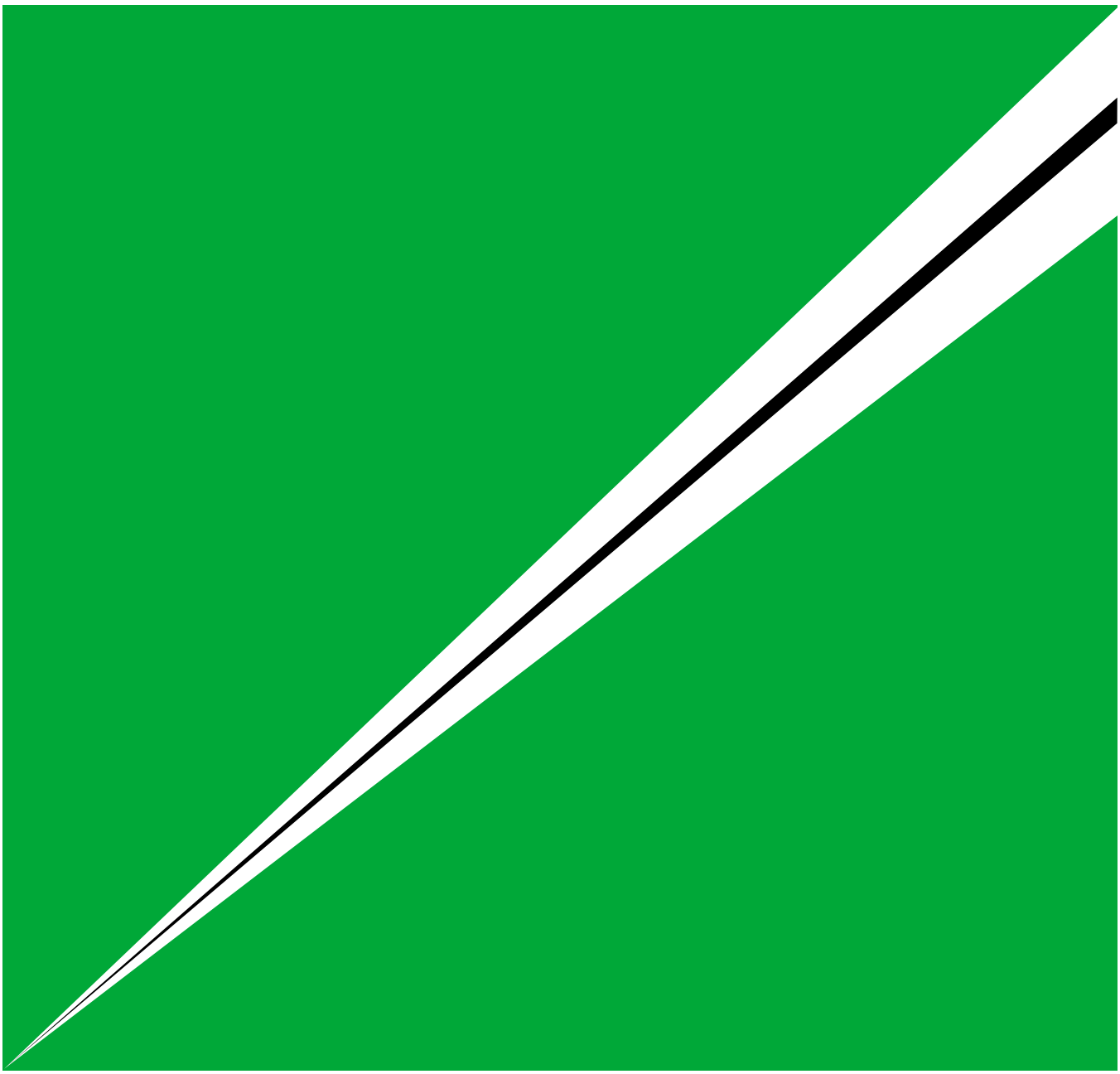
FUJIFILM
I&I – Imaging & Information

ISSN : 0915-1478
CODEN : FFRDEK 46, 1-159 (2001)

FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT

No.46 –2001

富士フイルム研究報告



刊 行 の 趣 旨

この冊子には富士写真フイルム株式会社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，2000 年11 月までにJOISのJICSTファイルに採録された印刷発表論文リストを記す。

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。

PURPOSE OF PUBLICATION

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 November, 2000.

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. 2001
Published by Ashigara Research Laboratories,
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193 Japan

富士フイルム研究報告

第 46 号

目　　次

原 著

超高画質カラーリバーサルフィルム「フジクローム　プロビア 100F, 400F」の開発
..... 池田秀夫，原口暢之，長岡克郎，首藤定伸，桑島　茂，金房邦彦，坂東信介 1
フジカラー「ズームマスター 800」の開発
..... 須賀陽一，相田俊一，石井善雄，久米裕二，井駒秀人，安藤一人 9
新しいピクトログラフィー用材料「Ever-Rich」の開発
..... 入田　潔，荒勝　浩，日吉弘測，横川拓哉，瀬戸信夫，神尾隆義，渡邊裕幸，大西　淳 15
フジカラーシンプルイットケミカルシステム（NC システム）の開発
..... 関　裕之，藤田佳弘，内山仁由，田中克彦 19
新構造イメージセンサー「スーパー CCD ハニカム」の原理と応用..... 田丸雅也，小田和也，乾谷正史 24
FDi サービスの色処理アーキテクチャー ..... 竹本文人，大久保彰人，依田　章 29
DDCP 用レーザー熱転写記録システム－ FINALPROOF の開発..... 下村彰宏，沢野　充，栗原延浩 37
新聞用フォトポリマー CTP プレート Brillia LP-NN の開発
..... 東　達治，岡本安男，近藤俊一，小泉滋夫，西川伸夫，藤牧一広，曽呂利忠弘 46
富士フイルム WV film ワイドビュー SA の開発 ..... 森　裕行，伊藤洋士，渡部　淳，品川幸雄 51
乾式多層フィルム型イオン選択電極を用いた血中イオン化カルシウム測定スライドの開発
..... 寺嶋正明 56
ポリマー溶液の液膜振動解析 ..... 片井幸祐，辻本忠宏，石川　豊 63

転 載

粉末Ｘ線回折法によるハロゲン化銀乳剤粒子のクリスタリットのサイズの測定と結晶欠陥の評価
..... 三宅清照，谷　忠昭，入戸野　修* 69
新型撮像素子を搭載したカメラで撮影した画像の鮮鋭さ ..... 内藤　明*，田丸雅也，田先　啓，乾谷正史 77
デジタルスチルカメラに適したプログレッシブスキャン CCD イメージセンサー
..... 山田哲生*，池田勝己*，金　勇寛*，若生秀樹*，苫　哲夫，坂本智洋*，
小川和明*，岡本英一*，益金和行*，小田和也，乾谷正史 82
アンドロスタン構造を有する 193nm レジスト用新規脂環式アクリレートポリマーの設計と合成
..... 青合利明，佐藤健一郎，児玉邦彦，河邉保雅，中尾　元，八木原盛夫 93
イメージングプレートの両側から発光を検出することによる CR マンモグラフィの画質の改良
..... 荒川　哲，安田裕昭，幸田勝博，鈴木俊昭 103
高出力半導体レーザーの高性能化技術 ..... 早川利郎 114
近接場光学顕微鏡における画像形成 ..... 納谷昌之 120
スパッタ型 FD の可能性 －トライボロジーと電磁変換特性－.... 長尾　信，臼杵一幸，西川正一，柏木　朗 124
小型ドライケミストリー機器 ..... 寺島　薫，巽　典之* 130
食道扁平上皮癌におけるマトリックスメタロプロテアーゼ 7，9 および膜型マトリックス
メタロプロテアーゼ 1 の産生増強 ..... 大橋健一*，根本哲生*，中村恭一*，根守良一 138

印刷発表リスト..... 147

* 印は富士写真フイルム株式会社以外の研究者または共同研究者

FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT

No. 46

CONTENTS

Originals

Development of Super High Image Quality Color Reversal Films "FUJICHROME PROVIA 100F and 400F" ..... Hideo IKEDA, Nobuyuki HARAGUCHI, Katsuro NAGAOKA, Sadanobu SHUTO, Shigeru KUWASHIMA, Kunihiko KANAFUSA, and Shinsuke BANDO 1

Development of Fujicolor "Zoom Master 800" ..... Yoichi SUGA, Shunichi AIDA, Yoshio ISHII, Yuji KUME, Hideto IKOMA, and Kazuto ANDO 9

Development of a New Set of Pictro Materials "Ever-Rich" ..... Kiyoshi IRITA, Hiroshi ARAKATSU, Hironori HIYOSHI, Takuya YOKOKAWA, Nobuo SETO, Takayoshi KAMIO, Hiroyuki WATANABE, and Jun ONISHI 15

New Simplified Chemical System in Fuji Frontier Minilabs ..... Hiroyuki SEKI, Yoshihiro FUJITA, Kimiyoshi UCHIYAMA, and Katsuhiko TANAKA 19

Principles and Applications of a New Structure Image Sensor "Super CCD" ..... Masaya TAMARU, Kazuya ODA, and Masafumi INUIYA 24

Color Image Processing Architecuture on FDi Service ..... Fumito TAKEMOTO, Akito OHKUBO, and Akira YODA 29

Development of FINALPROOF, A New Laser Thermal Transfer Recording System for DDCP ..... Akihiro SHIMOMURA, Mitsuru SAWANO, and Nobuhiro KURIHARA 37

Development of "Brillia LP-NN", A New Photopolymer CTP Plate for Newspaper Printing ..... Tatsuji HIGASHI, Yasuo OKAMOTO, Shunichi KONDO, Shigeo KOIZUMI, Nobuo NISHIKAWA, Kazuhiro FUJIMAKI, and Tadahiro SORORI 46

Development of WideView SA, a Film Product Widening the Viewing Angle of LCDs ..... Hiroyuki MORI, Yoji ITOH, Jun WATANABE, and Yukio SHINAGAWA 51

Development of FUJI DRI-CHEM iCa Slide Comprising Dry Multi-layered Thin-film Ion-selective Electrodes for the Determination of Ionized Calcium Concentration in Whole Blood ..... Masaaki TERASHIMA 56

Experimental Study on the Behavior of Short Curtain .....Yukihiro KATAI, Tadahiro TSUJIMOTO, and Yutaka ISHIKAWA 63

Reprints

Measurement of Crystallite Size of Silver Halide Emulsion Grains by Powder X-ray Diffraction Method and Evaluation of Crystal Defects ..... Kiyoteru MIYAKE, Tadaaki TANI, and Osamu NITTONO* 69

Sharpness of the Image Captured with a Camera Containing the New Type Image Sensor ..... Akira NAITO*, Masaya TAMARU, Satoshi TASAKI, and Masafumi INUIYA 77

A Progressive Scan CCD Image Sensor for DSC Applications ..... Tetsuo YAMADA*, Katsumi IKEDA*, Yong-Gwan KIM*, Hideki WAKOH*, Tetsuo TOMA, Tomohiro SAKAMOTO*, Kazuaki OGAWA*, Eiichi OKAMOTO*, Kazuyuki MASUKANE,* Kazuya ODA, and Masafumi INUIYA 82

Design and Synthesis of New Alicyclic Acrylate Polymer with Androstane Moiety for 193nm Resist ..... Toshiaki AOAI, Kenichiro SATO, Kunihiko KODAMA, Yasumasa KAWABE, Hajime NAKAO, and Morio YAGIHARA 93

Improvement of Image Quality in CR Mammography by Detection of Emissions from Dual Sides of an Imaging Plate ..... Satoshi ARAKAWA, Hiroaki YASUDA, Katsuhiro KOHDA, and Toshiaki SUZUKI 103

Technology Progress in Broad-Area High-Power Laser Diodes ..... Toshiro HAYAKAWA 114

Image Formation in Near-field Optical Microscopy ..... Masayuki NAYA 120

The Possibility of Sputter's Type FD ..... Makoto NAGAO, Kazuyuki USUKI, Masakazu NISHIKAWA, and Akira KASHIWAGI 124

Compact Dry Chemistry Instruments ..... Kaoru TERASHIMA and Noriyuki TATSUMI* 130

Increased Expression of Matrix Metalloproteinase 7 and 9 and Membrane Type 1-Matrix Metalloproteinase in Esophageal Squamous Cell Carcinomas .....Kenichi OHASHI*, Tetsuo NEMOTO*, Kyoichi NAKAMURA*, and Ryoichi NEMORI 138

Published Papers List 147

* Co-researcher outside Fuji Photo Film Co., Ltd.

UDC 771.531.31.067.087

超高画質カラーリバーサルフィルム「フジクローム プロビア100F, 400F」の開発

池田　秀夫*，原口　暢之*，長岡　克郎*，首藤　定伸*，
桑島　茂*，金房　邦彦*，坂東　信介*

Development of Super High Image Quality Color Reversal Films "FUJICHROME PROVIA 100F and 400F"

Hideo IKEDA*, Nobuyuki HARAGUCHI*, Katsuro NAGAOKA*, Sadanobu SHUTO*,
Shigeru KUWASHIMA*, Kunihiko KANAFUSA*, and Shinsuke BANDO*

Abstract

As Color reversal film images are often enlarged by high magnification, it is very important to improve their image quality. In the summer of 2000, Fuji Photo Film released two new color reversal films having ISO speed of 100 and 400 with much finer granularity than those of their predecessors. In this paper, we will describe the features and new technologies implemented in the two new films, FUJICHROME PROVIA 100F and 400F.

1. はじめに

カラーリバーサルフィルムは，プロやハイアマチュアのユーザーに使用される頻度が高く，その画像は拡大のための原稿として使用されることが多い。印刷業界では，カラーリバーサルフィルムの画像をスキャナーでデジタル画像として読み取り，その画像情報を利用して大伸ばしの印刷物を作成することが日常的に行われている。このように，カラーリバーサルフィルムの画像を高拡大倍率で利用する場合，粒状性が優れているほど高画質の画像を得ることができるため，粒状性のさらなる改良が望まれていた。

上記市場ニーズに応え，富士写真フイルム（株）は，従来のカラーリバーサルフィルムから粒状性を大幅に改良した「フジクローム　プロビア100F（RDPⅢ）」と「フジクローム　プロビア400F（RHPⅢ）」を2000年の夏に市場導入した。

本報告では，プロビア100Fとプロビア400Fの特長とそれらを実現した主要技術について紹介する。

Photo 1　FUJICHROME PROVIA 100F.

Photo 2　FUJICHROME PROVIA 400F.

