経時0日のCPK測定値を100として、45℃で7日間経時させたスライドの相対測定値をプロットした図をFig. 10に示す。

使用した標準液のCPK濃度は70U/L程度であり、これはCPK-Pスライドの定量可能範囲の下限に近い濃度である。この濃度域の標準液を用いてスライド強制経時の評価を行うと、通常は経時の前後で相対測定値が上昇する。しかし、二糖類を添加したスライドでは糖類を添加しなかったスライドに対して、強制経時後の相対測定値の上昇が抑えられていた。糖種によって差はあるが、添加した3種の二糖類すべてに測定値の上昇抑制効果が確認できた。

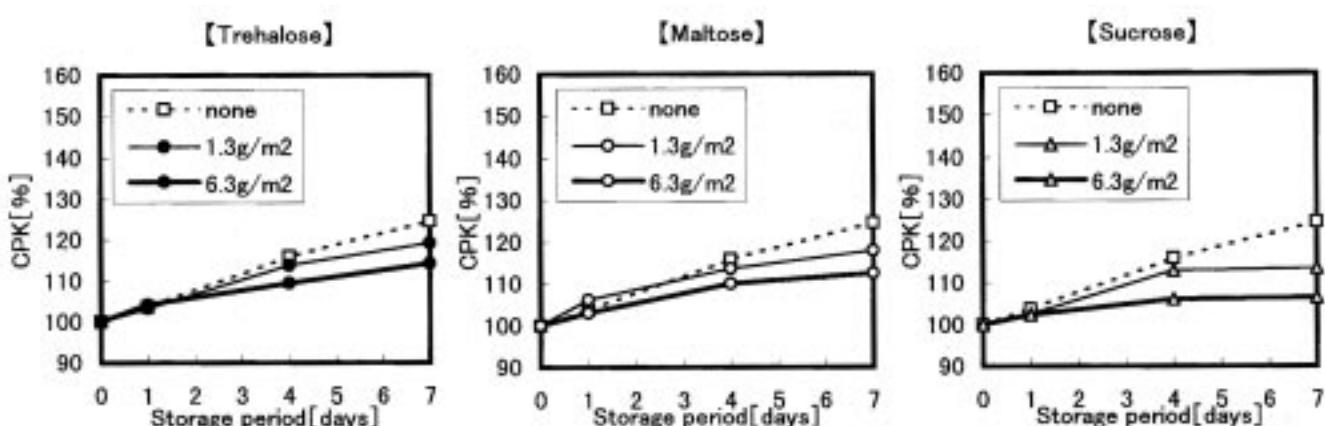


Fig. 10 Storage stability of CPK-P element at 45°C

### 5.2.2 スライド中の酵素劣化抑制効果

二糖類によるスライドの保存性改良効果が確認できたので、次にスライド中の4酵素がどの程度安定化されているか検討した。スライドから酵素を抽出し、その抽出液中の酵素活性を測定することにより、45強制経時期間中の劣化の様子を比較した。

スライドからの酵素抽出は、以下の手順により実施した。まず、スライドのプラスチックマウント部を取り除き、多層分析フィルム部分のみを試験管に挿入する。その試験管へ、各酵素の至適pHに調整した緩衝液を添加する。試験管を氷冷しながら一定時間放置する。その間、適宜試験管を振とうする。一定時間経過後、試験管中の酵素抽出液の活性を測定する。CPK-Pスライド中の4酵素は、すべて布織維表面に物理的に固定化されているため、上記の方法で抽出効率はほぼ一定であると仮定でき、二糖類添加の有無での相対比較は可能であると判断した。各酵素について、3種の二糖類を添加したスライドの強制経時サーモ期間中の酵素劣化を残存活性であらわした結果をFig. 11に示す。経時0日のスライド中酵素の残存活性を100とした。

この結果から、HKおよびG6PDHでは二糖類添加による顕著な安定化効果があった。さらに、これら2酵素の安定化効果は、シュクロース、トレハロース、マルトースの順に高いことが明らかになった。また、DIでは二糖類添加による安定化効果がHKおよびG6PDHほど顕著ではなく、AODでは逆に劣化が早められた。ただし、FDCにおける酵素劣化は、製品保存中のほかに、調液・塗布・乾燥・加工といったスライド製造工程においても起きる。Fig. 11の結果は、スライドの製品(冷蔵)保存中の酵素の経時劣化の様子を表わしている。他方の製造工程における劣化については、冷蔵保存スライド(経時0日)の酵素残存活性を測定することにより比較できる。

本報告では特にデータを示さないが、冷蔵保存スライドの酵素残存活性を測定した結果、HKおよびG6PDHでは、二糖類添加により約10~20%程度の劣化抑制効果があった。DIでは添加効果がなく、AODでは製品保存中の経時劣化の結果とは異なり、二糖類添加により約40~60%程度の劣化抑制効果があった。AODでは、二糖類添加により製品保存中の劣化は早められるが、製造工程での劣化が大幅に改善されるため、総合的な寄与としては効果があると判断できる。

## 6. 糖類の酵素安定化機構

酵素(蛋白質)の産業利用上の問題点は、熱・pHなどの外的環境変化に対する不安定さである。そのため、酵素の機能を製品の製造過程および保存期間中に損なわないようにするための検討が、臨床診断用酵素のみに限らず、医薬・食品などさまざまな分野で行われてきた。中でも、糖類添加が酵素液の凍結乾燥操作において酵素安定化に有効であることは以前から知られて

おり、その酵素安定化メカニズムについては、多くの研究が報告されている。

現在提案されている主な理論には、水素結合置換理論<sup>1,2)</sup>とガラス状態理論<sup>3,4)</sup>の2つがある。水素結合置換理論は、糖分子が酵素蛋白の三次構造を維持している水分子のかわりに酵素蛋白と水素結合することで安定化するというもので、ガラス状態理論は、糖水溶液の乾燥後の構造はガラス(アモルファス)状態であり、その中で分子運動や酵素の失活を引き起こす化学反応が速度的に小さくなるため酵素蛋白が安定に保たれると

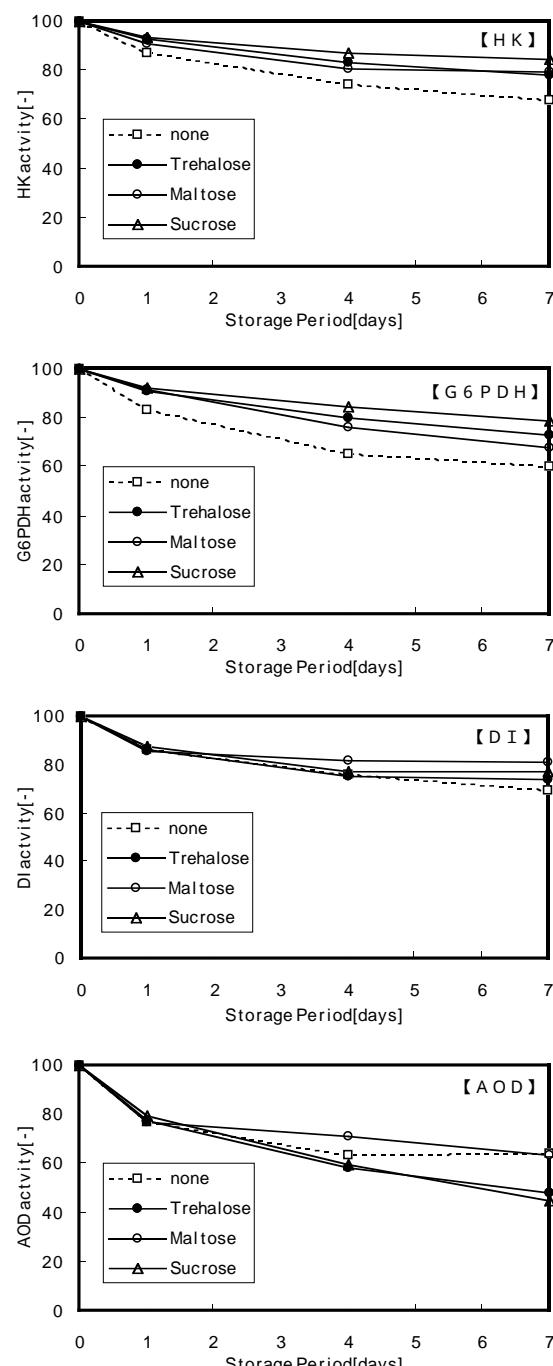


Fig.11 Residual enzyme activity in CPK-P element during storage at 45°C

いうものである(糖が結晶構造をとった場合、酵素は逆に不安定になる)。上記2理論の酵素安定化作用のモデル図をFig. 12に示す。これらは、糖が形成するアモルファス組織中に酵素蛋白が包埋されることによる安定化作用を、異なった観点から相補的に記述したものであり、現象の定性的な説明として妥当であると考えられている。

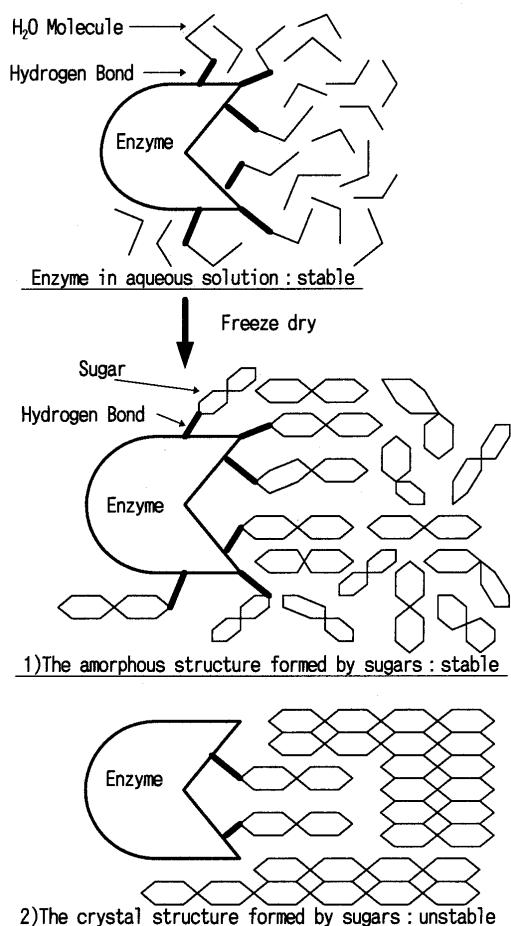


Fig.12 Schematic representation of enzyme stabilizing effect by sugars

凍結乾燥における糖類の酵素安定化効果についての上記2理論を、FDCスライドにおける酵素安定化効果の説明にそのまま適用できるかどうかは現段階ではまだ不明である。なぜならば、水溶液中では酵素分子近傍の水分子が水和層を形成していて、その中には酵素と強く結合して温度を下げても凍らない水(結合水)が存在する。凍結乾燥ではこの結合水の大部分も除去されるのに対して、FDCスライド製造時の乾燥操作は自然乾燥に近い温度で行われるため、ある程度の結合水は製品化後も酵素近傍に存在していると考えられるからである。ただし、単糖類では酵素の安定化効果がなく、逆に二糖類では安定化効果があったという、今回のFDCにおける検討結果は、凍結乾燥操作における酵素安定化効果の知見と一致しており、両者のアナロジーを検証することは、FDCスライドでの酵素安定化メカニズムの