本誌投稿論文（受理2000年12月12日）
*富士写真フイルム（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

2. プロビア100F，400Fの特長

新製品プロビア100Fおよびプロビア400Fの主な特長をTable 1にまとめた。

Table 1　Features of FUJICHROME PROVIA 100F and 400F.

特長	プロビア100F	プロビア400F
1. 超微粒子	世界最高の粒状性（RMS粒状度8）	ISO400で世界最高の粒状性（RMS粒状度13）
2. 抜群の増減感処理適性	－1/2～＋2絞りの増減感処理で階調・カラーバランス変化小	－1/2～＋3絞りの増減感処理で階調・カラーバランス変化小
3. 優れた色再現性と調子再現性	• 忠実かつ高彩度の色再現性 • 滑らかでつながりの良い肌色再現性	• ISO100ｸﾗｽの高彩度な色再現性 • ISO100ｸﾗｽの豊かな調子再現性

第一の特長は，世界最高の粒状性にある。プロビア100Fは，あらゆるカラーリバーサルフィルムの中で世界最高の粒状性を実現した。プロビア400FもISO 400の高感度カラーリバーサルフィルムの中で世界最高の粒状性を実現した。

第二の特長は，100F, 400Fとも抜群の増減感処理性を有していることである。100Fでは，-1/2絞りの減感処理から+2絞り増感（感度400相当）の範囲において，増減感処理にともなう階調変化とカラーバランス変化が画期的に改良されている。高感度フィルムの400Fでは，スポーツ写真や夜景撮影などで超高感度領域まで増感処理される頻度が高いことを想定し，さらに+3絞り増感（感度3200相当）までの増感処理適性が付与されている。

第三の特長は，色再現性と調子再現性の向上である。プロビア100Fは，従来のプロビア100[1]の特長であった汎用フィルムに必須な忠実かつ高彩度の色再現性を踏襲しつつ，ハイライトの調子再現性を向上させてより一層滑らかな肌色再現を実現した。プロビア400Fは，高感度フィルムは低彩度で硬調というこれまでのイメージを完全に払拭し，ISO 100クラスのフィルムに匹敵する高彩度の色再現性と豊かな調子再現性を実現した。

3. 粒状性

3.1 粒状性の向上

よく知られているように，カラーフィルムの粒状が細かいと画像の見た目のスムーズさが増し，高画質の写真が提供できる。印刷や拡大プリントの原稿として使用されることが多いカラーリバーサルフィルムの場合には，特に高画質化が重要である。

カラーリバーサルフィルムを単純に高拡大倍率（たとえば，135サイズからポスターサイズ程度の拡大）で印刷すると，粒状のざらつきとシャープネスの低下が生じる。粒状のざらつきは，フィルムのミクロ濃度のばらつきが拡大によって見えてきたものである。一方，シャープネスの低下は，カメラレンズやフィルムの乳剤層を通過する際の光の散乱により，特に，高周波数領域のコントラストが低下するためである。拡大によって劣化したシャープネスは，アンシャープマスクなどのデジタル処理によって強調することが可能であるが，このとき，シグナル（画像のコントラスト）のみならず，同時にノイズ（粒状）も強調してしまう。したがって，シャープネス強調後の画像のトータル品質を損なわないためには，フィルムの粒状性をより改良する必要がある。

Fig. 1の左側に，従来のプロビア100（RDPⅡ）の135サイズ画像を示し，Fig. 1の右側にはこの画像を5μmのアパーチャーサイズのスキャナーで読み込み，20倍に拡大した画像の一部を示す。この画像から，高倍率拡大によって粒状はざらつき，画像のシャープネスも劣化することがわかる。

Fig. 1　Influence of magnification on image quality.

拡大により劣化したシャープネスは，アンシャープマスクなどのデジタル処理によって強調することが可能である。Fig. 2に，シャープネス強調処理前後の画像を示す。これらの画像を比較すると，シャープネス強調処理によってシャープネスの劣化は回復できるが，このとき，同時に粒状性の悪化が生じることがわかる。

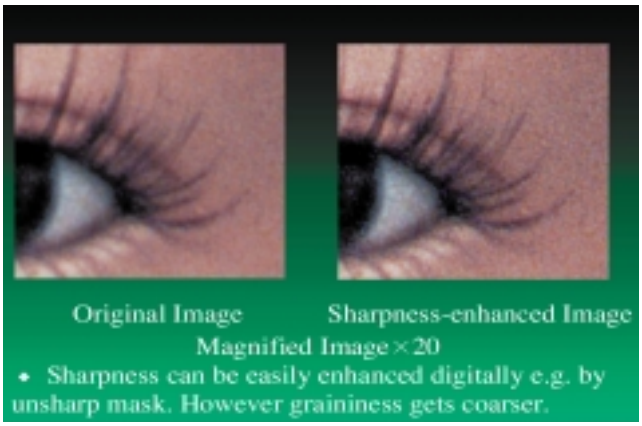


Fig. 2　Influence of sharpness enhancement on image quality.

一方，フィルムの粒状性を改良すると高い倍率の拡大に必要なシャープネス強調が可能となり，オリジナル画像をより細かく再現できるようになる。すなわち，画像のトータル品質を向上させることが可能となる。

Fig. 3 に，RDPⅡの拡大画像と，粒状性を改良したRDPⅢの拡大画像をシャープネス強調処理した画像を示す。右側のRDPⅢの画像は，左のRDPⅡの拡大画像と粒状性がほぼ同等でシャープネスに優れており，トータルの画質が向上していることがわかる。

Fig. 3 Influence of sharpness enhancement on image quality for the fine grain film.

Fig. 4 に，富士写真フイルム（株）が製品化したカラーリバーサルフィルムについて，RMS粒状度*の変遷を示した。このように，当社は着実に高画質化を実現してきており，今回開発したRDPⅢとRHPⅢでより一層の粒状の微細化が達成されている。

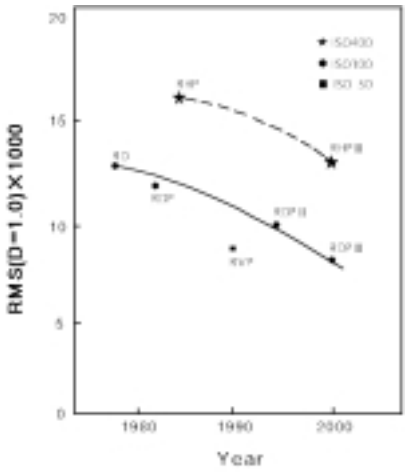


Fig .4 RMS granularity improvement in Fuji's color reversal films.

Fig. 5 に，プロビア100F（RDPⅢ），400F（RHPⅢ）のRMS値を，従来製品のプロビア100（RDPⅡ），プロビア400（RHP）とそれぞれ比較した図を示す。また，MTF特性を同様に比較した図をFig. 6 に示す。新フィルムのRDPⅢとRHPⅢは，従来のRDPⅡおよびRHPに比べて明らかに優れた粒状性を示している。また，粒状性のみならずシャープネスも大幅に改良されていることがわかる。

＊ RMS粒状度：最低濃度プラス1.0のミクロ濃度のばらつきの標準偏差（RMS値）を1,000倍した値

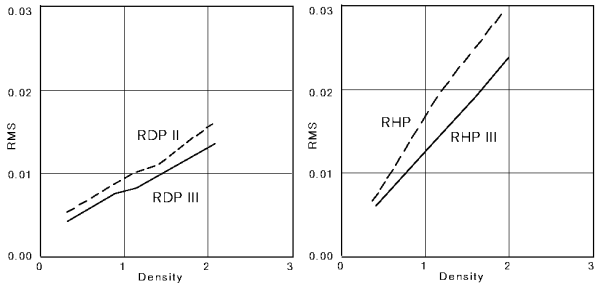


Fig. 5 RMS granularities of RDPⅢ (vs. RDPⅡ) and RHPⅢ (vs. RHP).

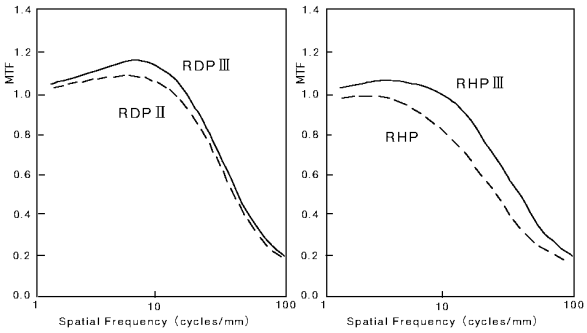


Fig. 6 MTF curves of RDPⅢ (vs. RDPⅡ) and RHPⅢ (vs. RHP).

3.2 粒状性改良技術

3.2.1 Super Fine Sigma Crystal 技術

プロビア100Fおよび400Fに導入されたSuper Fine Sigma Crystal（SFSC）技術により，従来のフィルムよりも小さいサイズの粒子でありながら同じ感度を保つことができるようになった。

Fig. 7 に，SFSC技術の概念図を示す。SFSC技術は，第一にハロゲン化銀粒子の形をより平板化して受光面積を増やし，光吸収量をアップさせた。第二に，電子トラップに加え，正孔トラップをハロゲン化銀粒子に導入することにより，電子と正孔の再結合による潜像破壊のメカニズムを防止し，潜像形成効率を向上させた。この第二の技術は，低照度相反則不軌特性の向上による長時間露光適性の改良を同時にもたらしている。

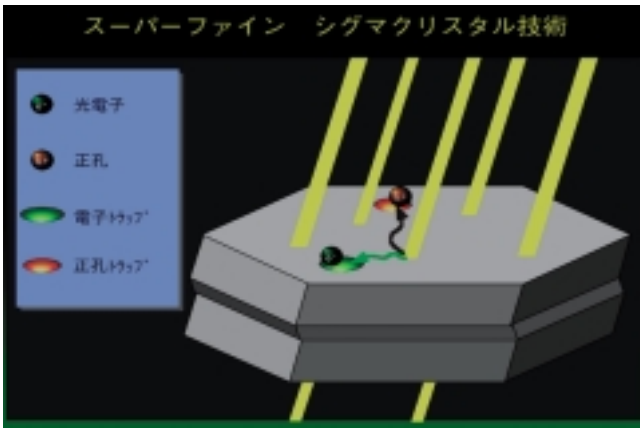


Fig. 7 Schematic illustration of Super Fine Sigma Crystal (SFSC) technology.

微粒子化の一例として，Photo 3にRDPⅡとRDPⅢの各々について，人間の目に最も敏感なマゼンタ色素画像を形成する緑感性乳剤層の断面写真を示した。この写真から，RDPⅢのハロゲン化銀乳剤粒子は，より平板状でサイズが小さくなり，粒子の個数が増加していることがわかる。RDPⅢの緑感性乳剤の体積はRDPⅡ粒子の約1／2になり，粒子個数は約2倍になっている。

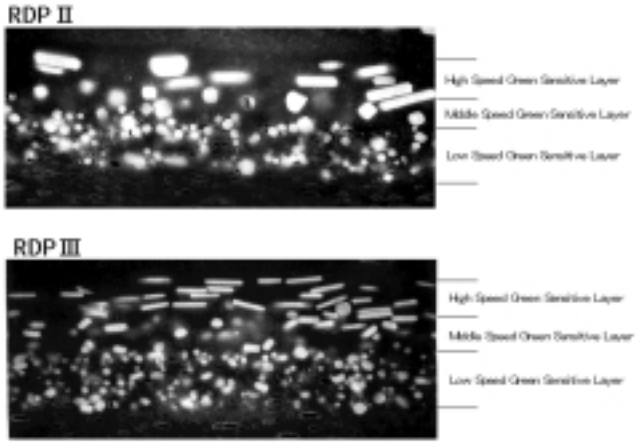


Photo 3　Cross sections of the green sensitive layers in RDPⅡ and RDPⅢ.

Photo 4に，RDPⅡおよびRDPⅢの緑感性高感度乳剤層粒子の電子顕微鏡写真を示した。RDPⅢの乳剤粒子は均一性が増し，微粒子化されていることがわかる。

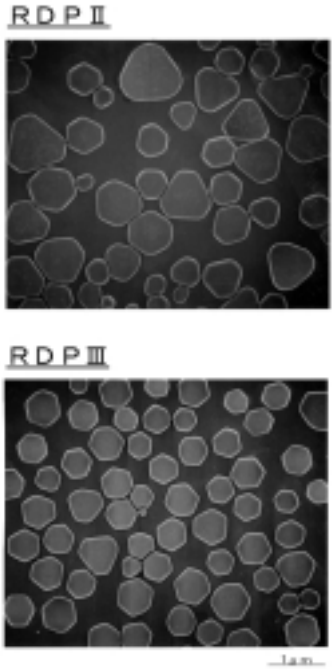


Photo 4　Emulsion grains used in the high speed green sensitive layers of RDPⅡand RDPⅢ.

3.2.2 Micro Grain Solubility Control技術

前述のSFSC技術により，乳剤粒子の微粒子化が可能となるが，リバーサルフィルムの粒状性改良に結びつけるためには，溶解度の高い微粒子の現像処理中の溶解性をコントロールする必要があった。

Fig. 8は，粒子サイズの異なるハロゲン化銀乳剤をそれぞれ塗布した試料を作製し，これらの試料をカラーリバーサル処理した際の透過濃度0.5におけるRMS値を求め，この値を粒子体積の平方根に対してプロットしたものである。

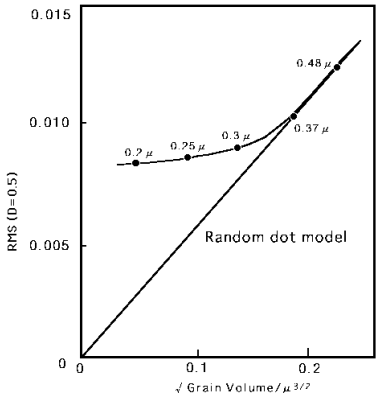


Fig. 8　Relationship between square root of grain volume and RMS granularity value (D=0.5).

粒状（RMS値）がランダムドットモデルに従うとすれば，粒状は次式で示される[2)]。

$$A^{1/2}\sigma_D = D/n^{-1/2} = DV^{1/2}$$

A　：開口面積
σ_D　：RMS透過変動
D　：開口平均光学濃度
n　：開口平均粒子数
V　：開口平均粒子体積

すなわち，粒状は$1/\sqrt{\text{粒子数}} = \sqrt{\text{粒子体積}}$に比例することになる。しかしながら，カラーリバーサル処理では，球相当直径0.3μ以下のサイズ領域ではランダムドットモデルからの逸脱（粒子サイズを下げても粒状が良化しないという現象）が起こる。この問題を解決したのが微粒子溶解制御技術：Micro Grain Solubility Control（MGSC）技術である。

Fig. 9に，MGSC技術の概念図を示す。リバーサル処理の第1現像液中にはチオシアン酸カリウムのようなハロゲン化銀溶剤が含まれており，化学現像に加えて溶解物理現像が起こるように設計されている。これは，未感光ハロゲン化銀粒子の溶解を促進することにより，透過鑑賞フィルムに必要なハイライトの抜けを良くするためであり，さらに，インターイメージ効果の強調や増感処理適性の付与にも寄与している。このように，溶解物理現像はカラーリバーサル処理の系では必須のものであるが，ハロゲン化銀粒子が微粒子になり溶解性が高まると，必要以上に作用して，粒状がランダムドットモデ

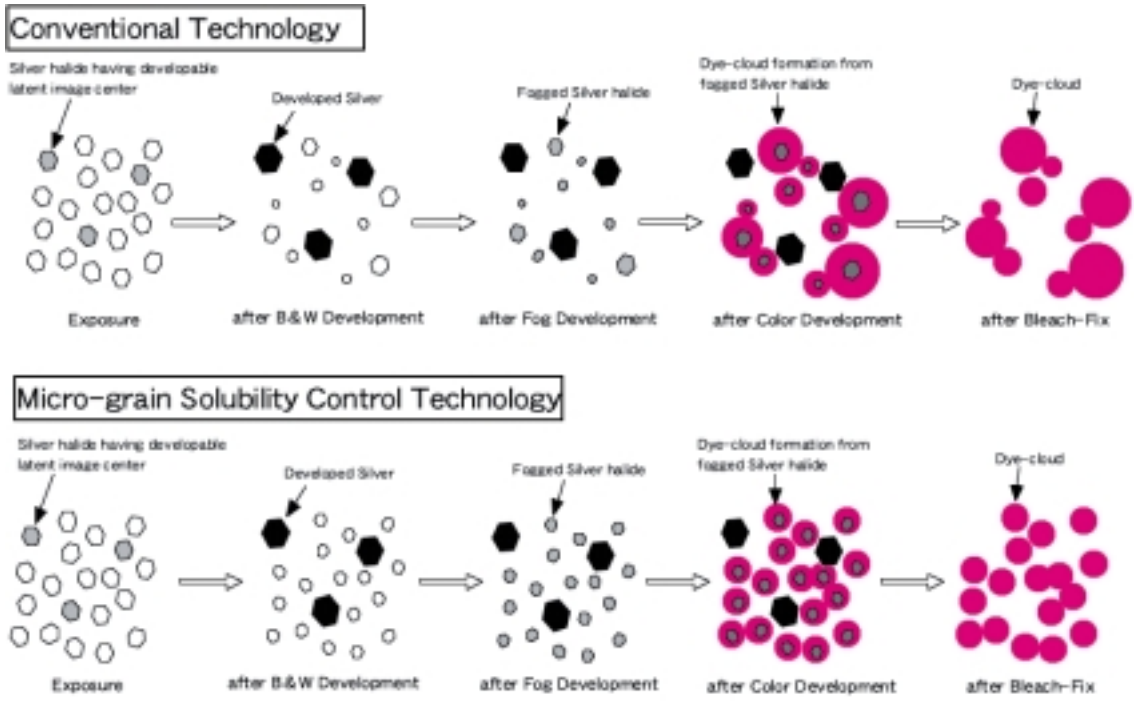


Fig. 9　Micro Grain Solubility Control (MGSC) technology.

ルから逸脱する原因となる。すなわち，Fig. 9の上側の図に示したように，感光した粒子の周辺で未感光微粒子の溶解が起こり，続くカラー現像で，不均一かつ像の抜け穴のある色像が形成されるため粒状が悪化する。

Fig. 9の下側の図に，MGSC技術を導入後の変化を示した。すなわち，第1現像での微粒子の溶解を抑制し，続くカラー現像で，画像に変換される粒子の均一性と数を増大させることにより，粒子サイズが小さな領域でも微粒子化により粒状をさらに良くすることを可能にした。

4. 増減感処理性

4.1 増減感処理性の向上

透過型の鑑賞用メディアであるカラーリバーサルフィルムは，カラーネガなどに比べ露光ラチチュードが狭いために，露光量の過不足を適正に補正する目的で増減感処理が頻繁に行われる。このため，カラーリバーサルフィルムの増減感処理性能向上に対する要求はきわめて高い。従来のフジクロームも優れた増減感処理適性を有していたが[3)]，プロビア100Fおよび400Fでは，さらに増減感処理適性を向上させた。

プロビア100F（RDPⅢ）の増感処理特性を，従来製品のRDPⅡと比較したものをFig. 10に示す。RDPⅢは，RDPⅡに比べ増感処理でのカラーバランスの崩れと階調変化がきわめて小さくなっていることがわかる。RDPⅡとRDPⅢの増感処理性能を比較したPhoto 5からも，RDPⅢでは増感処理に伴うカラーバランス変化と階調変化が小さいことがわかる。

高感度フィルムの400F（RHPⅢ）では，より一層増感処理される頻度が高いことを考慮し，+3絞り増感（感度3200相当）までの増感処理性能が付与されている（Fig. 11）。

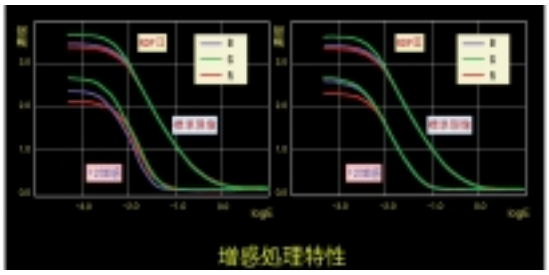


Fig .10　Push-processing characteristic curves of RDPⅡand RDPⅢ.

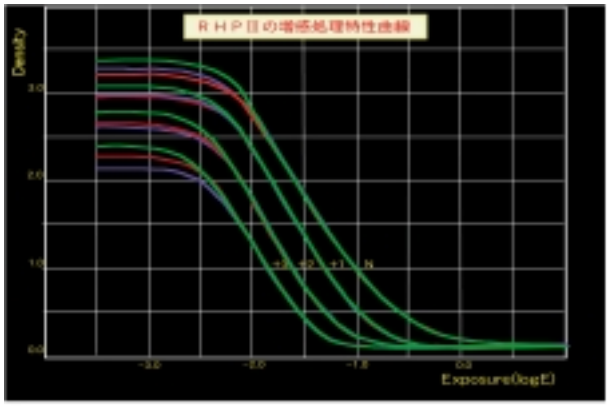


Fig. 11　Push-processing characteristic curves of RHPⅢ.

Photo 5　Comparison of push-processing characteristic between RDP Ⅱ and RDP Ⅲ.

4.2　増減感処理性改良技術

4.2.1　Advanced DIR 技術

増減感処理性を改良するため，プロビア 100F と 400F には，富士写真フイルム独自の DIR 技術[1) 4) 5)] をさらに発展させた Advanced DIR 技術が導入されている。

Fig. 12 に，Advanced DIR 技術の要点を図解した。Advanced DIR 技術は，DIR ハイドロキノン（DIR-HQ）化合物から現像時に放出される現像抑制物質の抑制力をより高めたものである。この化合物が，第 1 現像の進行に伴って現像抑制物をより多く放出することにより，増感現像での過度な硬調化やカラーバランスの崩れを抑えている。

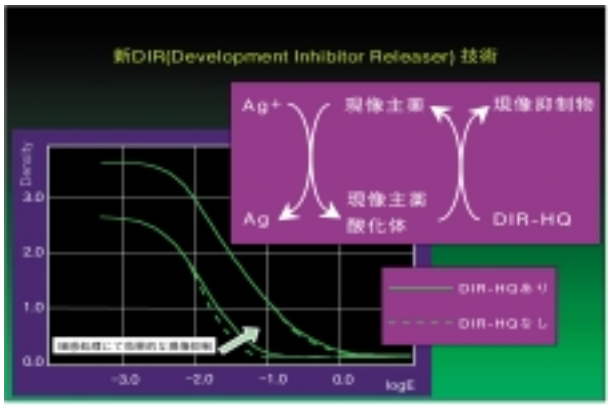


Fig. 12　Advanced DIR technology.

4.2.2　Yellow Filter Dye 技術

プロビア 100F と 400F には，前述の Advanced DIR 技術に加えて Yellow Filter Dye 技術が導入されており，増減感処理性がより一層改良された。

撮影用銀塩カラーフィルムには，通常，緑感性乳剤層と赤感性乳剤層のハロゲン化銀の固有吸収をカットするためにイエローフィルター層が設置されている。従来，このイエローフィルター層にはイエローコロイド銀が用いられていたが，Yellow Filter Dye 技術は，コロイド銀に置き換えて新規に開発した固定性イエロー染料を導入したものである。従来のコロイド銀は，フィルター機能に加え溶解物理現像核として作用する性質も有しており，意図せず隣接層（青感性乳剤層）の現像を促進してしまい，増感処理時のカラーバランスがブルー味に変化しやすい副作用があったが，固定性イエロー染料に変更することでこの副作用を除去することができた（Fig. 13）。

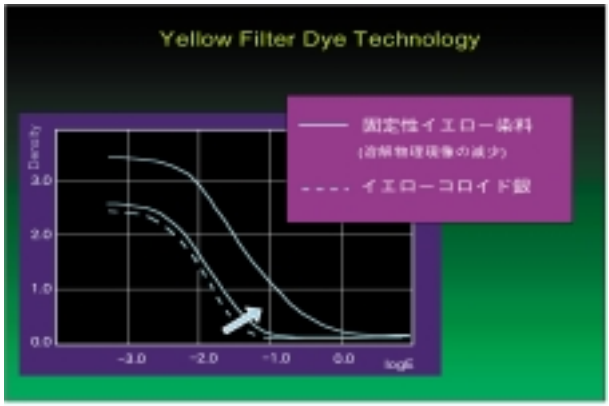


Fig. 13　Yellow Filter Dye technology.

5.　調子・色再現性

5.1　調子・色再現性の向上

Fig.14 に，RDP Ⅱ と RDP Ⅲ の特性曲線の比較を示す。

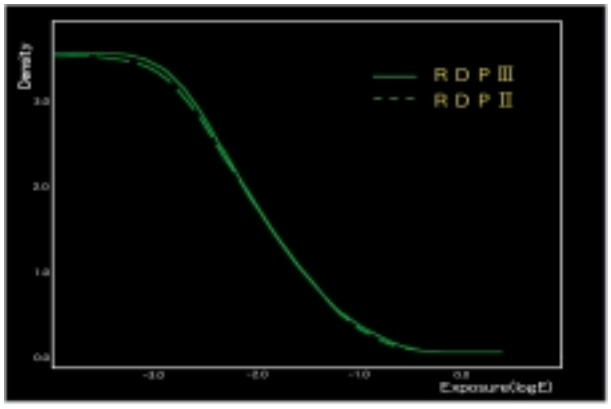


Fig. 14　Characteristic curves of RDP Ⅱ and RDP Ⅲ.

RDPⅢは，RDPⅡに対してハイライトが軟調に設計されており，ハイライトの描写力が向上するとともになめらかな肌色再現性を実現した。

RDPⅡとRDPⅢのグレートーンの写真比較をPhoto 6に示す。RDPⅢは，RDPⅡに対してハイライトの描写力が向上しており，また，グレーバランスも良好であることがわかる。

次に，RDPⅡとRDPⅢの肌色再現性の写真比較をPhoto 7に示す。RDPⅢは，RDPⅡに対して肌の調子再現が滑らかでつながりが良くなっている。

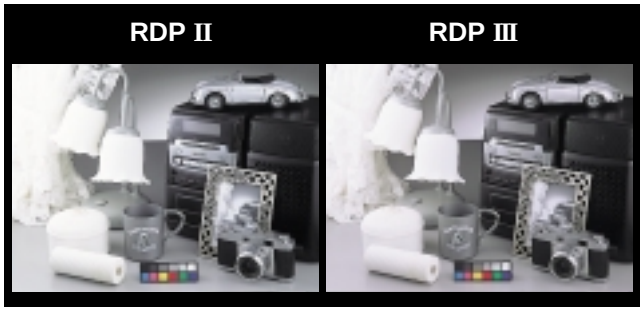


Photo 6　Gray tone reproduction with RDP Ⅱ and RDP Ⅲ.

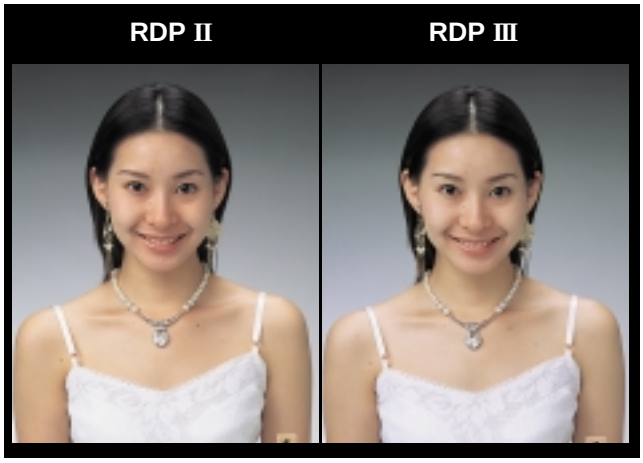


Photo 7　Skin tone reproduction with RDP Ⅱ and RDP Ⅲ.

次に，RHPとRHPⅢの特性曲線を比較したものをFig. 15に示す。RHPⅢでは，RHPに対し，シャドー感度を上げて露光ラチチュードを広げることで，ISO 1000のフィルム並のシャドーディテール描写を可能にした。また，ハイライトも軟調に設計することで，階調全体としてより一層豊かな調子再現を実現した。

RHPとRHPⅢのグレートーンの写真比較をPhoto 8に示したが，RHPⅢはハイライトからシャドーまで描写力が格段に向上していることがわかる。

Fig. 16に，RHPⅢの色再現性を，従来製品のRHPおよびISO 100フィルムのアスティア（RAP）[5]と比較したものをCIE Lab色度図で示す。図の中心からの距離が彩度を表しており，外側ほどそれぞれの色の彩度が高い。

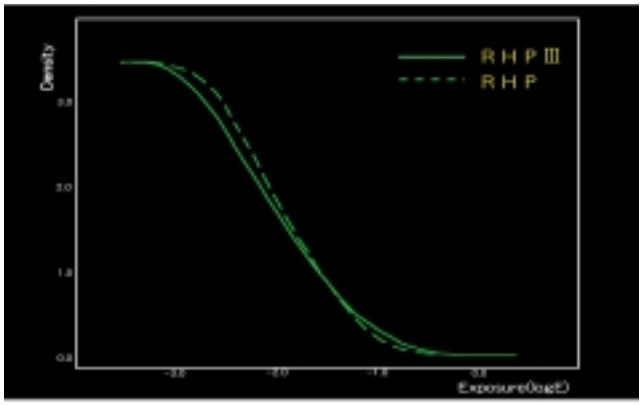


Fig. 15　Characteristic curves of RHP and RHP Ⅲ.