解明に有効であると思われる。

現在、凍結乾燥操作における酵素安定化の研究では、凍結乾燥試料中の糖の結晶化度を定量的に評価しようとする試み<sup>5)</sup>がある。凍結乾燥条件・糖種および添加量・酵素種などを変えて種々の試料を調製し、その結晶化度をX線回析装置(XRD)で、さらにガラス転移温度Tgを熱分析装置(DSC)で測定して、凍結乾燥酵素の保存安定性改良効果を総合的に解析しようとするものである。

FDCスライドでの酵素安定化メカニズムについても同様に、まず、酵素-糖類のみの組み合わせで凍結乾燥試料を調製して評価することで、いろいろな情報を得ることができると思われる。特にCPK-Pの結果では、安定化効果のあった場合、無かった場合、さらに劣化が早められた場合と、糖類添加効果が酵素種によって異なることが明らかとなった。これらの酵素について上記のような検討を行い、次に布織維表面上での検討へと展開すれば、凍結乾燥酵素とFDCスライド中の酵素との安定化メカニズムの共通点・相違点が明確になってくると思われる。

## 7.まとめ

糖類添加により、FDCスライド中の酵素の熱安定性を大幅に改善できることが確認できた。糖類添加による酵素の熱安定化は、製品の品質・性能改良に効果的であるだけでなく、複数の酵素に有効であること、原材料として安価であること、製造工程に過大な負担がかからないこと、といった従来の酵素安定化技術にはまったくなかった数々の利点を有している。

現段階では、スライド製品中の効果を確認したのはTCHO-PおよびCPK-Pの2品種だけであるが、今後検討対象を他品種に拡大することでさらに種々の効果が期待できる。その際に重要なのは、やはり、糖類の酵素安定化メカニズムであり、これを明らかにすることが他品種への効果的な展開、あるいは酵素機能の有効利用に大きく寄与すると思われる。

## 参考文献

- 1) J. F. Carpenter and J. H. Crowe, Cryobiology, 25, 459-470 (1988)
- 2) J. F. Carpenter and J. H. Crowe, Biochem., 28, 3916-3922 (1989)
- 3) F. Franks, R. H. M. Hately, and S. F. Mathias, BioPharm., 4, 38-42 (1991)
- 4) H. Levine and L. Slade, BioPharm., 5, 36-40 (1992)
- 5) T. Suzuki and M. Okazaki, Journal of Chemical Engineering of Japan, 30, 609-613 (1997)

(本報告中にある“富士”、“FUJI”、“ドライケム”、“DRI-CHEM”は富士写真フィルム(株)の商標です。)

# Pictrostat digital 400の開発

永島 完司\*，奥 誠一郎\*，平島 卓哉\*

## Development of Pictrostat Digital 400

Kanji NAGASHIMA\*, Seiichiro OKU\* and Takuya HIRASHIMA\*

### Abstract

We developed Pictrostat digital 400 (PSD400). PSD400 is a full-color digital scanner/printer which can handle various input sources, having a flatbed scanner, a film scanner, a SCSI interface, and a PC card interface. PSD400 is also implemented with digital image processing hardware, which enables to produce high quality digital prints without using a host computer. Moreover, digital image processing allows more accurate color reproduction than that of conventional analog Pictrostat. In this report, we discuss the newly developed technologies for PSD400.

### 1. はじめに

Pictrostat digital 400は、フラットベッドスキャナ (A3反射原稿, 4ツ透過原稿兼用) とフィルムスキャナ (120, 135, 240フィルム対応) が一体となったA3対応のフルカラーデジタルスキャナ/プリンタである。さらに、SCSIインターフェース、PCカードインターフェースを持ち、さまざまな入力ソースを取り扱うことが可能である。また、PSD400は、高画質な写真プリントを得るためにソフトウェアとデジタル画像処理ハードウェアを持ち、ホストコンピュータを使用せずに、さまざまなデジタル画像処理を施した高品質なプリントを手軽に作ることができる。加えて、PSD400では、高画質なプリントtoプリントを可能にした従来機種のアナログピクトロスマップをデジタル化したこと、より正確な色の再現が可能になった。

この報告では、これらを可能にしたPSD400に使用されている技術について光学、電気、画像処理の観点から要点を述べる。

### 2. PSD400の構成と特徴

PSD400のシステム構成をFig. 2に示す。

PSD400は、フラットベッドスキャナとフィルムスキャナ、画像処理ユニット、プリンタが一体となっている。

本誌投稿論文 (受理1998年10月28日)

\* 富士写真フィルム(株)宮台技術開発センター  
〒258-8538 神奈川県足柄上郡開成町宮台798

\* Miyanodai Technology Development Center  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Kaisei-machi, Ashigarakami-gun,  
Kanagawa 258-8538, Japan



Fig. 1 Pictrostat digital 400

各スキャナは、読み取り原稿特性に最適化された独立の光学系とCCD, A/D変換回路を持っている。読み取り画像がデジタルデータに変換された後は、それぞれのスキャナの特性ばらつきを補正し、後述の規格化信号に変換、画像処理ユニットでさまざまな処理を行った後プリントされる。

プリンタ部は、先行して発売された高画質フルカラーレーザープリンタPictrography 4000と同一のハードウェアである<sup>1), 2)</sup>。

従来、デジタルプリントを作ろうとすると、スキャナで読み取った画像データをコンピュータで処理し、

プリントするという手順を必要とした。このため、ソフトウェアの操作が必要で、一定のスキルを持っていないと望むプリントを得ることはできなかった。しかし、PSD400では、高画質な写真プリントを得るためにソフトウェアとスキャナ、画像処理ユニット、プリンタを一体化することでコピー機の感覚で一連の作業を可能にした。

また、スキャナとプリンタを専用ハードウェアでつなぐことで、データの転送、処理時間を大幅に短縮することができた。さらに、PSD400では、スキャナとプリンタの特性を専用のハードウェアで最適に補正することで、ベストな色再現を達成した。

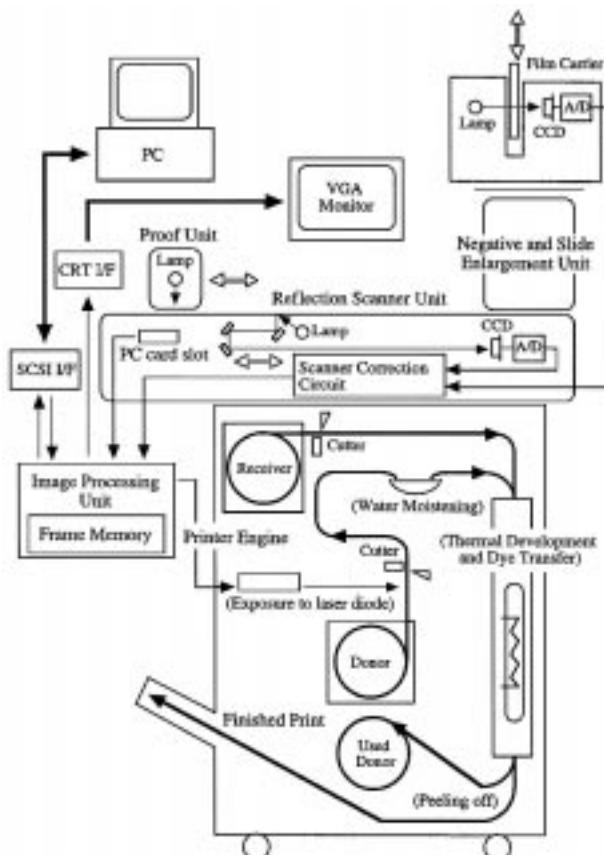


Fig. 2 System block diagram

### 3. PSD400の光学系の特徴

PSD400の光学系は、以下のような技術を用いることで、高画質のプリンタ部とバランスの取れた入力部となっている。

レンズは、倍率色収差、像歪などの光学特性と製造安定性を十分考慮し設計されている。また、各スキャナは、フレア、ゴーストを低減し、高濃度ネガ、ダイナミックレンジの広いポジの読み取りに対応した。さらに、フラットベッドスキャナでは、読み取る原稿の種類に応じてカラーバランスフィルタなどを切り替えて読み取り条件の最適化を行っている。一方、フィルムスキャナでは高濃度ネガを良好なS/Nで読みとるた

め、半透過性の絞りで照明光を高精度に調光している。また、高精度なフィルム保持機構と深度の深いレンズを使用することで、オートフォーカス機構を用いなくとも十分な解像度を確保している。

### 4. PSD400の画像処理回路の特徴

PSD400の画像処理回路の構成をFig. 3に示す。この回路の特徴は次の3点である。

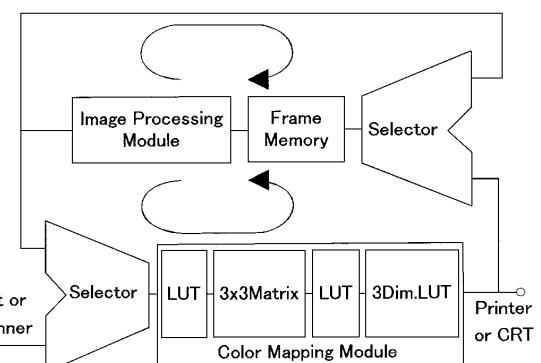


Fig. 3 Image processing unit

#### 4.1 ハードウェア資源の最適化・多重利用化

PSD400では、スキャナ・処理部・プリンタを一体化することにより、全体で1画面分のフレームメモリのみで構成することが可能となり、処理速度向上、コスト低減を達成している。また、PSD400では、コンピュータと接続することで、フラットベッドスキャナ、フィルムスキャナ、プリンタを単独で使用可能である。さらに、CRT表示機能を持ち、プリントイメージで画像処理結果を確認することもできる。このような多入力・多出力の装置の場合、特に色処理(カラーマッチング・階調処理)を各入出力間で高速に行う必要がある。この色処理ハードウェアについても、単一の回路を、各入出力動作で共通に使用するように構成している。

#### 4.2 覆い焼き・ハイパーシャープネス処理の搭載

当社デジタルミニラボ「フロンティア」で好評の覆い焼きハイパーシャープネス処理を、以下に述べる技術を用いることでより低価格のPSD400にも搭載可能にした<sup>3)</sup>。「フロンティア」では、1画像あたり1秒以下の超高速処理が必要であるが、PSD400では要求スループットが「フロンティア」に比べて小さいため、処理時間に余裕がある。そこで、ハードウェア資源を時系列で多重利用することによって回路の規模を大幅に小さく構成することができ、より低コストで「フロンティア」同等の処理を実現した。

#### 4.3 データ処理ビット数の最適化

ネガ・ポジフィルムなどの透過原稿では、原稿のダイナミックレンジが広いため8bitの読み取りでは不十分であり、PSD400でも12bitの読み取り分解能を持っている。しかし、画像処理すべてを12bit化することは

ハードウェア資源の増大を招き、コストアップにつながってしまう。そこで、事前読み取りを行い、この情報報をもとに最適な12bit 8bit変換を行って、以降の画像処理をすべて8bitで可能にしている。こうすることで、フレームメモリも8bit構成とすることことができた。

## 5. PSD400の画像処理技術<sup>4)</sup>

### 5.1 画像信号の流れ

本装置では、以下に述べる画像処理を効率よく行うため、Fig. 3に示すとおり、画像処理回路を機能ブロックごとにループ状に連結した構造としている。

入力部から出力部への画像信号の基本的な流れを示す。

- (1) 異なる色再現域を持つ各入力部からの画像データは、カラーマッピングモジュールにより好みの色再現に補正された後、規格化信号に変換されてフレームメモリに記録される。
- (2) イメージプロセッシングモジュールおよびカラーマッピングモジュールにより、階調補正、カラーバランス補正、シャープネス補正処理などの画質改善処理や特殊効果、合成などの付加価値的処理を逐次行ってフレームメモリ上に画像データを完成させる。
- (3) 完成した画像データは、カラーマッピングモジュールにより規格化信号から出力デバイス信号に変換されて出力部へ転送される。