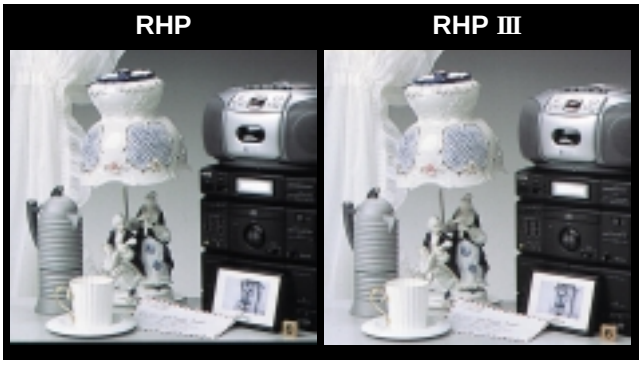


Photo 8　Gray tone reproduction with RHP and RHP Ⅲ.

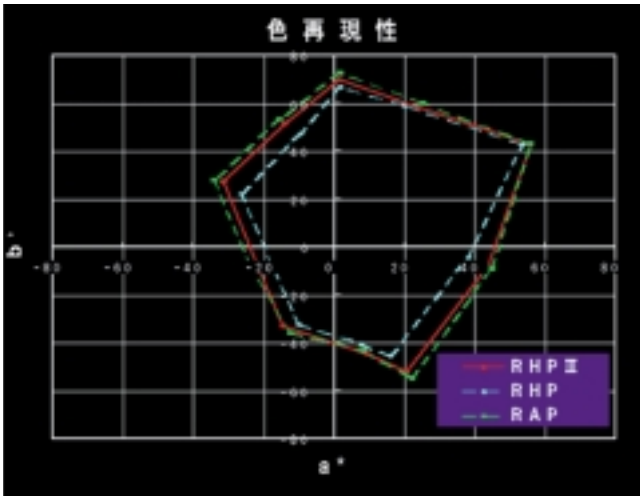


Fig.16　Comparison of color reproduction among RHP Ⅲ, RHP and RAP.

RHPⅢは，ISO 400の高感度フィルムでありながら，従来のRHPのレベルをはるかに越えて，ISO 100フィルムのRAPに匹敵する高彩度の色再現性を実現している。

Photo 9に，RHPⅢとRHPの色再現性を比較した写真を示す。RHPⅢは，RHPに対して色彩度が大幅に向上していることがわかる。

Photo 9　Comparison of color reproduction between RHP and RHP Ⅲ.

5.2　調子・色再現性向上技術

プロビア100F, 400Fは, BGRの感色層が各々感度の異なる3つの層より構成されており, さらにこれら9層に必要に応じて感度の異なる単分散粒子乳剤が複数ブレンドされている。これら各乳剤層中の乳剤の濃度配分パラメータと感度パラメータを精密に制御する富士写真フイルム独自の技術：Accurate Gradation Control (AGC) 技術[5]により, ハイライトからシャドーまでニュートラルなグレー再現を実現した。

さらに, 前述のAdvanced DIR技術でインターイメージ効果を強調して色彩度を向上させると同時に, 層間のインターイメージ効果を精密に制御することにより, きれいな色再現を保ちつつハイライトからシャドーまでつながりの良い肌色再現を実現した。

6.　おわりに

カラーリバーサルフィルムの撮像素子であるハロゲン化銀粒子の撮像効率向上には, まだまだポテンシャルがあり[6) 7)], 撮像効率向上はさらなる高画質のカラーリバーサルフィルムの開発を可能にし, より一層, 写真家や印刷業界の高画質化へのニーズに応えうるものと確信している。今後も, 高画質の銀塩撮影材料がその特長を生かし, 最近, 急速な進歩を遂げているDSCとともに多彩で豊かな画像文化の実現に寄与することを期待する。

参考文献

1) 芝原嘉彦, 山田耕三郎, 石丸信吾. フジクローム・プロビア100の特徴と技術. FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT. No.37, 1-9 (1995)
2) T. H. James. Research Laboratories Eastman Kodak Company. The Theory of the Photographic Process Forth Edition. Macmillan Publishing Co., Inc. NEW YORK, Collier Macmillan Publishes LONDON. 517-635 (1977)
3) S. Shuto; M. Kuramitsu ; S. Bando. Journal of the Society of Photographic Science and Technology of Japan. 62-93 (1999)
4) 石丸信吾, 池田秀夫, 坂上恵, 宮崎桂一, 平野茂夫, 玉野順一. 超高画質カラーリバーサルフィルムフジクローム『ベルビア』の技術と性能について. 日本写真学会誌. **55** (3), 174-183 (1992)
5) 首藤定伸, 倉光昌之, 桑島茂, 坂東信介. フジクロームASTIA100の開発. FUJIFILM RESEARCH &DEVELOPMENT. No.43, 1-8 (1998)
6) T. Tani. Photographic Sensitivity : Theory and Mechanisms. Oxford University Press. 228 (1995)
7) T. Tani. Journal of Imaging Science and Technology. **42**, 1 (1998)

（本報告中にある“ フジクローム ”, “ FUJICHROME ”, “ プロビア ”, “ PROVIA ”, “ ASTIA ”, “ ベルビア ”は富士写真フイルム（株）の商標です。）

UDC 771.531.31.067.064

フジカラー「ズームマスター800」の開発

須賀　陽一*，相田　俊一*，石井　善雄*，久米　裕二*，
井駒　秀人*，安藤　一人*

Development of Fujicolor “Zoom Master 800”

Yoichi SUGA*, Shunichi AIDA*, Yoshio ISHII*, Yuji KUME*,
Hideto IKOMA*, and Kazuto ANDO*

Abstract

In June 2000, Fuji Photo Film Co., Ltd. announced the introduction of Fujicolor Superia Zoom Master 800 for the 135 format and Fujicolor Nexia Zoom Master 800 for the APS format. Incorporating the proprietary Fourth Color Layer Technology and newly developed Fine Σ Technology, Fujicolor Superia / Nexia Zoom Master 800 deliver vivid, accurate color, unsurpassed sharpness, and superior granularity. These new high-performance high-speed films are particularly suited for use with compact zoom cameras with lenses of increased focal length.

1. はじめに

富士写真フイルム（株）が2000年6月に発表した35mmカラーネガフィルム「Superiaズームマスター800」，APSカラーネガフィルム「Nexiaズームマスター800」は，独自の技術としてすでに高い評価を受けている“第4の感色層技術”と新乳剤技術“FINE Σ技術”を採用することにより，ISO 800という高感度に加えて，鮮やかで忠実な色再現，卓越したシャープネス，粒状性を実現し，近年，広く使用されているコンパクトズームカメラにベストマッチの新常用フィルムである。

本報告では，アマチュア写真分野の最近の状況を織り交ぜながら「ズームマスター800」シリーズの特長と導入技術について説明する。

2. アマチュア写真市場の最近の状況

1989年に発売した「スーパーHG400」は常用フィルムとして十分な画質を有するレベルに到達し，ISO 400のカラーネガフィルムによる手ぶれ防止，ピンぼけ防止などの撮影成功率向上のメリットをユーザーに訴求した。このフィルムの登場が，常用フィルム感度のISO 100から400への移行のターニングポイントとなり，ISO 400

本誌投稿論文（受理2000年11月14日）
*富士写真フイルム（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

比率は1999年には135フォーマットで50％を超え，APSで45％に至っている（Fig. 1　レンズ付フィルムを除く国内出荷量[1]）。

一方で，常用フィルムの高感度化に伴い，コンパクト

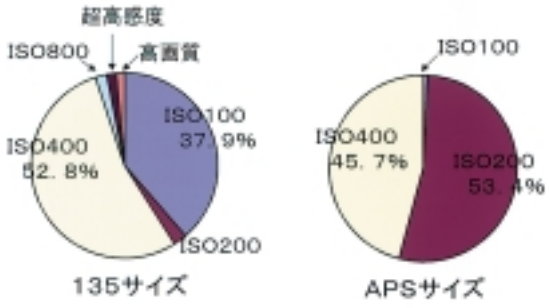


Fig. 1　Color negative film shipment in the domestic market except Quick Snap film.

カメラの小型軽量化とズームレンズの高倍率化が進んできた。Fig. 2はコンパクトズームカメラの高倍率化の変遷を示したものである(日本写真工業会資料より)。1990/91年頃に発売されたコンパクトカメラは2倍ズーム以下が主流であったのに対して,1998/99年には3倍ズームカメラが主流になっており,この10年弱,ISO 400フィルムの常用化とともにコンパクトカメラの高ズーム化が進んでいることがわかる。Fig. 3には1999年に発売されたカメラのズーム比とTele側のF値の関係を示したものである。平均的な2倍ズームカメラのTele側のF値は8程度であるが,近年主流になっている3倍ズームカメラの中にはTele側のF値が11をこえるものもあり,3倍ズーム化により,およそ1絞り分レンズが暗くなっていることがわかる。また,APSシステムの登場によりカメラの小型化も進んでいる。これに伴い,ストロボ容量が減少し,ストロボ光の未到達によってプリント品質の低下する例も見られる。

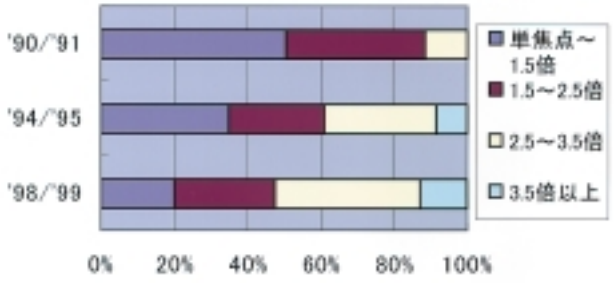


Fig. 2 Trend in the zoom magnification of compact zoom cameras.

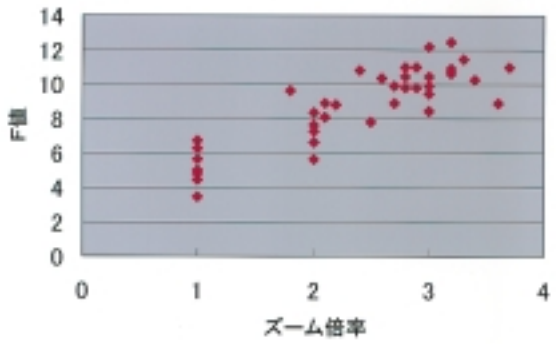


Fig. 3 Relation between zoom magnification and F number for lens of longest focal length (1999).

ズームコンパクトカメラの普及により,写真はさまざまなシーンで手軽に撮影されるようになってきている。Fig. 4に,コンパクトカメラユーザーを対象にした撮影場面アンケート調査結果を示す。この調査は,各撮影場面について「よくある」「時々ある」「あまりない」「まったくない」の4段階で答えてもらい,「よくある」「時々ある」と答えた人の割合を示したものである。「日中の屋外撮影」「人物撮影」に次いで,「ズームでの撮影」「屋内撮影」「夜間撮影」などが50%以上を占めており,コンパクトズームカメラで,日中の屋外撮影はもとより,室内や夜間でもより美しく写真が撮影できる高感度,高画質フィルムのニーズが高まってきていることを示唆している。

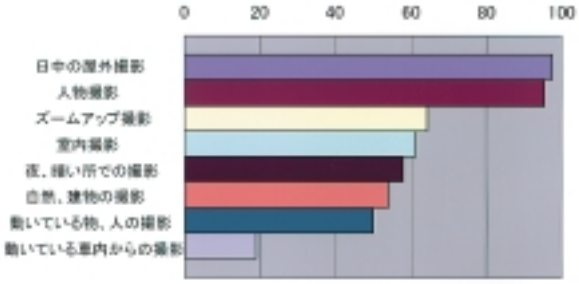


Fig. 4 Scenes shot by compact camera users.

一方,レンズ付フィルム「写ルンです」は1986年に発売以来,ISO 800フィルムによる撮影成功率の向上や,APS化によるコンパクト化がなされた。その手軽さとコンパクトカメラにせまる画質がユーザーに認められ,1999年の統計によれば,国内8千万本,海外2億2千万本が出荷されるまでに成長している。さらに拡大していくには,プリント品質をもう一段向上させて,銀塩写真のすばらしさをユーザーに再認識してもらうことが重要である。すでに,単なる便利グッズではなく,銀塩写真の主要商品に位置付けられる存在であり,「写ルンです」のプリント品質の向上はメーカーに課せられた責任でもある。Fig. 5は,「写ルンです」(APSスーパースリム)ユーザーの「写ルンです」への不満内容を調査した結果を示す。この調査結果からは,シャープネスに対する不満や露光アンダーによる失敗が多いことが示唆されており,これらを改良することにより顧客満足度を高めることができると思われる。

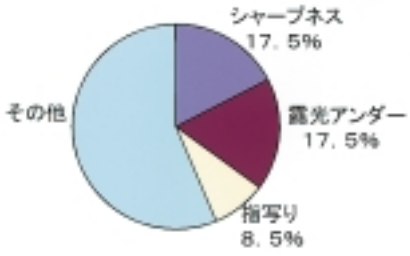


Fig. 5 Dissatisfactions of Quick Snap film users.

3. 「ズームマスター800」の設計思想と特長

上記のような市場の状況から,コンパクトカメラユーザーおよび「写ルンです」ユーザーの満足度を上げること,すなわち,プリント品質を上げることをメインテーマとして35mm ISO 800カラーネガフィルムの高画質化およびAPS800カラーネガフィルムの商品開発をスタートした。

Photo 1, 2に「ズームマスター800」によるプリント品質向上の実技写真を示した。Photo 1は半オープンな空間での撮影例で，一般アマチュアユーザーにはそれほど暗いと感じられないために，ストロボ未使用で撮影された場合である。高ズーム化に伴うF値の上昇により，ISO 400フィルムではアンダー露光になっているが，「ズームマスター800」を使用することにより適正露出を得ることができている。また，Photo 2はAPSカメラでの夜景の撮影例で，ISO 200ではライトアップされた船や背景を十分には写しこめていないが，ISO 800化により良好なプリントを得ることができている。このように，「ズームマスター800」の完成によりコンパクトズームカメラでのプリント品質向上に成功した。

以下に，「ズームマスター800」の設計思想について述べる。

ISO 400 film　　Superia Zoom Master 800

Photo 1　Merit of the ISO 800 film.

Nexia A 200　　Nexia Zoom Master 800

Photo 2　Merit of the ISO 800 film.

3.1　第4の感色層による忠実色再現

「フジカラーリアラ（Fujicolor REALA）」は人間の目に近似した分光感度分布をもち，自然界のさまざまな色をほぼ目で見たとお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が色にこだわるユーザーに支持されてきた。1998年には，この「リアラ」で開発した第4の感色層をISO 400のカラーフィルムに適用した「Super 400」／「Nexia H400」を開発した。第4の感色層による優れた光源適性は常用フィルムであるISO 400フィルムに適用されたことにより，より多くのユーザーに認知されている。

ISO 800フィルムではISO 400フィルムよりもさらにアベイラブル光の影響を受ける，すなわち，室内撮影における蛍光灯の影響を受けることが容易に類推されることから，第4の感色層による光源適性の改良は重要な課題である。

3.1.1　第4の感色層の概要

第4の感色層についてはすでに報告済みであるので，概要を述べるにとどめ，詳細は省略する[2,3]。

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. 6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実現できない。そこで，等色関数の負の部分を近似する手段として考えられたのが第4の感色層である。

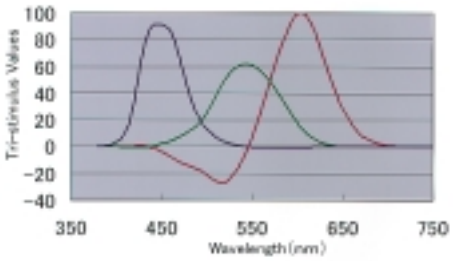


Fig. 6　RGB color matching function.

等色関数への分光感度の近似は，赤感層への重層効果を調節することにより実現可能である。たとえば，緑感層から赤感層に重層効果を与えることができる。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，等色関数に対して負の部分が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するなど，好ましくない現象が生じる（Fig. 7）。

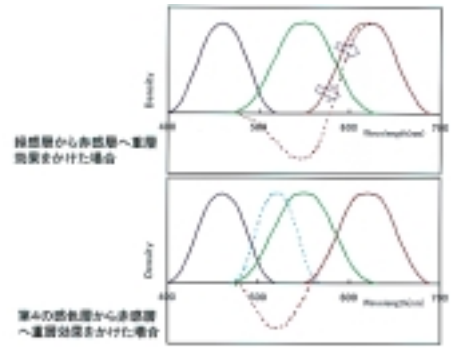


Fig. 7　Color matching function approximation by the fourth color layer.

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，この層から重層効果を与えることで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の感色層である。

3.1.2 「ズームマスター800」への第4の感色層の導入

Fig. 8に断面写真を示す。「ズームマスター800」では「Super400」同様に第4の感色層（CL）を赤感層に重層効果をかけるのに有利な緑感層と赤感層の間に設置した。

Fig. 9に分光感度，スペクトル写真を示す。従来品に対して，緑感層と赤感層の重なりが大きくなり，580nm付近の黄色のスペクトル再現が良化しているのがわかる。これは，第4の感色層の導入により赤感層の分光感度の短波感度を損なうことなく，赤感層に重層効果をかけることが可能になったことにより実現されたものである。

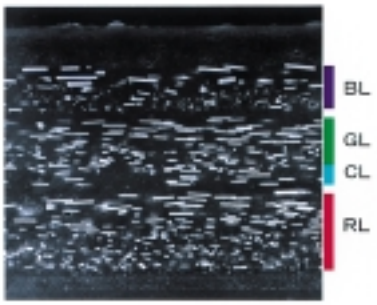


Fig. 8　Cross section of Zoom Master 800.

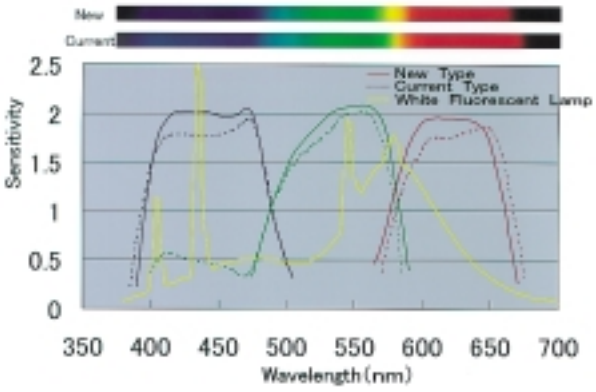


Fig. 9　Distributions of the spectral sensitivity and energy of a white fluorescent lamp.

3.1.3 「ズームマスター800」の蛍光灯適性

Fig. 9には分光感度に加えて白色蛍光灯の分光エネルギー分布も示した。白色蛍光灯は435nm付近と580nm付近の発光の混合により，白色を作り出しているが，従来の感材は赤感層が長波で，緑感層との分光感度の重なりが少ないためにグリーン味の再現になっていた。

「ズームマスター800」は赤感層の分光感度を短波にし，緑感層と赤感層の分光感度の重なりを大きくすることにより，蛍光灯下での緑がかりを低減している。また，従来感材の青感層の分光感度は475nm付近にピークを持ち，相対的に長波に設定されていた。「ズームマスター800」では青感層の分光感度も見直し，適正化した。これにより，蛍光灯の435nm付近の青い発光に対する感度が上昇し，蛍光灯適性を良化させている。

Photo 3の実技写真は右側から白色蛍光灯，左側から自然光で照明して撮影したものである。本感材はレンズ付フィルムに装填されることから，アンダーからオーバーまで色再現性が一定していることが重要である。「ズームマスター800」は蛍光灯のグリーン味を低減し，より自然な仕上がりとなっており，また，この効果はアンダーからオーバーの広いラチチュードにわたって達成されている。

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，近赤外域の反射による色変わりを改良した。

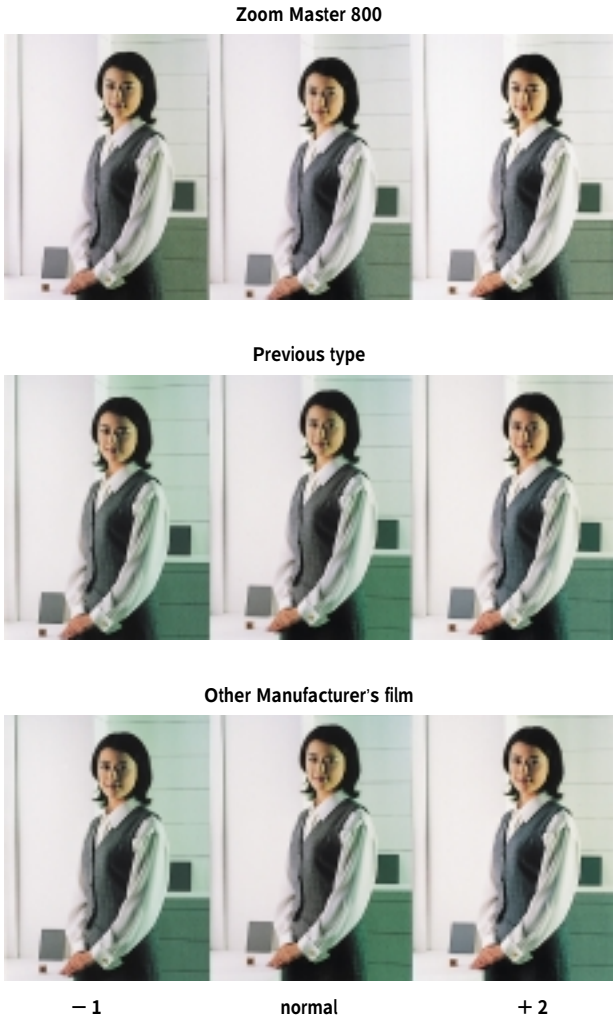


Photo 3　Color reproduction under the fluorescent lamp.

3.2 アンダー側ラチチュード（彩度）の向上

「フジカラー Super G ACE 800」は，それまでの ISO 400 感材に代わって「写ルンです」に搭載され，アンダーラチチュードを拡大するとともに，超オーバー露光にも耐えるオーバーラチチュードをもつカラーネガフィルムであった。しかし，カメラ用にノーマル露光での画質を重視して設計されている ISO 400 感材に対しては，オーバー側を重視した設計になっており，アンダーからノーマルでの彩度が低くなっていた。「ズームマスター 800」はアンダー側の彩度を向上させることにより，彩度が露光量に対してフラットになるように設定した。

Fig. 10 は，マクベスチャートを撮影したときの彩度の露光量依存性を示したものである。彩度は，12 色（B, G, R, Y, M, C, OR, PB, MR, P, YG, OY）のカラーペーパー上でのクロマ値の平均値で表している。「ズームマスター 800」はアンダー側の彩度を向上させ，ISO 400 感材に近いレベルを達成するとともに，オーバー側の彩度は従来品 800 のレベルをほぼ確保していることがわかる。このようなアンダー側からオーバー側まで高彩度で露光量に対してフラットな設計は，露光調節機能のない「写ルンです」での露光オーバーや，露光アンダーや，高ズームカメラでの露光アンダーによるプリント品質の劣化を抑制するのに有効であることは言うまでもない。

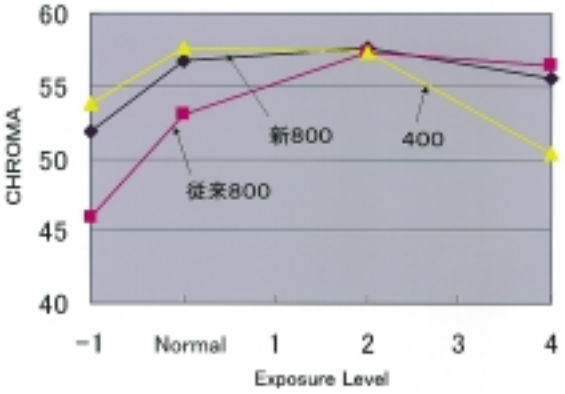


Fig. 10 Dependence on exposure level of recorded chroma.

色忠実性に関しても，この露光量に対するフラット設計を取り入れており，前述の蛍光灯適性にもあらわれているように露光量での色再現性の変動が少ない。

3.3 シャープネスの向上

「写ルンです」ユーザーの満足度向上のためには，シャープネスの改良が重要であることを前節で述べた。「ズームマスター 800」では，新開発の FINE Σ 乳剤と富士写真フイルム独自の DIR カプラー技術の融合により，シャープネスの向上を達成した（Fig. 11）。

新開発の FINE Σ 乳剤は入射光の反射，散乱を極力抑えて下層に光を直進させ，露光時の像のボケを抑制するために，粒子厚みを最適化している。Fig. 12 に粒子厚みと反射率の関係を示すように，入射光の反射率はハロゲン化銀乳剤の厚みに依存して変化するため，粒子厚みは平

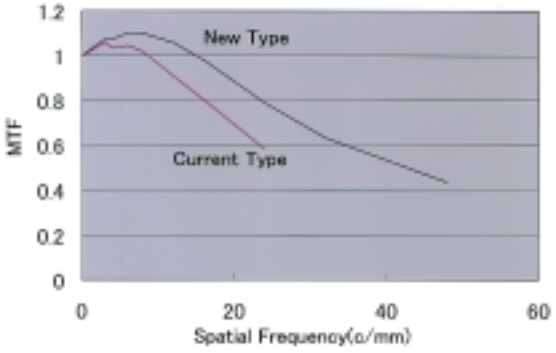


Fig. 11 Improvement of sharpness.

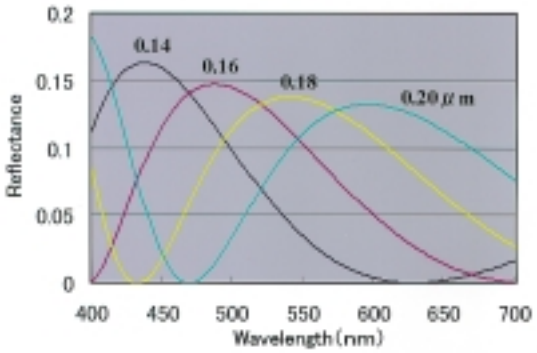


Fig. 12 Relation between thickness of silver halide grain and reflectance.

板乳剤を採用する上で決めなければならない重要なファクターである。緑感性の FINE Σ 乳剤は厚みを 0.14 μm に設定し，赤色光の散乱を防止した。

また，イメージシャープネスの向上にはエッジ効果が重要であることが以前から知られている[3,4]。富士写真フイルム独自の DIR カプラー技術である 2 段タイミング DIR カプラーに加え，新開発の無呈色 DIR カプラーをフジカラーでは初めて採用し，エッジ強調による視覚的シャープネスを向上させた。

4. 「ズームマスター 800」を実現した技術

4.1 FINE Σ 乳剤の開発

忠実色再現のための第 4 の感色層や，人の目に近似した分光感度の採用や，アンダー側の彩度向上のためにはハロゲン化銀乳剤の高感度化が不可欠である。「ズームマスター 800」では「FINE Σ 乳剤」を開発し，導入した。ハロゲン化銀乳剤の高感度化は，光吸収効率と潜像形成効率の向上により達成することができる。「FINE Σ 乳剤」は，この 2 つの効率を向上させることにより完成された高感度ハロゲン化銀乳剤である。

4.1.1 乳剤の高アスペクト比化

ハロゲン化銀乳剤の光吸収効率を向上させるのには，粒子を平板化して表面積を増加させ，増感色素の吸着量

を上げることが有効であることが従来より知られている。平板粒子は，成長条件の選択により主平面より側面の成長を速くでき，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，結果として粒子サイズ分布が広がる傾向があった。「Super400」／「Nexia H400」（1998年発売）に導入したスーパーユニフォームファイングレインは平板粒子の核形成条件を見直すことにより，平板度と単分散度を両立することに成功した。その後，さらなる平板化を目指して研究を重ね，ハロゲン化銀粒子形成を核形成，熟成，成長の各段階で見直しを行ない，単分散高アスペクト比乳剤の開発に成功した。Fig. 13に新旧乳剤の粒子写真を示した。新乳剤の粒子厚みが薄く，かつ，単分散であることがわかる。

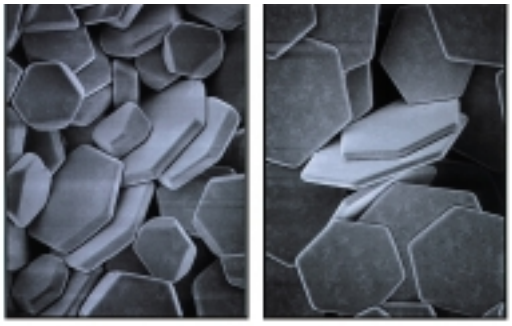


Fig. 13 FINE Σ grains.