### 5.2 プリント色再現

画像処理ユニットの規格化信号は、プリントの色再現域上にマッピングしてある。これにより、入力信号に応じたプリント上の色再現目標と規格化信号への変換テーブルは等価となる。それぞれの入力からの目標色再現は以下の方針で設計している。

- (1) 反射原稿入力色再現

反射原稿入力の色再現設計は原稿に忠実な色再現を目標としている。本装置は、コストの観点から市販の3ラインカラーCCDを使用しているため、色分離フィルターなどに特別な分光設計は行えない。よって、忠実な色再現を実現するため、数種類の代表的な入力反射原稿から目標再現との誤差が平均的に分散されるように変換テーブルを調整している。色再現結果をFig. 4に示す。

- (2) 透過ポジ原稿入力色再現

透過ポジ色再現ではプリンタ再現域への圧縮が必要である。リバーサルペーパーの色再現とは異なり、透過ポジ原稿の色合いを保つように変換テーブルを調整している。色再現結果をFig. 5示す。

- (3) 透過ネガ原稿入力色再現

透過ネガ色再現では、主階調や肌の再現をコンベンショナルなカラーペーパーに近づけるとともに、グリーンの色相をY方向に寄せて彩度をアップするように変換テーブルを調整している。肌の再現結果をFig. 6に示す。

するように変換テーブルを調整している。肌の再現結果をFig. 6に示す。

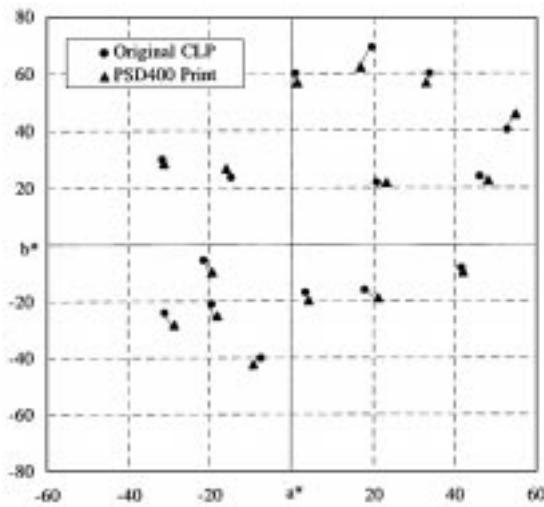


Fig. 4 Color reproduction of the reflection original conventional color paper

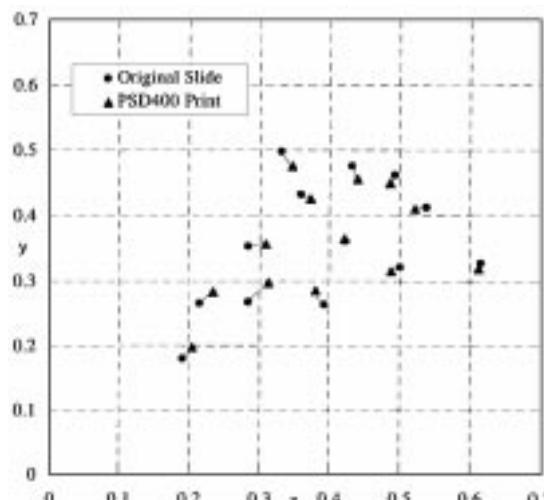


Fig. 5 Color reproduction of the transparent original slide

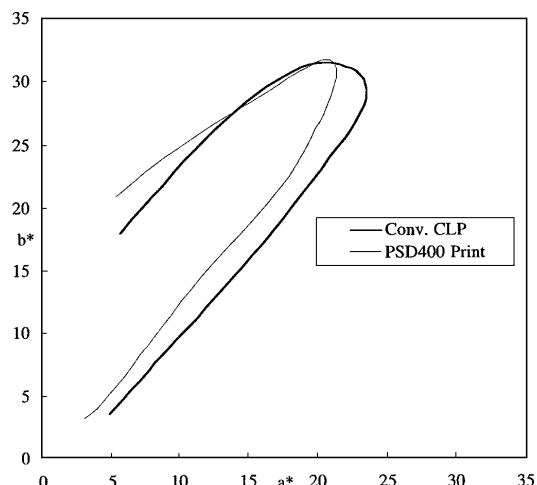


Fig. 6 Color reproduction of the flesh tint

### 5.3 多様な画像処理機能

本装置では、透過原稿入力のオートセットアップ機能や基本的な色彩調整機能に加えて、デジタル画像処理による多様な加工処理機能を備えている。

#### (1) 覆い焼き処理

この処理は、アナログ面露光での覆い焼きに似た効果により、ハイコンや逆光などのシーンで起こる飛びやつぶれの修正に有効である。飛びやつぶれの多くは、フィルム上に記録された画像レンジに対してプリント上で再現できるレンジが狭いことに起因している。単純な軟調化処理では画像がフラットになってシャープ感が無くなってしまうが、覆い焼き処理では画像データから超低周波成

分を切りだし、この成分だけ軟調化してプリントのレンジに圧縮する方法により、画像のシャープ感と飛びやつぶれの修正を両立している。サンプルをFig. 7に示す。

#### (2) ハイパーシャープネス処理

従来のUSM法では、エッジを強調するに伴いフィルムが持つ粒状成分や、システムで混入したノイズ成分までも強調される。ハイパーシャープネス処理では、粒状判別部からの粒状度信号に応じて視覚的に感度の高い中周波成分を抑制し、高周波画像成分を維持する粒状抑制機能を附加したシャープネス強調処理を行なっている。USM法との比較サンプルをFig. 8に示す。



Fig. 7 Dodging samples (Image source: negative film)

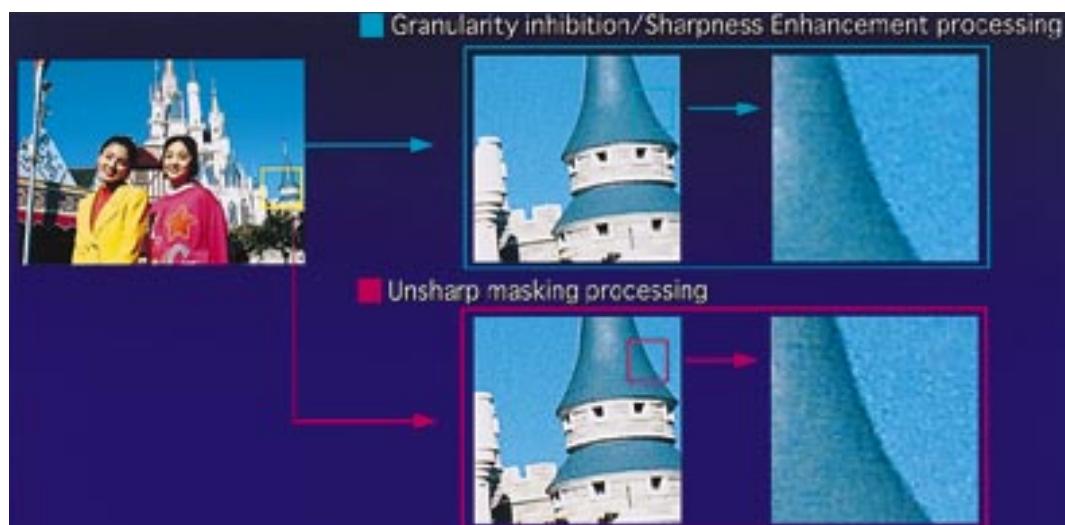


Fig. 8 Samples of film granularity inhibition/sharpness enhancement processing

### (3) ソフトフォーカス処理

画像データの明るさ成分を低周波成分の明るさ成分に置き換えることで、撮影時の多重露光によるソフトフォーカスに似た効果を得られる。

### (4) 画像合成機能

PCカードインターフェースからさまざまな書式情報を入力し、はめ込み合成画像やマルチサイズ画像を作成できる。Fig. 9 にソフトフォーカス処理、モノクロ、セピア処理した画像をはめ込み合成したサンプルを示す。

## 6. まとめ

PSD400では、高性能のスキャナとプリンタ、専用の画像処理ハードウェア、高画質な写真プリントを得るためにソフトウェアを一体にすることで、高品質なデジタルプリントを迅速に簡単な操作で作ることが可能になった。

今回開発したPSD400により、従来、画像処理アプリ

ケーションソフトの習熟が必要で、ハンドルが高かったデジタルプリントを身近なものにすることできた。

## 参考文献

- 1) 児玉憲一、画像三学会合同研究会、1 (1997)
- 2) 児玉憲一、ITE Tech. Rep. , 21(59) , 13 , VIR'97-67 (1997) .
- 3) R. Suzuki , " Technologies for Fuji's New Digital Printer "Frontier " , IS&T 7th International Symposium on Photofinishing & Minilab Technology , 2/7 (1996)
- 4) T. Hirashima , " A Full Color Digital Scanner/Printer for a Thermal Process Paper " , IS&T's 10th International Symposium on PHOTOFINISHING TECHNOLOGY , (1998.2.10)

(本報告中にある“ピクトロstatt”、“Pictrostat”は富士写真フィルム（株）の商標です。)

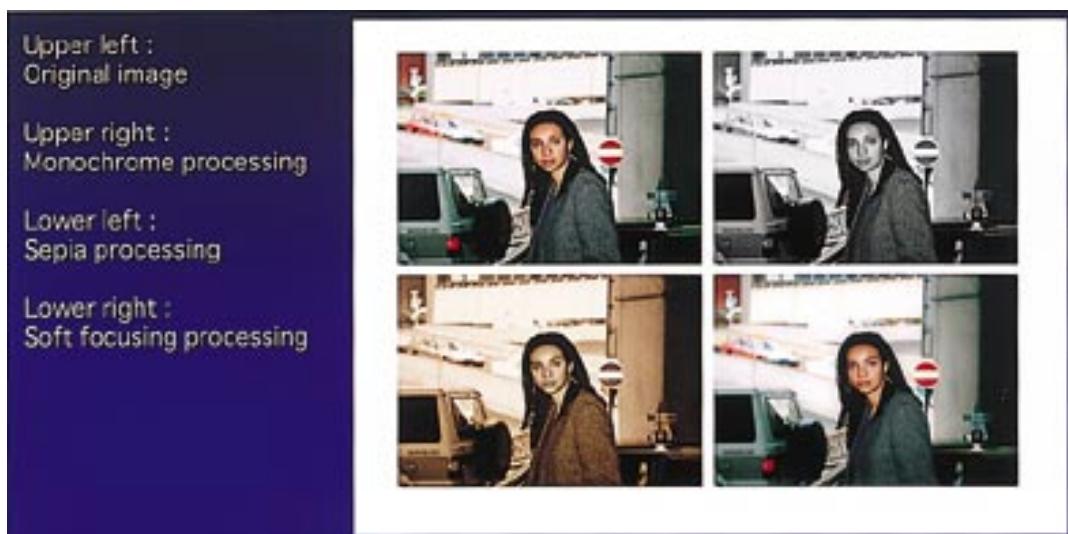


Fig. 9 Samples using image composition function and other types of processing

# ネットワークイメージング技術の開発と市場へのテスト導入

太田 義則\*，羽田 典久\*，椎森 佳子\*，卜部 仁\*

## Development of Network Imaging Technology and Its Trial Introduction to Photofinishing Market

Yoshinori OOTA\*, Norihisa HANEDA\*, Yoshiko SHIIMORI\* and Hitoshi URABE\*

### Abstract

In November of 1997, Fuji Photo Film started a trial network service named "Internet Print Shop" on <http://www.fujicolor-imagei.co.jp>. This service provides a photographic print from a digital image that was up-loaded from SOHO to the lab via Internet. It can be ordered from anywhere if there is a PC equipped with a Web Browser. The IPS system managing this service is based on Network Imaging Technology named "AliBaba-X" developed by Fuji Photo Film. "AliBaba-X" characterized by its flexibility and expandability provides a lot of functions including the editing on the Browser. In November of 1998, Fuji Photo Film launched into a new up-loading printing service on the FDI net service that is constructed on "AliBaba-X", too. The "AliBaba-X" architecture with a high flexibility can be applied to a lot of Network Imaging System. In this report, the outline of "AliBaba-X" architecture and the trial service result are described.

### 1. はじめに

近年、デジタルカメラ市場の急激な伸びとともにデジタル画像に対する関心が高まっている。インターネットの爆発的な普及により、これらのデジタル画像はネットワークで伝送されるのが当たり前のように行われている。一方で、インターネットコマースの市場も徐々にではあるが形成されつつあり、インターネットを利用した流通システムが少しずつ姿をあらわしはじめた。そのような中、来るべくデジタルネットワーク社会に備え、ネットワークイメージングの要素技術確立と市場探索およびサービスノウハウの蓄積を目的に、今回、インターネットを用いてデジタル画像をラボに伝送し、銀塩写真プリントサービスを提供するシステム『Internet Print Shop』を完成させた。本システムは、フジカラーアサミ埼玉（株）の協力のもと、1997年11月1日より市場へテスト導入を行い、現在も順調に稼働している。また、本システムで開発したネットワークイメージング技術を基に、98年11月サービス開始予定のFDIネットV2ポストカード作成システムを構築した。

本誌投稿論文（受理1998年10月2日）

\*富士写真フィルム（株）電子映像事業部開発部  
〒351-8585 埼玉県朝霞市泉水3-11-46  
\*Products Planning and Development Dept.  
Electronic Imaging Products Div.  
Fuji Photo Film Co., Ltd.  
Senzui, Asaka-shi, Saitama 351-8585, Japan

### 2. 開発の背景

インターネットの普及に伴い、インターネット上で当社独自の各種写真サービスを提供することを目標にフィルム-デジタルハイブリッドネットワークシステムを開発し、1997年11月よりFDIサービスの一環として「ネットサービス」の名前で新たなサービスの提供を開始した。Fig. 1にFDIネットサービス概念図を示す。

一方で、デジタルカメラ市場が急伸し、家庭においてデジタル画像が手軽に入手できる環境が整ってきた。

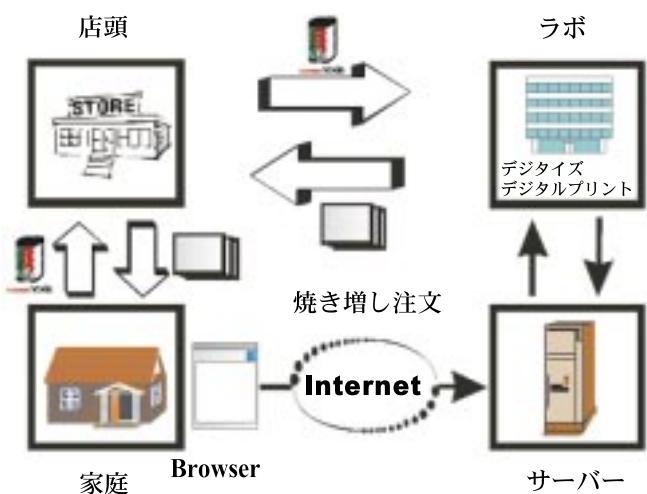


Fig. 1 Conventional Internet imaging service

多くはホームページ掲載用の画像として用いられてきたが、100万画素を越えるデジタルカメラが登場すると、写真画質プリントにも十分耐えられる品質のデジタル画像が家庭で行き場なく蓄積されることになる。そこで、われわれはこれらデジタル画像をインターネット経由でラボへ伝送し、デジタルラボシステム『フロントティア』で銀塩写真をプリントできるネットワークイメージングシステムの開発に着手した。サービス窓口としてインターネットを選択したのは、インターネットがデジタルカメラユーザーにとってなじみが深いということと、家庭にいながらにして注文が可能な「時空を越える」サービスが実現できることの2点が大きな理由である。

本システムは、ユーザーは特別なソフトを必要とせず、Web Browserがあれば、ホームページを眺めるように気軽に手元のデジタル画像を編集し、プリント注文できるサービスを目標とした(Fig. 2)。また、サービスは最もプリント需要が多いポストカード市場をターゲットにし、市場の将来性を検証することにした。また、サービスの付加価値を上げるために、テンプレート合成などの画像処理機能を設け、付加価値を高めることとした。

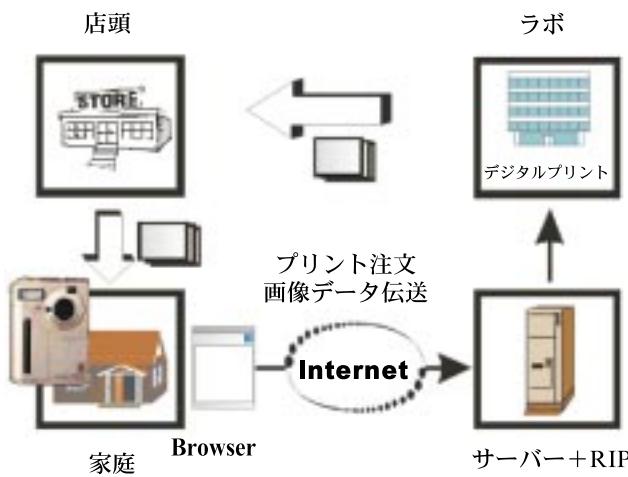


Fig. 2 Internet Print Shop

### 3. システム基本アーキテクチャ

#### 3.1 3階層システムアーキテクチャ

本システムはクライアントサーバー型のシステムである。従来、クライアントサーバー型は、クライアントソフトとサーバーソフトの2階層のシステムが主流であった(Fig. 3)。しかし、この構成はクライアント側に専用のソフトが必要であり、ソフトの問題修正やシステムバージョンアップのたびにソフトの再インストールを行わなければならず、クライアントの管理コストは非常に高くついた。また、サーバーはクライアントとの接続を保持するためのシステムリソースが必要と

され、クライアントの数の増大に応じてサーバーに要求されるリソースは肥大化していった。これらのようないくつかの問題を解決するために、1996年頃からWeb Browserをクライアントの代わりに用いるシステム構成が現れ始めた。これが3階層システムである(Fig. 4)。この構成は、最近の大規模クライアントサーバーシステムの主流になりつつある<sup>4)</sup>。3階層システムの最大の特徴は、従来の2階層システムの中間にWebサーバーを設け、HTTPと呼ばれる標準プロトコルのもとでデータのやりとりを行うことによって、クライアント・サーバー間の管理コストを大幅に低減させたところにある。3階層システムではバックエンドにあたるDBサーバーは基本的にクライアントの管理は行う必要がないため、従来必要であったクライアントの管理コストは劇的に減少した。

FDIネットシステムもこの3階層モデルアーキテクチャを採用している。

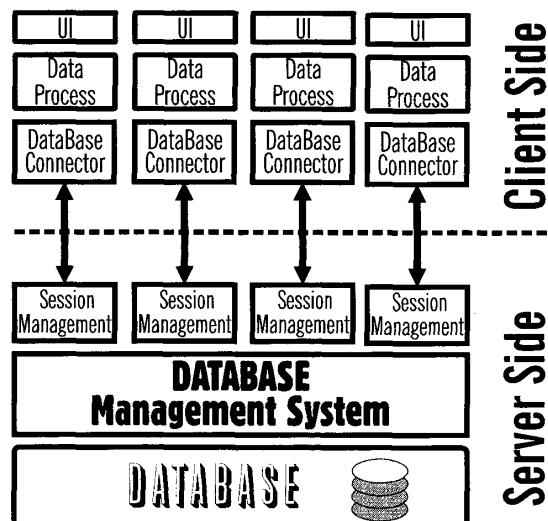


Fig. 3 Two-tier architecture

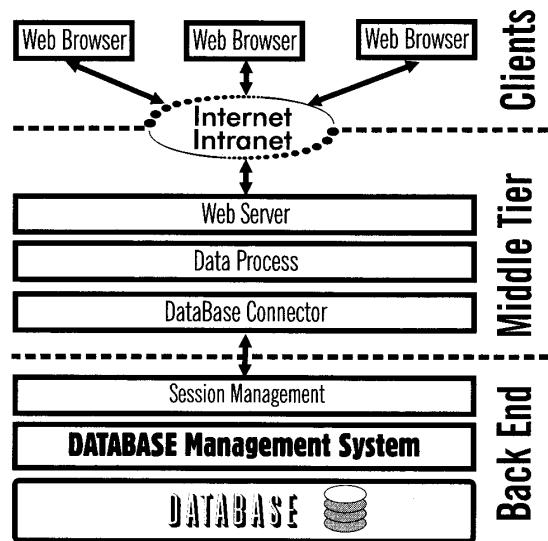


Fig. 4 Tree-tier architecture

### 3.2 ネットワークイメージングアーキテクチャ

今回のシステムの設計にあたって、Web Browserを使用するという前提から3階層システムの構築を検討した。しかし、3階層システムを今回のような画像処理機能を備えたアップロードシステムに適用するには次のような問題があった。処理はサーバー側で行うため、編集、加工などの画像処理を行うために膨大なサーバーリソースが必要となる。画像処理を一つ行うたびにサーバーへアクセスするため、ネットワークトラフィックに大きな影響を与える。家庭にある画像を操作するためには、処理前にサーバー側へ送信しなければならず操作性が悪い。クライアントへ処理のレスポンスが保証できない。これらの問題を解決するために、クライアント上に処理を分散させることを検討し、Java/ActiveXに代表される分散オブジェクトの仕組みの導入が必要となった。クライアント上の分散オブジェクトへ画像処理機能を分散させることにより、編集処理はクライアント上で完結でき、編集操作性、レスポンスの大幅な向上が実現できた。また、サーバー側との通信は最低限に抑えられ、サーバーリソースの

問題は、編集結果のラスター処理のバッチ化により低減させることに成功した。

分散オブジェクトは、クライアント側のブラウザへ自動的にダウンロードされるため、「特別なソフトを必要としないサービス」という目的にも合致していたが、利用できるクライアントが大きく限られることが大きな欠点であった。しかし、OS市場の9割がMicrosoft社のWindows系OSであること、標準でMicrosoft Internet Explorerが搭載されていることを考慮し、プラットフォームはMicrosoft Windows95/NT4.0、ターゲットブラウザはMicrosoft Internet Explorer3.0以上に限定し開発を進めることに決定した<sup>1), 2), 5)</sup>。最終的なシステムアーキテクチャは、従来の3階層システムに分散オブジェクトと、ラスター処理サーバーのための独自アーキテクチャを加えたFig. 5のような構成となった。Fig. 6に編集用分散オブジェクト(AXAC)の画面イメージを示す。