4.1.2 感光効率の向上

増感色素による固有減感を防止する策としては，平板粒子のフリンジ部に刃状転位構造を内蔵させることが有効である[3)]。転位は一時電子トラップとして作用して，光電子と色素正孔の再結合を抑制し，固有減感を防止している。「ズームマスター800」では，さらなる平板化（増感色素の増量）に伴う固有減感対策として，浅い電子トラップを導入した[5,6,7)]。この浅い電子トラップとフリンジ転位による一時電子トラップの組み合わせにより，増感色素を多量吸着させた高アスペクト比平板乳剤における固有減感の防止に成功した。トラップから再放出された光電子は，平板粒子の頂点の感光中心に捕獲されて潜像を効率的に形成し，高感化を達成している。

4.2 新規DIRカプラーの開発

現像抑制剤放出カプラー（DIRカプラー）は，放出された現像抑制剤が感光性層と垂直な方向に拡散することにより，他の感光性層の現像を抑制し色彩度を高める効果（重層効果）と，現像抑制剤が感光性層と平行な方向に拡散することにより，画像輪郭部の現像抑制剤濃度が減少し，画像輪郭部を強調する効果（エッジ効果）を持つことが知られている。

感材設計上，このような現像時の効果を制御して所望の色再現性，イメージシャープネスが得られるように，最適なカップリング活性，抑制剤を持つDIRカプラーを最適な感光性層に最適量を用いることが重要である。

通常のDIRカプラーは，現像抑制剤放出機能に加え，発色色素形成機能を併せて持つため，添加する層の感光性と補色関係でない色に発色するDIRカプラーは，その使用量が制限され，十分な現像時の効果が得られない場合がある。

このような問題を解決するために，従来のDIRカプラーの現像抑制剤放出メカニズムとは異なり，現像主薬酸化体とのカップリング反応と引き続き起こる離脱反応から成る色素形成過程を経ることなく速やかに現像抑制剤を放出する新規な無呈色DIRカプラーを新たに開発した。

「ズームマスター800」では，この新規な無呈色DIRカプラーを採用することで，高彩度で露光量に対してフラットな設計，イメージシャープネスの向上を達成した。

5. おわりに

常用フィルムであるISO 400フィルムが第4の感色層を搭載し，忠実色再現を実現している現在，ポスト常用フィルムとして位置付けられる新800フィルムへの要求は厳しく，第4の感色層の搭載は不可欠であった。この困難な課題を解決した「ズームマスター800」の完成によって，ISO 800フィルムは超高感度フィルムというある限られたユーザー向けのフィルムから常用フィルムへ変貌した。民生用デジタルカメラが300万画素を超え，写真を取り巻く環境は大きく変わりつつあるが，デジタルカメラの進歩に負けない銀塩写真感材の開発を進めていくことで，互いに切磋琢磨しながらイメージキャプチャリング領域をさらに発展させていくように努めていきたい。

最後に，本研究を進める上でご指導をいただいた方々，および，本感材の開発に携わりご協力いただいたすべての方々に謝意を表します。

参考文献

1）フォトマーケット　2000年度版
2）佐々木登ら. 日本写真学会誌. **52** (1), 41 (1989)
3）須賀陽一. 富士フイルム研究報告. No.44, 7 (1999)
4）佐々木登. 富士フイルム研究報告. No.39, 1 (1994)
5）S. Sakuragi et al. Phys. Rev. Lett. **38**, 1302 (1977)
6）Olm Myra Toffolon. US5360712
7）大脇知徳ら. 日本写真学会秋季大会予稿集. 29 (1995)

（本報告中にある“ フジカラー ”,“ Fujicolor ”,“ Superia ”,“ Nexia ”,“ 写ルンです ”,“ REALA ”は富士写真フイルム（株）の商標です。）

UDC 772.19.067

新しいピクトログラフィー用材料「Ever-Rich」の開発

入田　潔*，荒勝　浩*，日吉　弘測*，横川　拓哉*，
瀬戸　信夫*，神尾　隆義**，渡邊　裕幸*，大西　淳*

Development of a New Set of Pictro Materials“ Ever-Rich ”

Kiyoshi IRITA*, Hiroshi ARAKATSU*, Hironori HIYOSHI*,
Takuya YOKOKAWA*, Nobuo SETO*, Takayoshi KAMIO**,
Hiroyuki WATANABE*, and Jun ONISHI*

Abstract

In October 2000, Fuji Photo Film Co., Ltd. released a new set of Pictrography materials “Ever-Rich”. Its light stability has been improved by the introduction of newly developed heterocyclic azo magenta and cyan dye and new stabilizer. At the same time, color reproduction quality has been improved further by the optimization of dye spectral density. As a result, both the image quality and the light fastness have reached to the level of conventional color photographic papers for the first time in digital dry printing domain.

1. はじめに

2000年10月に富士写真フイルムから発表された新規ピクトロ材料「Ever-Rich」は，画像の光堅牢性と色再現性を改良したピクトログラフィーシステム用の熱現像カラー拡散転写方式の銀塩感光材料である。新たに開発した画像形成色素，および光褪色防止剤により，既存の銀塩カラー写真レベルの光堅牢性を実現し，同時に色再現域を拡大して，より一層の高画質を達成した。本報告では，「Ever-Rich」の特長とそれを達成した技術内容について説明する。

2. ピクトログラフィーシステムについて

ピクトログラフィーシステムは，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の組み合わせにより，銀塩写真同等の高品位なカラーデジタル画像の出力を可能としたシステムであり，1993年の「ピクトログラフィー3000」の販売以後，高画質デジタルカラープリンターのスタンダードシステムとして広く市場に認知されている。

本システムは，わずかな水（約1cc／A4シート）以外には現像液をまったく必要とせず，まさに銀塩写真画質が，手元で，即時に，手軽に得られるという特性を生かして，フォトクオリティーを必要とするデジタルユーザーに受け入れられてきた。この「高画質」と「利便性」を兼ね備えるという特性は，ピクトロカラー方式（Fig. 1）と呼ばれる画像形成を実現した材料技術と，デジタル技術の融合により実現している[1),2)]。特に，画質形成に必要なアルカリ，色素放出化合物（色材）などを，すべて材料に内包しているピクトロカラー方式は，間欠的使用においても常に安定したプリント品質が得られる。

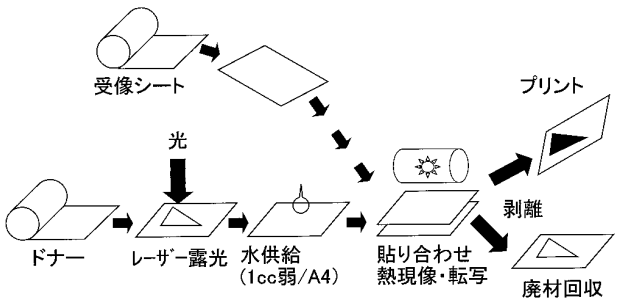


Fig. 1 Image formation in Pictro color system.

1997年には，ハガキサイズからA3Wでのマルチサイズ出力を可能としたシリーズ商品である「ピクトログラフィー4000」，また，1998年にはスキャナー機能を持たせ，

本誌投稿論文（受理2000年11月16日）

* 富士写真フイルム（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

** 富士写真フイルム（株）資材部
〒106-8620　東京都港区西麻布2-26-30
** Research & Development Procurement Div.
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Nishiazabu, Minato-ku, Tokyo 106-8620, Japan

店頭オンデマンドプリントを実現した「ピクトロスタットデジタル400」を導入し，用途を拡大してきている。

また，2000年春には，「ピクトログラフィー3000」の後継機としてネットワーク対応を強化した「ピクトログラフィー3500」，また，これにPC，スキャナーなどをシステム化し，オンデマンドプリント可能な「ピクトロマイティー」を開発，発売し，ピクトロシステムのラインナップを充実してきている。

3. 「Ever-Rich」商品化の狙い

従来のピクトロカラー材料は，既存の銀塩カラー写真とほぼ同等の高画質プリントながら，画質保存性の点で銀塩カラー写真に比べて劣り，用途の拡大を妨げている。特に，光堅牢性の改良に対して強いユーザーニーズがあり，今までに数回にわたり材料のマイナーチェンジを行っているが，依然，既存の銀塩カラー写真と比べて十分なレベルではなかった。

また，ピクトロシステムで出力したプリントは，特に複数のプリントを重ねて保存した場合の画像フチ部分，および，クリアファイルに入れて保存した場合のポケット挿入口付近など，外気と触れるプリントのフチが選択的に黄変する事例があり，フチＹステインとよばれて改良が望まれていた。

今回の新規ピクトロ材料「Ever-Rich」は，上記の課題の解決と，より一層の高画質を実現することをねらって

1） 既存の銀塩カラー写真レベルの光堅牢性
2） フチＹステインの低減
3） 色再現域の拡大

を達成することを目的に開発を行った。

光堅牢性については，市場で使用されている銀塩カラーペーパーを長期保存可能なレベルと考え，これを目標とした（ただし，富士写真フイルムの銀塩カラーペーパー（FAシリーズ）は特異的に高い光堅牢性を有するため，今回の目標から除外した）。

なお，光堅牢性の評価は，ユーザーの使用環境に合わせ，キセノンランプ（アトラス社製キセノンフェードメータCi65）を用い，内部フィルタ（内側パイレックスガラス／外側ソーダライムガラス）および外部フィルタ（T_{50} = 366nmフィルム）を使用し，窓ガラス越し太陽光環境に近似した。このときの試験庫内環境は，ランプ点灯時30℃ 30％RH，ランプ消灯時20℃ 90％RHで，試料面照度85Kluxで明3.8時間／暗1時間のパターンを1日5サイクル間欠照射して試験を行った。

4. 光堅牢性を改良した新規色素骨格

ピクトロシステムは，熱現像で感光材料から放出される色素を受像紙上に転写し，画像を形成する拡散転写方式である。画像を形成する色素はカチオン性ポリマーに媒染しており，通常の銀塩カラーペーパーで用いられるオイルプロテクトタイプの光堅牢性改良技術を適用できないため，色素自体の堅牢性に大きく依存する。そのため，光堅牢性改良のためには，画像を形成する色素構造を大幅に見直す必要があった。

「Ever-Rich」で新規導入した色素部の構造と従来色素の比較をFig. 2に示す。特に，大幅な改良が必要なマゼンタ，シアン色素は，まったく新規の色素骨格を採用した。

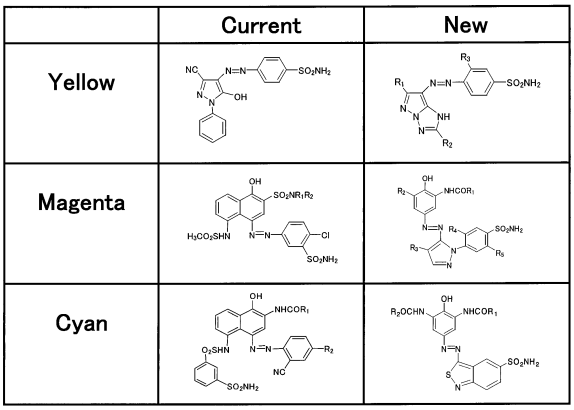


Fig. 2 Structure of dyes.

マゼンタ，シアン色素は，自己増感一重項酸素酸化反応，つまり，

！ 励起三重項色素による一重項酸素の生成
" 色素の一重項酸素との反応による分解

の過程で光褪色していることが明らかになっている[3]。この反応を抑制するために，色素構造と，一重項酸素発生能，および一重項酸素との反応性の関係を調べた結果，これらの反応はアゾ部に共役する置換基の構造に大きく依存しており，ここをヘテロ環骨格にすることで著しく光堅牢性を向上できることを見出した（Table 1）[4]。そこで，ヘテロ環骨格を基本に光堅牢性，色相，熱現像特性などの諸性能を満足する色素構造の最適化を行い，マゼンタはピラゾール環，シアンはベンゾイソチアゾリル縮環をもつフェノールアゾ色素を開発した。新規色素と従来色素の光褪色プロファイルをFig. 3に示す。

Table 1 Chemical Properties of Azo Dyes.

Dye fading rate	1	0.10	0.02	0.05
Singlet O_2 productivity	1	0.13	0.06	0.20
Singlet O_2 reactivity	1	0.10	0.01	0.05

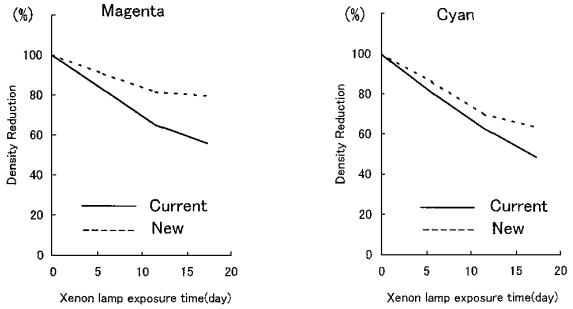


Fig. 3 Light stability of dyes.

また，イエローは光堅牢性の改良とともに，短時間の光照射による可逆な濃度低下（フォトクロミズム）を改良するため，光堅牢性が同等以上でフォトクロミズムが無く，色相の良好な既存のピラゾロトリアゾールイエロー色素を導入した。

5. 新規褪色防止剤の開発

新ピクトロ材料では，新規色材導入に加え，新規褪色防止剤を受像シートに組み込んでいる。この新規褪色防止剤は，主にシアンの高濃度発色部の光堅牢性を補っている。

この新規褪色防止剤は，HALS系の光安定化剤として一般に知られている構造を有する化合物から，その反応中心として作用するラジカル体を選択している（Fig. 4）。

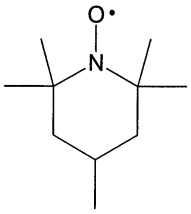


Fig. 4　Structure of the new stabilizer.