このネットワークイメージング技術の枠組みをわれわれは、「AliBaba-X」と名付けた。この技術の大きな柱は2つある。1つ目はサーバークライアント間通信の枠組み、2つ目は、編集結果のレイアウト記述のしくみである。

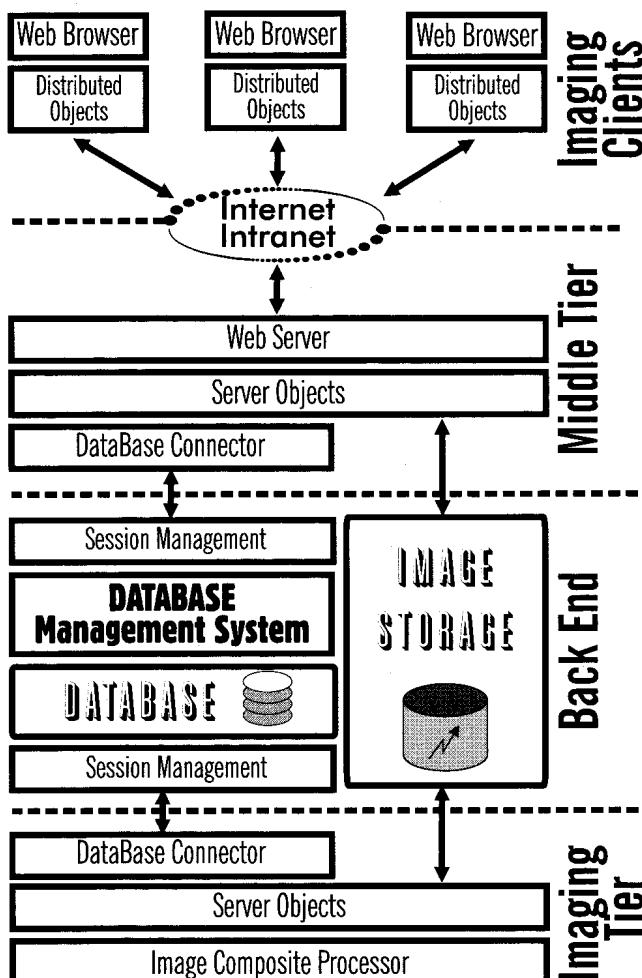


Fig. 5 Network imaging architecture



Fig. 6 Distributed editing object - AXAC

### 3.3 サーバークライアント間通信

分散オブジェクトは、サーバーコンテンツの要求、編集結果や画像のアップロードなど、サーバーと通信する場面がいくつもある<sup>3)</sup>。これらの処理をすべて統一的に扱うために、今回、Functional Imaging Information Protocol (FIIP) と呼ぶサーバークライアント間通信の枠組みを開発した(Fig. 7)。FIIPによって、ユーザーは編集時、自分が使用する画像のロケーションを意識することなく利用できる。また、画像送信の操作性も著しく向上し、ページを遷移させるだけで画像を送信できるしくみを確立することができた。また、詳細は述べないが、アップロードされた編集情報と注文内容と対応づけるしくみも内部に含んでおり、トランザクション管理の機能も実現した。

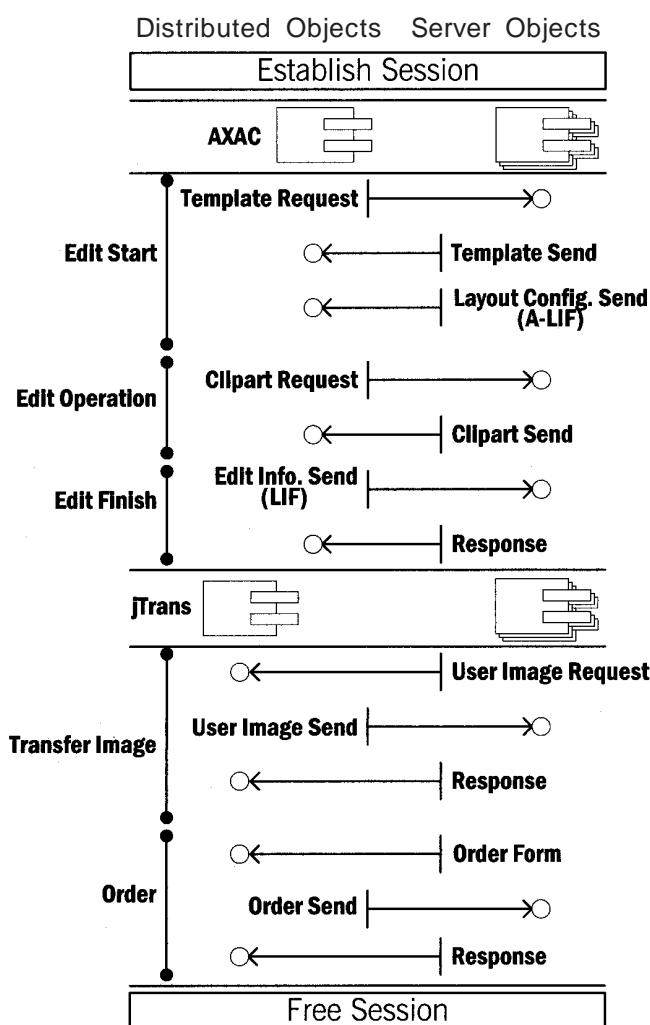


Fig. 7 Functional imaging information protocol

### 3.4 編集結果のレイアウト記述

編集画像は、マスク画像、ユーザー画像、テンプレート画像、クリップアート画像、文字からなる複数のオブジェクトから構成されている。これらの構成情報を

まとめ、記述するしくみとしてLayered Image Formation (LIF)を開発した(Fig. 8)。編集される前のLIFはテンプレート画像と対となっており、テンプレートの構成情報とレイアウトの原型が記述されている。レイアウトの原型をArchetype LIF:A-LIFと呼ぶ。差出人情報などの自動レイアウト機能も、A-LIF内部にもつ子レイアウトを呼び出すことによって実現している。ユーザーはテンプレートを選択すると、テンプレート画像とともにA-LIFをダウンロードし編集を行う。編集処理は、内部処理ではA-LIFをカスタマイズする処理と同等となる。カスタマイズ処理された結果であるLIFは、FIIPを用いてサーバー側へ転送され、サーバー側のImage Composit Processor : ICPによってラスター化される。このLIFもFIIP同様に画像の場所に依存しない記述となっている。

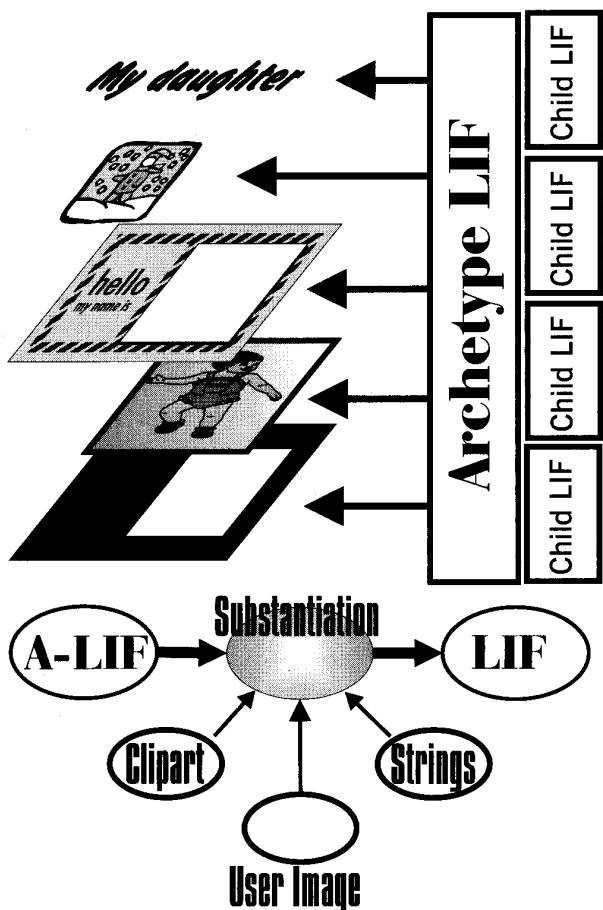


Fig. 8 Layered image formation

## 4. IPS (Internet Print Shop)

### 4.1 IPSシステム構成

IPSは、「AliBaba-X」アーキテクチャを応用したラボ用ネットワークイメージングシステムとして開発した。サーバーの構成はWebサーバー、DBサーバー、ICP (LIF-RIP)サーバーの3台構成となっている(Fig. 9)。ターゲットクライアントは、Internet Explorer3.0以上をWeb

Browserとして使用する。Windows95/NT4.0である。フロンティアへの出力には、ICPサーバーによってラスター化された画像をメディア経由で渡すことによって実現した。そのほか、注文管理機能、帳票出力機能、F-DI規格に適合させるための自動色補正機能、さらに、ユーザー画像だけをマニュアル色補正<sup>6),7)</sup>する機能も付加した(Fig.10)。従来、テンプレートに埋め込まれた画像だけを補正するのは困難だったが、本システムは、サーバー側でばらばらの画像オブジェクトをラスター化するためユーザー画像だけを色補正することが可能となった。

#### 4.2 IPSテストサービス結果

IPSは、フジカラーアサミ埼玉(株)の協力のもと、平成9年11月1日から首都圏限定のテストサービスを実施した。2か月間のポストカードサービス期間において、総アクセス数は7610、注文数は33件、総出力枚数は2605枚という成果を得た。アクセス件数は宣伝をまったくしなかったことを考慮に入れるとかなりのヒット数であり、サービスそのものに対する注目度は非常に高いと結論した。しかし、注文件数は33件とアクセス件数に比べ非常に少ない。これは、インターネット上での商取引そのものが、まだ日本で認知されていないということが大きいためと考え、テストサービスを継続することによってその傾向を把握することとした。現在もIPSは、サービス内容を拡充しつつ順調に運用を続けている。

#### 5. FDIネットV2ポストカード作成システム

IPSテストサービスの成果を踏まえ、1998年のポストカード市場に向け、FDIネットサービス上でポストカード作成サービスを実現するべくFDIネットシステムへの「Alibaba-X」技術の導入が決定した。われわれは、導入にあたり、IPSシステムを応用していく方針をとった。本システム構築の最大の課題は、従来からあるFDIネットシステムとIPSシステムの結合、そして、IPSシステムの完全無人運転の実現であった。

二つのシステムの結合において、システムの動作責任範囲を明確にするため、IPSシステムとFDIネットシステムは、ハードウェア、ソフトウェアの両面でまったく別のシステム系統とした(Fig.11)。顧客情報や店舗情報などの重要なデータはFDIネットシステム側で集中管理し、IPSシステムがFDIネットシステム側のDBへアクセスする際には専用IFでアクセスすることとし、FDIネットシステムの中核DBを保護するとともに両システム間の論理境界を明確にした。また、IPSシステムの完全無人運転は、注文受信と同時にリアルタイムで合成処理を行わせるため、ICPに注文受信監視機能を付加し、FDIネットシステムへ転送するしくみを実現した。そのほか、無人運転時のトラブルにも対処するため、システム監視機能を設け、異常発生時は管理者へ通知するしくみを導入している。

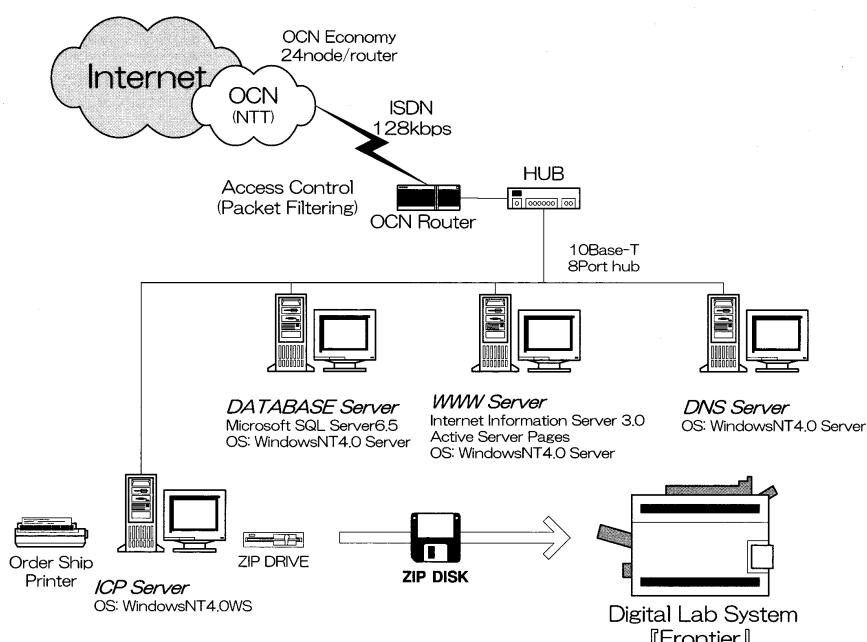


Fig. 9 Configuration of Internet Print Shop

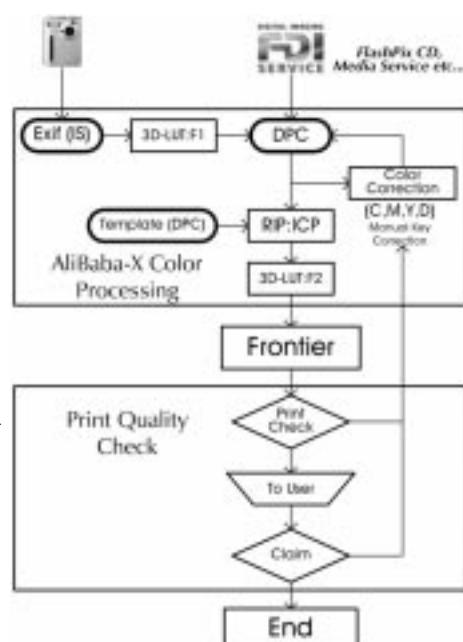


Fig. 10 IPS color process

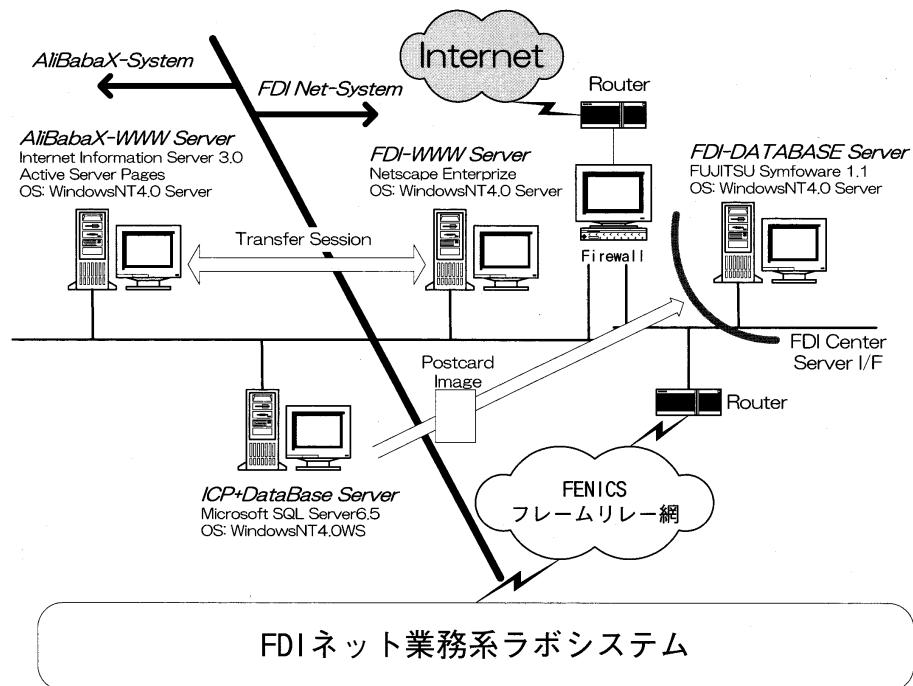


Fig.11 Configuration of FDI NET Ver 2 postcard system

## 6. おわりに

IPSは、フジカラーアサミ(株)において現在もテストサービスを実施しており、ネットワークイメージングの技術蓄積と、継続的な新規サービスの導入による市場の需要探索を行っている。現在は、デジタルカメラアップロードプリントを中心としたプリントサービスへ軸足を移し、デジタルカメラユーザーのニーズの発掘を行っている。徐々にではあるがプリント実績も上向き傾向となりはじめ、アップロードプリントの市場の可能性を感じさせる結果を出し始めている。

また、技術的には、今回、開発したネットワークイメージング技術「AliBaba-X」は、当初考えていたよりも非常に柔軟な構造となっており、ネットワーク画像データベースなど、さまざまなネットワークイメージングシステムへの発展の可能性があることが分かった。試作レベルではあるが、簡易型ネットワーク画像データベースシステムやデジタルカメラを用いた電子画像掲示板システム、ネットプリクラ実験システムなどを約1ヶ月という短納期で完成させることができた。これらは分散オブジェクトの概念を導入することにより、サーバーを含め、すべてのソフトウェアがオブジェクト単位となっていることによるところが大きい。

しかし、本技術はまだまだ開発段階で、完成したものとはいひ難い。汎用性、拡張性をもった実用的なネットワークイメージングアーキテクチャとするためには、さまざまな分野で市場テストを繰り返し、ニーズ探索と技術の有効性を確認しながら開発を推進するとともに、平行して技術の体系化を行う必要がある。ネットワークイメージングの開発はまだ始まったばかりである。

## 7. 謝辞

『Internet Print Shop』テストサービス実施にあたり、多大なご協力を頂いたフジカラーアサミ埼玉(株)の皆様に深く感謝いたします。特に、生産効率推進課瀬崎課長、デジタル総合企画室青木係長のお二人には本当にお世話になりました。また、本研究遂行にあたり、高橋部長、服部主査をはじめ、DIソフト開発部、感材部の皆様には、多大なご支援をいただきました。この場を借りて深く感謝の意を表わします。

## 参考文献

- 1) The Active Internet Microsoft Corp's Vision and Technology; Introducing ActiveX (TM) Technologies, Microsoft Corporation, 12 March 1996 White Paper
- 2) Microsoft ActiveX (TM) Development Kit, Microsoft Corporation, March 11, 1996
- 3) Internet Imaging Protocol Specification, version 0.9, Hewlett-Packard Company, Live Picture Inc., and Eastman Kodak, October 24, 1996
- 4) Microsoft Active Platform Developers Conference, Microsoft Corporation, February 27-28 97
- 5) Java Development Kit Ver 1.1.2, Sun Microsystems Inc., 28 Mar 97
- 6) DPC-basic規格 Ver1.0, 富士写真フィルム株式会社, July, 1997
- 7) IS規格書 Ver. 0.80, 富士写真フィルム株式会社, Aug., 1996

## 印刷発表リスト

「本リストは、1997年11月から1998年10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 第検-1013号)。\*印は当社以外の共同研究者」

題 目	著 者	報 告 誌
Progress and Future Prospects of Silver Halide Photography Compared with Digital Imaging.	Tani T	J Imaging Sci Technol, 42 (1), 1-14 (1998)
1997年の写真の進歩	青木孝夫 久下謙一* 他	日本写真学会誌, 61 (3), 125-157 (1998)
Comprehensive Model for Sulfur Sensitization.	Tani T	Final Program Proc IS & T 50th Annu Conf, 89-92 (1997)
Rate of Development and Size of Latent Image Centers in Chemically Sensitized Emulsions.	Ohzeki K	J Imaging Sci Technol, 40 (6), 591-598 (1996)
Silver Clusters of Photographic Interest (2) : A New Model for R and P Centers.	Tani T	J Imaging Sci Technol, 41 (6), 577-588 (1997)
Comprehensive Model for Sulfur Sensitization. (2) : Characterization of Sulfur Sensitization Centers and Fog Centers.	Tani T	J Imaging Sci Technol, 42 (2), 135-143 (1998)
銀塩感光材料とシステムの設計 高感度・高画質を支える感光性ハロゲン化銀結晶の進歩	高田俊二	日本写真学会誌, 61 (1), 3-7 (1998)
硫黄増感した臭化銀粒子が有する長波長域感度による硫黄増感中心の深さの測定	森村公保 御船博幸	日本写真学会誌, 61 (3), 175-180 (1998)
シアニン色素のハロゲン化銀粒子への吸着の指數面選択性	御船博幸	日本写真学会誌, 60 (5), 320-326 (1997)
Linear and Stack Oligostreptocyanines. Effects of Relative Orientation of Chromophores on Redox Potentials of Dye Aggregates.	Katoh T Inagaki Y Okazaki R*	Bull Chem Soc Jpn, 70 (9), 2279-2286 (1997)
Biscyanines Linked by a 1, 8-Naphthylene Skeleton : Models of Polymethine Dye Aggregates.	Katoh T Inagaki Y Ogawa K Okazaki R*	Bull Chem Soc Jpn, 70 (9), 2287-2296 (1997)
NEXAFS Spectroscopic Study of Organic Photographic Dyes and Their Adsorbed States on AgCl and AgBr.	Yamashita K Tani T Araki T* 他	J Phys Chem B, 101 (49), 10378-10385 (1997)
Synthesis and Properties of Bismerocyanines Linked by a 1, 8-Naphthylene Skeleton. Novel Solvatochromism Based on Change of Intramolecular Excitonic Coupling Mode.	Katoh T Inagaki Y Okazaki R*	J Am Chem Soc, 120 (15), 3623-3628 (1998)