このラジカル体は，他の褪色防止剤と比べ画期的な改良効果を示すが，現像反応中に感光材料（ドナー）側に拡散すると著しく写真性に影響を及ぼすために，媒染剤に化学的に結合することにより固定化して導入した。これにより褪色防止剤を色素近傍に局在化させ，効果的な褪色防止を可能とした。

新規色材と新規褪色防止剤により実現した光堅牢性改良効果をFig. 5に示す。これらの技術により，通常の銀塩カラーペーパーレベルの光堅牢性を実現した。

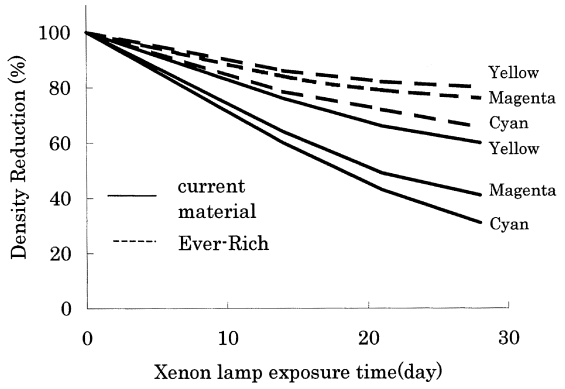


Fig. 5　Light stability of Ever-Rich and current material set.

6. 色再現性の改良

従来のピクトロ材料はすでに十分な色再現性を有しているが，今回の色素開発においてさらなる向上を行った。色素変更に伴う吸収スペクトルの変化をFig. 6に示す。マゼンタは従来品とほぼ同じ色相だが，新規シアンではイエロー領域の副吸収が少なく，シアン純色および青色系の色再現域を広げることが可能となった（Fig. 7）。イエローには長波端の吸収スペクトルがシャープなピラゾロトリアゾール色素を導入し，より鮮やかなイエローの発色を可能にした。これらにより，明度の高いレモンイエローや透明感のある鮮やかなブルー，シアン系の発色が可能となった。

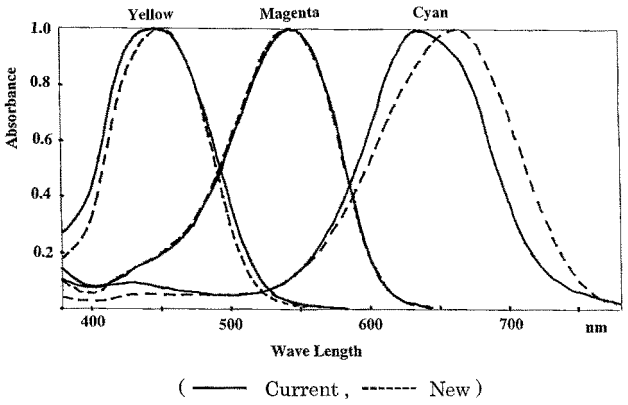


Fig. 6　Absorption spectra of the dyes.

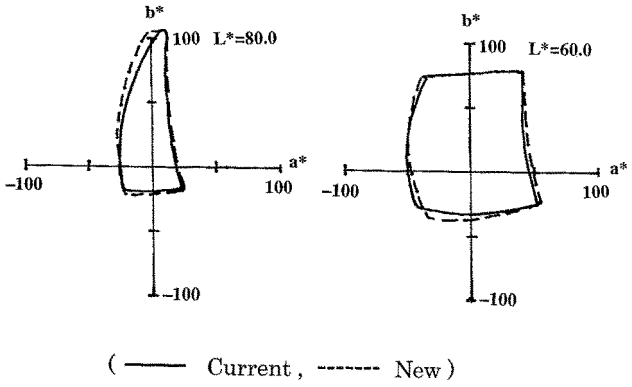


Fig. 7　Color gamut on a*b* plane.

7. 現行機器への適合性

通常，デジタルプリント材料の変更においては，新材料に最適化したカラーテーブルへの変更が必要である。特に，ピクトログラフィーシステムではキャリブレーション機能により材料のロット間差などをすべて補正し，より厳密なグレー調整を行っている。このようなシステムにおいて，色材の変更による色相の変化は，ENDバランス，キャリブレーション機構などに影響するため，カラー調整機能の補正が必要である。しかし，新ピクトロ材料（「Ever-Rich」）では，従来の材料との色相差，ENDバランスの差，現像性のすべてを感光材料の重層効果制御により補正した。これにより，感材切り替えによる各種ハードのカラーテーブル変更を不要にし，円滑な市場導入を可能とした。

8. フチYステインの改良ー新規支持体の開発ー

冒頭でも述べたが，ピクトロシステムで出力したプリントは，保存中のフチYステインの改良が光堅牢性の改良とともに重要な課題であった。

このフチYステインは，膨潤型インクジェットプリントでも見られる媒染型プリント材料に見られる特有の問題であり，2,6-di-t-butyl-4-nitorophenol（DBNP）などをはじめとする有色成分が受像シートに媒染されることで発生するケースが多くを占めることがわかった（Fig. 8）。DBNPは，世の中で広く使用されている2,6-di-t-butyl-4-methylphenol（BHT）が，窒素酸化物（NOx）と反応して生成すると推測され，これら原因物質から遮断すること以外にフチYステインを改良する有効な手段がない。そこで，新規受像紙にはバリア層を設置して，ステインの発生を1／2程度まで抑制した。

バリア層は，PVAと無機酸化物分散物とからなる複合皮膜により形成されており，バリア性に加え受像層への影響を最低に抑える観点から最適化した構成になっている。

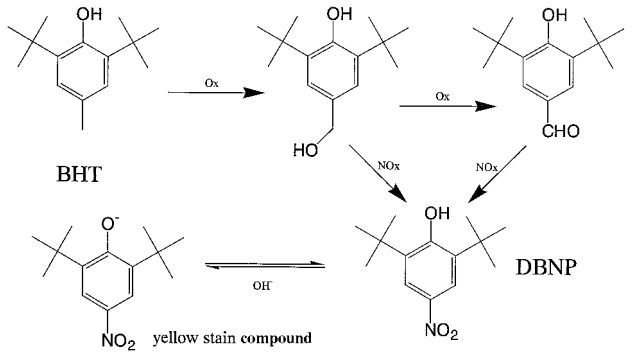


Fig. 8 Causes of edge yellow stain.

9. おわりに

近年のデジタルカラーイメージングの発展，特に，ここ1～2年の高画質デジタルカメラの急速な普及により，デジタルフォトのプリント数が増大している。これに伴い，デジタルフォト・デジタルプリントは従来の銀塩カラーペーパーと同様の光堅牢性が要求されてきている。ピクトログラフィーシステムは，今回の「Ever-Rich」の開発により，通常の銀塩カラーペーパーレベルの光堅牢性に達し，高画質デジタルプリントシステムとしてより安心して使用できるようになった。これからもさらなる品質向上を目指し，多くのユーザーニーズに応えて，市場の信頼を高めていきたい。

参考文献

1）横川拓哉，中村剛希，松本伸雄．富士フイルム研究報告．No. 37, 49 (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）田口，渡辺，瀬岡．日本写真学会H9年春季大会
4）山田，神尾，渡辺．日本写真学会1999年度年次大会

（本報告中にある“ Pictrography ”,“ ピクトロ ”,“ Pictro ”,“ ピクトロスタット ”,“ Ever-Rich ”は富士写真フイルム（株）の商標です。）

フジカラーシンプルイットケミカルシステム（NCシステム）の開発

関　裕之*，藤田　佳弘**，内山　仁由***，田中　克彦****

New Simplified Chemical System in Fuji Frontier Minilabs

Hiroyuki SEKI*, Yoshihiro FUJITA**, Kimiyoshi UCHIYAMA***, and Katsuhiko TANAKA****

Abstract

Fuji Film incorporates, in its newly-introduced Fuji Frontier Minilabs, a new and innovative chemical system. One of the advanced features of the system is one-touch replenishment of chemical supplies that is virtually foolproof. To eliminate nearly all possibilities for error accompanied by automated chemical mixing, the Frontier combines the chemical cartridges for several processes into one unique package. This also allows the chemicals to never come in contact with operators' hands. In addition, the Frontier is environmentally friendly, as all chemicals are pre-packed in 100 percent recyclable cartridges comprising crushable, thin HDPE (High Density Polyethylene) containers and cardboard cartons.

To achieve these benefits, several new technologies are incorporated into the system. These features include a single-part liquid developer concentrate, a thin, molded non-rigid HDPE container, and a built-in bottle opener, as well as a high-accuracy replenishment control system.

1．はじめに

富士写真フイルムは1984年以降，ミニラボ処理システムに対して，処理性能の安定性向上，取り扱い性の向上，処理液の環境適性および安全性の向上を目指し，その開発を進めてきた。

そして，1999年，富士写真フイルムは画期的なペーパープロセッサー“デジタルミニラボ フロンティア350”と“370”を，そして，フロンティアと組み合わせるネガフィルムプロセッサー“FP-363SC”と“563SC”を導入した。Table 1にミニラボと処理剤とのラインナップを示す。

これらミニラボシステムには“NCシステム（New Simplified Chemical System）”と名付けた革新的な技術を盛り込むことで，処理システムとしてさらなる進歩を遂げることができた[1,2]。

本稿ではこのNCシステムの特長と主な導入技術について説明を行いたい。

Photo 1　DIGITAL MINILAB Frontier 350.

Table 1　Fuji Film's New Processors and Chemicals Composing NC System.

	PROCESSOR	CHEMICAL
Paper	Frontier 350 Frontier 370 (Digital Minilabs)	CP-48S
Film	FP363SC FP563SC	CN-16S

本誌投稿論文（受理2000年10月4日）

*富士写真フイルム（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
**Fuji Photo Film U.S.A., Inc.
555 Taxter Road Elmsford, N.Y. 10523, U.S.A.
***富士写真フイルム（株）小田原工場
〒250-0001　神奈川県小田原市扇町2-12-1
***Odawara Factory, Fuji Photo Film Co., Ltd.
Odawara, Kanagawa 250-0001, Japan
****富士写真フイルム（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

2. NCシステムの特長と主な導入技術

NCシステムは以下の3点をコンセプトとして開発が行われた。

(1) 簡単でクリーンな調液作業
(2) 環境にやさしい処理システム
(3) 処理性能の安定性の向上

以下，それぞれについて詳細に述べる。

2.1 簡単でクリーンな調液作業

このコンセプトに対し，自動調液システムと小型処理剤カートリッジを開発した。Fig. 1にNCシステムで用いる処理液カートリッジを示す。

Fig. 1 Chemical cartridges for NC system.

オペレーターはこのカートリッジをプロセッサーにセットするだけである。処理液を注ぐ必要はない。Fig. 2に示すようにセットすれば作業終了である。カートリッジのセット時には，誤装填がないよう正しい種類／正しい位置にしか入らないように設計されている。そして，セットされたカートリッジは，オペレータの手をわずらわせることなく，自動的に開栓，補充液調液，容器の洗浄が行われる。空容器に処理液が残ることもない。

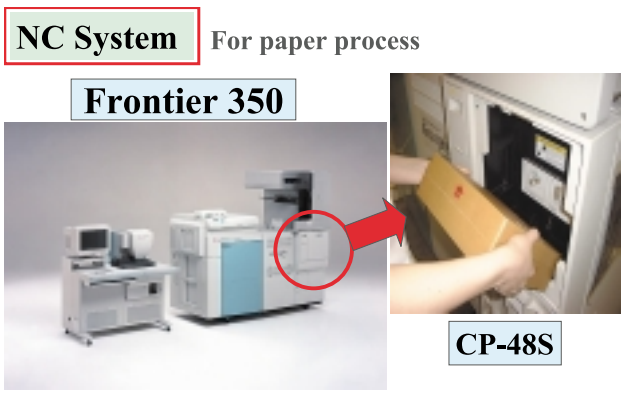


Fig. 2 Installation of cartridge for NC system.

2.1.1 自動調液システム

ここでは，Fig. 3に示す自動調液システムについて述べる。このシステムでは，補充タンクが空になると，自動調液が始まる。CP-48Sの場合，1カートリッジに3種の濃縮液が梱包されているので，3種の補充液が同時にそれぞれ調液されることになる。

現像液（CD）を例にその流れを追ってみると，まずカートリッジの下に位置するノズルが，カートリッジの栓を突き破って開栓し，それぞれの濃縮液は補充タンクに注がれる。次いで，容器が空になると開栓ノズルの先端から水が噴出され，容器の内部を洗浄する。この洗浄水は濃縮液の希釈水として用いられる。この結果，きれいに洗浄された容器と，正確に調液された補充液とが完成する。

つまり，NCシステムでは調液トラブルやオペレーターが処理液に触れることもない。とても簡単でクリーンなシステムである。

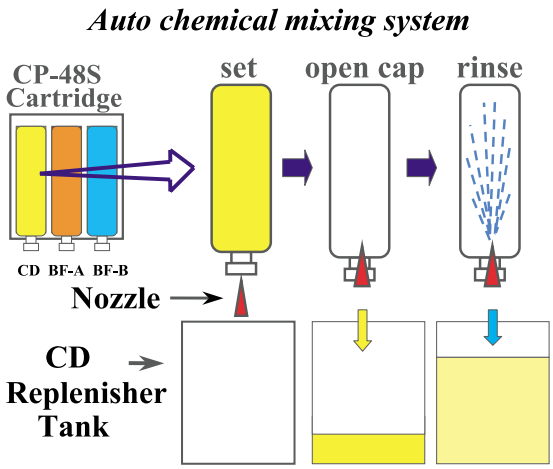


Fig. 3 Scheme of auto chemical mixing system.

2.1.2 小型処理剤カートリッジ

この特徴的な小型処理剤カートリッジ方式の補充システムを開発するにあたり，三つのポイントがあった。Fig. 4に示すように，一つは容器の数の減少であり，二つ目は補充液の濃縮，三つ目は補充量の低減である。今までの3パートの濃縮液であった処理剤から，ペーパー処理用CP-48Sとしてカラー現像液を1パート濃縮化することが最も重要な課題であった。フィルム処理用ではCN-16Sとして2パート現像濃縮化している。

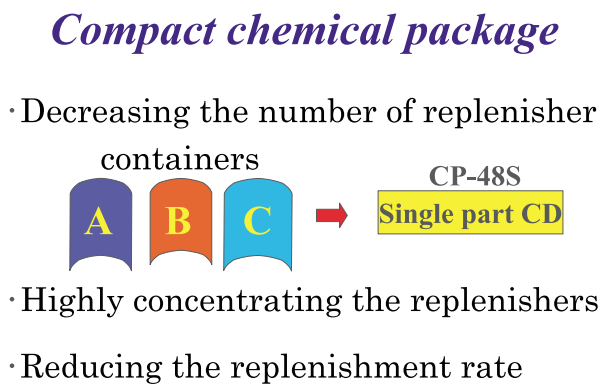


Fig. 4 Technical points for compact chemical package.