題 目	著 者	報 告 誌
A self-sensitized photoreaction of rhodacyanine dye, MKT 077.	Kawakami M Suzuki M Kawai H Ogawa K Shishido T	Tetrahedron Lett, 39 (13), 1763-1766 (1998)
The Best Gelatin for the Photographic Industry.	Toda Y	Imaging Sci J, 45 (3 / 4), 95-98 (1997)
銀塩感光材料とシステムの設計 イソアスコルビン酸を現像主薬とする医療用小型現像処理システムの開発	井 上 力 夫 山 田 澄 人 戸 田 悟	日本写真学会誌, 61 (1), 23-27 (1998)
超硬調印刷製版用フィルムに於ける低pH造核技術	山 田 耕三郎	日本写真学会誌, 61 (3), 163-174 (1998)
フジクロームASTIA100の開発	首 藤 定 伸 倉 光 昌 之 桑 島 茂 坂 東 信 介	FujiFilm Res & Dev, No.43, 1-8 (1998)
低pH超硬調印刷感材“INTEGRA”システムのための新規造核剤の開発	山 田 耕三郎 江 副 利 秀 河 戸 孝 二	FujiFilm Res & Dev, No.43, 9-16 (1998)
品質管理・検査の省力化とデータ利用の方向 写真感光材料の品質保証体制と評価設備	高 橋 一 平	計装, 40 (8), 14-17 (1997)
Mechanism of the Interimage-Effect in Color Reversal System and Its Application to Improve Color Reproduction.	Shuto S Kuwashima S Bando S Takada S	Final Program Proc IS & T 50th Annu Conf, 210-212 (1997)
色の測定と表示	大 田 登	日本印刷学会誌, 34 (4), 287-292 (1997)
色の測定と表示 2	大 田 登	日本印刷学会誌, 34 (5), 347-353 (1997)
色の測定と表示 3	大 田 登	日本印刷学会誌, 34 (6), 408-413 (1997)
銀塩感光材料とシステムの設計 銀塩感材とデジタルスチルカメラの画質比較	野 口 高 史 井 駒 秀 人	日本写真学会誌, 61 (1), 8-17 (1998)
長期保存用包装材料・保存箱・保存庫	瀬 岡 良 雄 荒 井 宏 子*	画像保存セミナー, 1997, 5-11 (1997)
色材の耐久性と制御 カラー写真用色素の耐久性と制御	森 垣 政 和	色材協会誌, 70 (12), 797-807 (1997)
ピクトロカラーシステムの光堅牢性改良技術	田 口 慶 一 渡 辺 裕 幸 瀬 岡 良 雄	FujiFilm Res & Dev, No.43, 17-21 (1998)
美のなかの技術 「金属の塊」感を表現する ティアラズームのデザイン	堀 切 和 久	金属プレス, 30 (1), 42-46 (1998)

題 目	著 者	報 告 誌
Camera Test フジフィルムGX680IIIプロフェッショナル	中 谷 吉 隆	写真工業, 56 (4), 56-66 (1998)
APSインデックスプリンターの開発	田 原 修 二 成 田 俊 彦	FujiFilm Res & Dev, No.43, 55-62 (1998)
MRC (フィルム途中交換) 技術の開発	佐々木 弥	FujiFilm Res & Dev, No.43, 63-67 (1998)
An Overview of the Use of Magnetic Recording in the Advanced Photo System.	Uekusa T Stocks J E*	IEEE Trans Magn, 33 (5), Pt.1, 2647-2652 (1997)
Magnetic Information Exchange System Design Specific to Photofinishing System.	Uekusa T Kubota K	IEEE Trans Magn, 33 (5), Pt.1, 2665-2670 (1997)
JIS B 7186 1997 「マイクロフィルムリーダ及びマイクロフィルムリーダプリンタ」日本工業規格発行について	竹 田 長 男	月刊 IM, 37 (3), 21-28 (1998)
High Quality Halftone Thermal Imaging System by "Thin Film Thermal Transfer" Technology Used for FIRST PROOF.	Nakamura H Simomura A Goto Y Shirai S Sawano M	Japan Hardcopy 論文集, 1997, 255-258 (1997)
Improved Color Consistency in Halftone Image by "VR Screen" Technology Used for FIRST PROOF.	Sawano M Shirai S Nakamura H	Japan Hardcopy 論文集, 1997, 259-262 (1997)
富士フィルムCTPシステムについて	原 哲 夫	日本印刷学会誌, 34 (3), 189-192 (1997)
Si含有レジストを用いたi線2層レジストプロセスの可能性	吉 本 洋 小久保 忠 嘉	月刊 Semiconductor World, 16 (13), 42-45 (1997)
標準化と品質管理2 カラーマネージメント 標準印刷物の提案とその安定再現	井 上 裕 夫	Jpn Print, 81 (2), 11-16 (1998)
PS版用アルミニウム支持体	滝 沢 一 成	軽金属学会シンポジウム, 52, 11-18 (1997)
高精細専用ポジタイプPS版VKの開発	前 本 一 夫	FujiFilm Res & Dev, No.43, 22-26 (1998)
DIGITAL PLATE SYSTEM (商業印刷用CTP) の開発	近 藤 俊 一	FujiFilm Res & Dev, No.43, 27-32 (1998)
FIRST PROOFの基本技術 薄膜熱転写方式とVR SCREEN	沢 野 充 中 村 秀 之 白 井 秀 後 藤 靖 友 下 村 彰 宏	FujiFilm Res & Dev, No.43, 33-40 (1998)

題 目	著 者	報 告 誌
印刷物を基準としたカラーマネージメントシステム	宇佐美 良徳 大久保 彰人 依田 章	FujiFilm Res & Dev, No.43, 81-86 (1998)
高画質カラープリンタ：ピクトログラフィー4000	児玉 憲一	画像電子学会研究会講演予稿, 159, 13-18 (1997)
高画質カラープリンタ：ピクトログラフィー4000	児玉 憲一	映像情報メディア学会技術報告, 21 (59) (VIR97 65-70), 13-18 (1997)
カラープリンターの画質改良 TAプリント方式における高画質化技術	福田 浩司 勝間伸雄 岩崎弘幸	日本写真学会誌, 60 (6), 360-363 (1997)
スマートメディア対応ダイレクトTA方式カラープリンタ	中台 加津男 大西 能清	映像情報メディア学会技術報告, 21 (68) (CE97 9-20), 49-54 (1997)
98年各社の最新機種を解剖 デジカメ・プリンタ大集合 TA方式プリンタを解剖 富士フィルム・TX-7のテクニック	次田 誠	エレクトロニクス, 43 (1), 57-59 (1998)
MgO-LN周期ドメイン反転バルクSHG結晶を用いた青、緑色固体レーザー	岡崎 洋二 日向 浩彰 原田 明憲 神山 宏二	電気学会光・量子デバイス研究会資料, OQD-97 (53-69), 29-34 (1997)
進化する青・緑発光素子 XカットMgOドープLiNbO <sub>3</sub> 導波路SHGレーザ光源	羽鳥 正美	オプトロニクス, 184, 131-135 (1997)
MgO-LiNbO <sub>3</sub> ドメイン反転バルク結晶を用いた青・緑色固体レーザーとその応用	神山 宏二 岡崎 洋二 原田 明憲	レーザー研究, 26 (3), 234-238 (1998)
Second harmonic generation in a domain-inverted MgO-doped LiNbO <sub>3</sub> waveguide by using a polarization axis inclined substrate.	Sonoda S Tsuruma I Hatori M	Appl Phys Lett, 71 (21), 3048-3050 (1997)
Second harmonic generation in electric poled X-cut MgO-doped LiNbO <sub>3</sub> waveguides.	Sonoda S Tsuruma I Hatori M	Appl Phys Lett, 70 (23), 3078-3080 (1997)
Intracavity frequency doubling of a diode-pumped 946-nm Nd:YAG laser with bulk periodically poled MgO-Li NbO <sub>3</sub> .	Harada A Nihei Y Okazaki Y Hyuga H	Opt Lett, 22 (11), 805-807 (1997)
乳房CR画像を対象としたコンピュータ支援画像診断システム	武尾 英哉 志村 一男 小畠 秀文* 他	FujiFilm Res & Dev, No.43, 47-54 (1998)

題 目	著 者	報 告 誌
デジタル放射線画像検査システム-FCR イメージングプレートを用いる新しい工業用X線検査システム	福岡 孝義	画像ラボ, 8 (5), 16-18 (1997)
Photostimulated luminescence of Ce <sup>3+</sup> -doped alkali borate glasses.	Iwabuchi Y Qiu J* 他	Appl Phys Lett, 71 (1), 43-45 (1997)
Photostimulated luminescence in Eu <sup>2+</sup> -doped fluoro-aluminate glasses.	Iwabuchi Y Qiu J* 他	Appl Phys Lett, 71 (6), 759-761 (1997)
Characteristics of prompt scintillation from imaging plate.	Takahashi K Miyahara J Suzuki T* 他	Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A, 390 (1 / 2), 155-159 (1997)
Radiation effects of helium ions, neutrons, and gamma-rays on photo-stimulated luminescence.	Etoh M Kobayashi H* 他	Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B, 135 (1 / 4), 229-233 (1998)
Pulse-annealing study of photo-stimulated luminescence and trapped-hole states in BaFBr : Eu <sup>2+</sup> .	Iwabuchi Y Mori N Ohnishi A* 他	J Lumin, 72 / 74, 775-777 (1997)
Photoluminescence and photoluminescence excitation of AlGaAs / GaAs quantum wells with growth-interrupted heterointerfaces grown by molecular beam epitaxy.	Fukunaga T Nakashima H* 他	Superlattices Microstruct, 22 (4), 511-515 (1997)
中性子イメージングプレートBAS-NDの開発	高橋 健治 田崎 誠二 鍊石 恵子 江藤 雅弘	FujiFilm Res & Dev, No.43, 41-46 (1998)
オートラジオグラフィとラジオグラフィ イメージングプレートとその応用	宮原 謙二	Radioisotopes, 47 (2), 143-154 (1998)
左右乳房X線像を用いた偽陽性腫りゆう陰影の除去	武尾 英哉 石田 正光 橋元 滋*	Med Imaging Technol, 15 (4), 417-418 (1997)
CRによる放射線透過試験	福岡 孝義	非破壊検査, 47 (6), 428-429 (1998)
CRによる放射線透過試験 (2)	福岡 孝義	非破壊検査, 47 (7), 508-509 (1998)
アイリスフィルタとその特性解析	村上正行 小畠秀文*	計測自動制御学会論文集, 34 (4), 326-332 (1998)
ディジタル・イメージングの基礎 第1回 アナログとディジタル	高橋 豊	月刊IM, 36 (6), 26-30 (1997)

題 目	著 者	報 告 誌
デジタル・イメージングの基礎 第2回 デジタル入力技術	高 橋 豊	月刊 IM, 36 (7), 28-33 (1997)
デジタル・イメージングの基礎 第3回 画像圧縮技術	高 橋 豊	月刊 IM, 36 (8), 30-34 (1997)
デジタル・イメージングの基礎 第4回 デジタル・カラー・イメージング	高 橋 豊	月刊 IM, 36 (9), 27-31 (1997)
デジタル・イメージングの基礎 第5回 ファイル・フォーマットと記録メディア	高 橋 豊	月刊 IM, 36 (10), 24-30 (1997)
デジタル・イメージングの基礎 第6回 デジタル・イメージの表示と印刷	高 橋 豊	月刊 IM, 36 (11), 24-31 (1997)
デジタル・イメージングの基礎 第7回 通信・ネットワークの基礎 その1	高 橋 豊	月刊 IM, 36 (12), 18-24 (1997)
デジタル・イメージングの基礎 第8回 通信・ネットワークの基礎 その2	高 橋 豊	月刊 IM, 37 (1), 27-31 (1998)
デジタル・イメージングの基礎 第9回 通信・ネットワークの基礎 その3	高 橋 豊	月刊 IM, 37 (2), 21-24 (1998)
デジタルスチルカメラと画質 DSC用撮像素子の高画素化	岩 部 和 記	O plus E, 214, 114-117 (1997)
98年各社の最新機種を解剖 デジカメ・プリンタ大集合 汎用型デジカメを解剖 富士フィルム・DS-300 のテクニック	曾 我 孝 岩 部 和 記	エレクトロニクス, 43 (1), 40-42 (1998)
高画素デジタルスチルカメラ用CCDの特性について	小 西 正 弘 岩 部 和 記	映像情報メディア学会技術報告, 21 (74) (IPU97 68-73), 17-20 (1997)
Standard High Precision Pictures : SHIPP.	Sakamoto K Urabe H	映像情報メディア学会技術報告, 22 (3) (IPU98 1-5), 21-25 (1998)
Standard High Precision Pictures : SHIPP.	Sakamoto K Urabe H	画像電子学会研究会講演予稿, 161, 21-25 (1998)
140万画素CCDを搭載したデジタルカメラ“ DS-300 ” の開発	曾 我 孝 松 尾 淳 一 小 西 正 弘 岩 部 和 記	FujiFilm Res & Dev, No.43, 68-71 (1998)
F-DI規格 F-DIサービスにおける画像データ流通の仕組み	中 島 延 淑 山 田 光 一 大 塚 秀 一 加 藤 久 豊	FujiFilm Res & Dev, No.43, 72-80 (1998)

題 目	著 者	報 告 誌
F-DIサービスの概要とそのシステムについて	塩 田 和 生	写真技術セミナー, 14, 31-36 (1998)
次世代デジタルカメラと関連入出力技術解説 ディジタルカメラデータからのプリント画質設計	大 塚 秀 一	画像電子学会誌, 27 (2), 114-118 (1998)
高画素デジタルカメラ用信号処理システム	伊 藤 研 治 足 立 薫 斎 藤 理 玉 山 宏	電気学会光・量子デバイス研究会資料, OQD-98 (17-30), 13-17 (1998)
心筋梗塞診断用“富士ドライケムCKMB-Pスライド”的開発	田 中 秀 明 阿 部 義 彦	FujiFilm Res & Dev, No.43, 87-90 (1998)
富士ドライケムオート5によるCK-MB測定試薬の基礎的検討	田 中 秀 明 阿 部 義 彦 寺 島 薫 前 川 博 行* 他	医学と薬学, 39 (6), 1289-1294 (1998)
歯周炎由来細菌に対するミノサイクリンの感受性	金 子 明 寛 河 野 誠 之*	歯科薬物療法, 16 (2), 87-89 (1997)
Synthesis and Evaluation of Novel Rhodacyanine Dyes That Exhibit Antitumor Activity. Kawakami M	Koya K Ukai T Tatsuta N Ikegawa A Ogawa K Shishido T Chen L B*	J Med Chem, 40 (20), 3151-3160 (1997)
バイオイメージング技術の最近の進歩 小焦点X線拡大撮影システムを用いたラット骨粗しょう症モデルの定量的解析	江 藤 雅 弘 中 川 恵 一* 他	先端医療, 4 (6), 52-54 (1997)
遺伝子の診断と治療における医用電子工学 バイオイメージングアナライザ	岡 野 伸 一 小 倉 信 彦	BME, 12 (2), 53-61 (1998)
A Kinetic Investigation for Substrate Specificity of a Hydrolytic Abzyme.	Yamamoto M Itoh I Wada Y* 他	Chem Lett, 12, 1223-1224(1997)
A Mechanistic Study for 4AI Antibody-Catalyzed Hydrolysis : Detection of Acyl Intermediate.	Sudo Y Wada Y* 他	Chem Lett, 12, 1225-1226 (1997)

題 目	著 者	報 告 誌
Structure-Activity of Novel Rhodacyanine Dyes as Antitumor Agents.	Kawakami M Koya K Ukai T Tatsuta N Ikegawa A Ogawa K Shishido T Chen L B*	J Med Chem, 41 (1), 130-142 (1998)
Development of an enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for antitumor agent MKT 077.	Kawakami M Suzuki N Sudo Y Shishido T Maeda M*	Anal Chim Acta, 362 (2 / 3), 177-186 (1998)
セルロースアセテート (Separax) 膜と IgM- 型M蛋白の反応様式に関する研究	吉田 隆 藤田 清貴* 他	生物物理化学, 41 (4), 187-192 (1997)
表面分析技術 3. 走査型プローブ顕微鏡	吹野 清 隆	日本印刷学会誌, 34 (3), 181-188 (1997)
表面分析技術 5. 電子分光	吹野 清 隆	日本印刷学会誌, 34 (5), 339-346 (1997)
Isolation and Characterization of a Bacterium that Decomposes (Ethylenediaminetetraacetato) ferrate (III) Complex.	Miyazaki H Suzuki S Imada K*	環境科学会誌, 10 (3), 257-261 (1997)
Density functional study on the structures and vibrational spectra of the radical anion and cation of biphenyl.	Furuya K Torii H* 他	J Mol Struct, 424 (3), 225-235 (1998)
Highly scattering Intralipid-10% assisted lasing from microdroplets with Acridine Orange dye.	Tsujita K Tanosaki S* 他	Appl Opt, 37 (12), 2379-2384 (1998)
Structural Effect of Polymer and Inhibitor on Alkali Dissolution and Dissolution Inhibition Characteristics.	Aoai T Yamanaka T Yagihara M	J Photopolym Sci Technol, 10 (3), 387-395 (1997)
化学のフロンティア'98 はばたけ若き研究者たち 古細菌に学ぶ機能性リポソームの開発 飽和イソブレノイド鎖の応用	西川 尚之	化学と工業, 51 (2), 195-198 (1998)
Substructure Search with Tree-Structured Data.	Ozawa K Yasuda T Fujita S	J Chem Inf Comput Sci, 37 (4), 688-695 (1997)
社内化合物データベースシステムSPHINCS Lightの構築	小沢 啓一郎 竹内 雅志 保田 敏雅 藤田 真作*	FujiFilm Res & Dev, No.43, 91-98 (1998)

題 目	著 者	報 告 誌
身近な新素材 TN-TFT-LCDの広視野角化を可能にする光学フィルム 円盤状化合物から成る光学異方性材料	岡崎正樹	季刊新素材, 8 (5), 29-33 (1997)
液晶ディスプレイの光学技術 ディスコティック液晶を用いた位相差フィルム	品川幸雄	光学, 27 (2), 97-98 (1998)
ディスコティック液晶の傾斜配向を利用したTFT-LCDの視野角拡大フィルムの開発	品川幸雄	表面科学, 19 (5), 333-339 (1998)
'98年版フラットディスプレイのすべて ディスプレイ材料 視野角拡大フィルム	品川幸雄	電子技術, 40 (9), 74 (1998)
フラットパネルディスプレイ材料のすべて 材料編 視野角拡大フィルム	品川幸雄	工業材料, 46 (7), 66-67 (1998)
Tin-Based Amorphous Oxide : A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material.	Idota Y Kubota T Matsufuji A Maekawa Y Miyasaka T	Science, 276 (5317), 1395-1397 (1997)
次世代リチウム電池用負極材料 スズ複合酸化物負極	峯尾泰 松藤明博 宮坂力 井戸田義雄	電気化学および工業物理化学, 65 (9), 717-722 (1997)
プラスチック成形加工の最近の研究動向 紡糸・フィルム成形	吉田哲也 山田敏郎*	成形加工, 9 (7), 488-494 (1997)
Development of a new displacement- measuring ultrasonic sensor based on astigmatic focus error detection-measuring principle and its demonstration.	Koike M Mitsui K* 他	Precis Eng, 20 (2), 93-98 (1997)
ガス溶解燃料を用いたディーゼル噴霧の特性 第1報 窒素溶解燃料噴霧の特性	柴田一郎 千田二郎* 他	日本機械学会論文集 B, 63 (613), 3173-3178 (1997)
ガス溶解燃料を用いたディーゼル噴霧の特性 第2報 液化CO <sub>2</sub> 混合燃料噴霧の特性	柴田一郎 千田二郎* 他	日本機械学会論文集 B, 63 (613), 3179-3186 (1997)
生産現場における「いろ・形状・画像認識」の技術 開発動向 圧力画像解析システム	執行雅夫	オートメーション, 43 (2), 22-25 (1998)
ウェブハンドリング技術の現状と将来 写真用フィルム製造におけるウェブハンドリング技術	名和野隆	日本機械学会通常総会講演会講演論文集, 75 (6), 589-591 (1998)
ロンドン・ダンピング条約と写真処理廃液 製版工程・現場への影響と対応を含めて	加瀬元礼	月刊 カートン・ボックス, 15 (171), 25-27 (1996)

題 目	著 者	報 告 誌
環境管理国際標準化の動向 (その4) ISOにおける Type III : 環境ラベル規格化検討の状況	皆 川 美 郷	環境管理 (産業環境管理協会), 33 (9), 1003-1006 (1997)
ゼロエミッショ(2) 「写ルンです」のリユース・リサイクル・システム	深 野 彰	クリーンテクノロジー, 7 (8), 31-34 (1997)
リサイクルシステムの現状と技術 レンズ付きフィルムにおけるリサイクルの現状と設計	松 下 敏 広 太 田 博 之	計測と制御, 36 (10), 731-734 (1997)
環境・リサイクルと設計 レンズ付フィルムのリサイクル技術	小 倉 敏 之 内 田 祥 一	設計工学, 33 (3), 80-84 (1998)
照明器具および機器	小 池 恒 裕 赤 塚 美津雄* 他	照明学会誌, 81 (8B), 745-751 (1997)

## 編集後記

本誌は、原著論文と転載論文によって構成されている。原著論文は、Imaging and Informationの広い分野にわたる主要な製品の開発に関わるものであり、それらを本誌に毎号掲載して当社の製品と技術を紹介し、記録に残して行くことは意義深い。これらは単なる新製品の紹介に留めず、相当の紙面を割き、それらを支えた技術を世に問うことができる充実した内容の技術論文とした。

一方で、上記のような新製品や新技术を開発するために必要な基礎的および探索的な研究がなされており、その成果の一部は巻末のリストに示されるように、毎年各種の学術雑誌に掲載し、世に問うている。上記の原著論文、学術論文のリストと一部の論文の本誌への転載により当社の技術および学術面での貢献を紹介し記録に留め、毎年刊行される本誌を手にすることにより当社の研究の全容がよりよく展望できるように意図した。

本号には、一般銀塩分野で最近話題をさらった「インスタックス」、「フジカラーSuper400/Nexia H400」、および「FinePix700」に関する原著論文を掲載することができた。「新写真システム用PENベース」は、大河内賞を受賞した生産技術の紹介である。銀塩写真の将来性に関する転載論文と併せて、一般写真分野の現状と将来の議論に供したい。さらには、印刷分野、医療分野、情報分野等での興味ある論文を掲載することができた。本誌が多くの方々のご高覧に与り、ご参考に供することができれば幸いである。

(編集委員長 谷 忠昭)

### Editorial Board

Editor in Chief	Tadaaki Tani
Editors	Yoshikazu Amano Yoshio Inagaki Masafumi Inuiya Hiroshi Onishi Masahiro Onishi
	Shigetoshi Ono Katsuji Kitatani Shunji Takada Akira Nahara Yoshito Mukaida

### 編集委員

委員長	谷 忠昭
委 員	天野 芳和 稻垣 由夫 乾谷 正史 大西 弘志 大西 昌寛
	小野 茂敏 北谷 克司 高田 俊二 名原 明 向田 可人

### 富士フィルム研究報告

第44号

平成11年3月20日発行

非売品

編集人 高本邦夫  
発行人 古館信生

発行所 富士写真フィルム株式会社  
足柄研究所技術資料室  
〒250-0193  
神奈川県南足柄市中沼210  
TEL 0465-73-7170  
FAX 0465-73-7927

印刷所 (株)富士グラフィックサービス  
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。