ここで，CP-48S に導入した技術内容について述べる（Fig. 5）。この処理剤の超小型濃縮液化は，すでに開発している保恒剤技術[3] を用いた世界で最も少ない現像液補充量 45ml/m² の超低補充技術と，1パート現像液濃縮技術とを組み合わせることで達成できたものである。

この現像液の濃縮化の主要技術は二つあり，一つ目は高溶解性の蛍光増白剤の開発である。われわれは今回，高い溶解性と処理後のカラーペーパーの白地を良化することを両立する新しい蛍光増白剤を導入した。二つ目は濃縮液の高 pH 化によるカラー現像主薬 CD-3 の溶解性向上である。pH12 以上において，CD-3 は pH の上昇と共に溶解性が増加する。今回，高溶解性の蛍光増白剤の導入と，高 pH 化による CD-3 の溶解性向上により，補充液に対して約 4 倍の濃縮度を持つ 1 パート現像濃縮液を開発することができた。

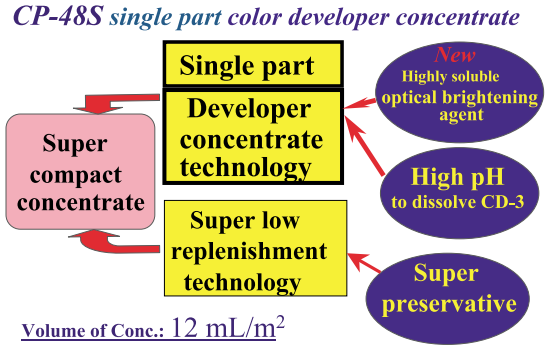


Fig. 5　Technologies incorporated in the developer concentrate.

2.2　環境にやさしい処理システム

NC システムの二つ目のコンセプトは，環境にやさしい処理システムである。この課題に対して，われわれは先に述べた超低補充化，つまり排出される処理液の低減化を実施した。さらに，100％リサイクル可能な処理液容器の開発および使用プラスチック量の削減を実施した。Fig. 6 に他のシステムとの比較データを示す。このデータから明らかなように，NC システムは処理剤製品の体積やプラスチック使用量の削減できわめて優れている。排出液量についても，すでに優れていた当社従来製品をさらに 10％もの低減化を達成した。

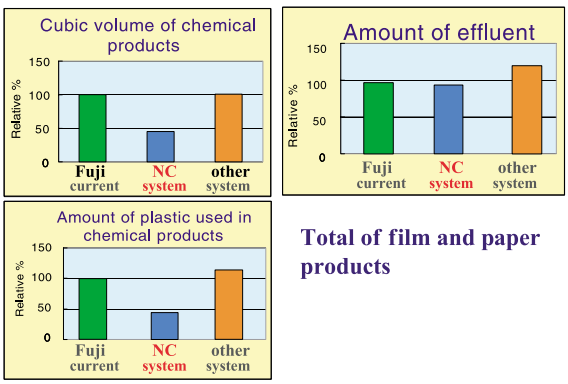


Fig. 6　Comparison with other system.

プラスチックのリサイクルに対する世界的な情勢と，プラスチックの酸素透過性を考慮して，NC システムにおいてはその処理液容器の原料として HDPE（High Density Polyethylene）を選択した。そして，使用するプラスチック量を削減するため，従来用いている容器の厚さを約半分の 0.4mm まで減らした。この薄く均一な厚さの容器を開発するには多くの問題に直面したが，改良を重ね，新しい射出ブロー成型技術を用いることで解決することができた。

過去，酸素透過性のきわめて低い多層プラスチック材料が現像液の容器として用いられてきており，現在まで HDPE は酸素透過性が高いことから，現像液の容器としては適性がないと考えられてきた。しかしながら，われわれが開発した 1 パート濃縮現像液の包材として，HDPE に適用性があることを見出した。これはこの 1 パート濃縮現像液が空気酸化に対して極めて安定であることによるものである。

このような技術開発の結果，リサイクルが容易なプラスチック原料だけを用い，さらにその使用量を削減した，薄手で簡単につぶすことのできる処理剤容器を作ることができた。また，新しく開発したこの容器は，処理液容器としての輸送／保管時安定性と，ミニラボ内での自動開栓とを両立するため，蓋部が V 状の溝を設けた特殊な形状をしている。この開発も，NC システムの実現に大きな影響を与えた。

2.3　処理性能の安定性の向上

ミニラボは設置状況によってその稼動状態が異なり，処理量として 1 日あたり 10 件から 200 件ほどの分布を持っている。したがって，ミニラボシステムとしてこのような幅広い条件において高品質の処理性能の維持が求められている。

われわれはミニラボ市場調査を行い，処理性能の安定化のためには，従来機種にすでに開発導入している蒸発補正技術[4] による液濃縮管理に加え，正確な補充量の維持と処理液の経時劣化を低減することが重量な因子であることを見出した。したがって，性能安定化の目標を達成するために，われわれは自動補充コントロールシステム（ARCS : Automatic Replenishment Control System）と，処理液の空気酸化劣化の防止技術を開発した。それぞれについて以下に説明する。

2.3.1　自動補充コントロールシステム

ここでは，CP-48S を用いたカラーペーパー処理を例として ARCS の基本的な考え方を述べる。それは，「一定量の感光材料が処理されるにあたり，それに必要な補充量が正確に計量された量として補充されるように自動的に管理する」である。つまり，カラーペーパー 111m² あたり，ちょうど 1 カートリッジの処理剤を補充するようにコントロールすることである。

Fig. 7 は，処理剤カートリッジと補充量，そしてカラーペーパーの処理量との関係を示している。すなわち，CP-48S の 1 つのカートリッジには，カラーペーパー

111m²処理されるに必要な量の現像補充濃縮液と漂白定着補充濃縮液が，製造時に正確に計量されて詰められている。ARCSは，プリンターでカウントされたカラーペーパーの使用量の情報と，補充タンクの液面レベルセンサーからの補充液使用量の情報とを判断し，それぞれの補充量がカラーペーパー111m²を処理したときになくなるように補充ポンプをコントロールするシステムである。

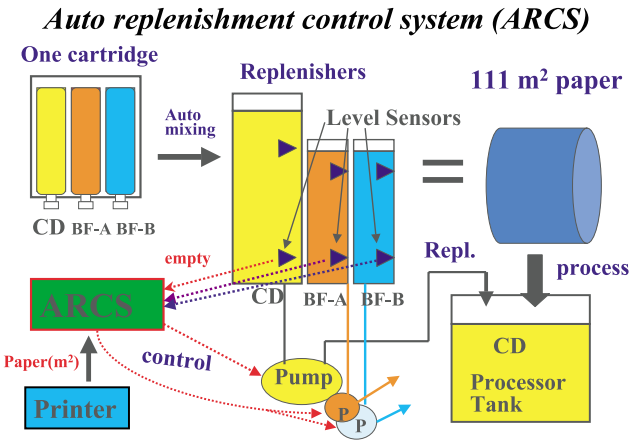


Fig. 7　Scheme of ARCS.

このコントロール方法の基本概念をFig. 8に示す。本システムでは，液面レベルセンサーからの情報で補充タンクが空になったとき，カラーペーパー処理量の情報を確認する。本来ならばこの処理量は111m²であるはずである。仮にこの値がずれていたときは，ARCSは次の1カートリッジが消費されるサイクル時に補充ポンプを自動コントロールし，正しく補充されるように補正している。

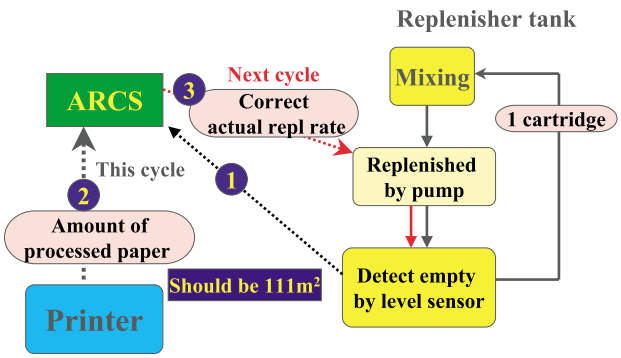


Fig. 8　Basic idea of ARCS.

ARCSはまた，すべての補充液が同時に使い切られるようにコントロールしている。これにより，本システムは現像補充濃縮液および漂白補充濃縮液を1カートリッジとして同時に交換できる利点を兼ね備えている。

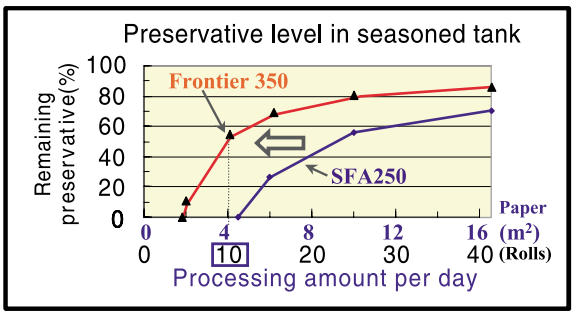
2個のカートリッジを用いるCN-16Sカラーフィルム処理でも同様のコントロールを行っている。大きいカートリッジはフィルムを200本処理分，小さいカートリッジは1,000本処理分として自動補正している。

2.3.2　空気酸化防止技術

われわれの目標は，処理量に依存しない安定的な処理性能を得ることである。処理液の劣化は主にその成分の空気酸化によって生じるため，特に少量処理時に影響を受けやい。この劣化を防ぐために，処理タンクの開口面積の低減化と，効果的な保恒剤[3,5]の導入を実施した。

フロンティアを開発するにあたり，われわれは補充タンクを含めた処理タンクの開口面積を徹底的に低減化した。Fig. 9は，カラーペーパーミニラボ現像機における現像液の安定性を比較したものである。表に示したように，フロンティア350の場合，開口面積は従来機種に比べて，現像タンクで60％まで，補充タンクで25％まで低減化することに成功した。

また，このグラフは，現像液中の保恒剤の残留量と1日あたりのカラーペーパー処理量との関係を示している。残留保恒剤量が多いほど，液が安定であることを表している。フロンティアシステムは，明らかに現行システムより有利であり，われわれは1日あたり10本程度の少量処理条件においても，安定な処理性能を維持する処理システムを開発することができた。



Open-air		Process tank	Reple. tank
surface area	Frontier350	60	25
(relatively)	SFA250	100	100

Fig. 9　Comparison of color developer stability.

3.　まとめ

われわれが開発したNCシステムは，ミニラボ装置本体／処理液処方／処理包材それぞれの開発が融合した，まさにミニラボシステム全体を革新する目的で行われてきた。このNCシステムを搭載した“デジタルミニラボ フロンティア350”をはじめとするミニラボシステムは，ミニラボオペレーターの方々の作業環境（操作性，安全性）を大幅に向上し，また，写真を楽しむ方々にきわめて高い品質の写真を提供できる，新しい時代にふさわしいシステムであると確信している。そしてまた，われわれはこの技術を発展させ，さらなるシステム開発につなげていきたいと考えている。

参考文献

1) Y. Fujita et al. New Simplified Chemical System in Fuji Frontier Minilabs. IS&T's 11th Symposium on Photofinishing Technology (Las Vegas, Jan.-Feb. 2000)

2) 小澤 良夫ほか. 富士フイルム研究報告. No. 45, 35 (2000)
3) K. Morimoto et al. Chemistry of Preservatives in Color Developer. IS&T's 43rd Annual Conference (Rochester, May 1990)
4) A. Abe et al. Improvement in Quality Assurance and Reduction of Environmental Impact in Color Photoprocessing. IS&T's 9th Symposium on Photofinishing Technology (Atlanta, Feb. 1994)
5) Y. Fujita et al. Stabilization of Fixer and Bleach-Fix—The Key for Further Reduction of Replenishment. IS&T's 10th Symposium on Photofinishing Technology (Las Vegas, Feb. 1996)

（本報告中にある“ フジカラー ”, “ シンプルイット ”, “ Fuji ”,“ Fuji Film ”は富士写真フイルム(株)の商標です。）

UDC 621.383.7＋621.397.422

新構造イメージセンサー「スーパーCCDハニカム」の原理と応用

田丸　雅也*，小田　和也*，乾谷　正史*

Principles and Applications of a New Structure Image Sensor “Super CCD”

Masaya TAMARU*, Kazuya ODA*, and Masafumi INUIYA*

Abstract

Recently, the pixel number of Digital Still Camera is on the increase. Though this trend achieved a remarkable improvement in image resolution, the simultaneous decrease of electronic capacity of each pixel caused the deterioration of total image quality due to a reduced dynamic range. To solve this problem, we have developed a new structure CCD which improves both image resolution and electronic capacity.

1. はじめに

デジタルスチルカメラ（以下DSC）の民生市場はここ数年急速な拡大を続けている。それに伴い，画質も著しく進歩しており，Lサイズのプリントとしてはすでに実用十分な画質を確保している。この高画質化を支えてきた立役者は紛れもなくCCD（Charge Coupled Device）である。Fig. 1に示すように，DSCに搭載されるCCDの画素数は増加の一途をたどっており，この多画素化傾向は今後も続いていくものと予想される。

しかし，CCDの画素数をむやみに増やしても高画質な画像が得られるとは限らない。なぜなら，CCDのチップサイズを変えずに画素数を増やした場合，確かに解像度は向上するが，それと引き換えに1画素あたりの受光面積は減少するからである。このためCCDが確保できる信号電荷量は減少し，感度やS/Nといった重要な画質特性が悪化する。すなわち，解像度と信号電荷量はトレードオフの関係にあり，これらを両立させることが高画質化の重要なポイントである。

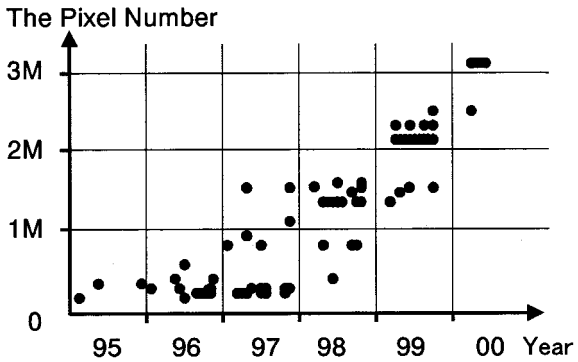


Fig. 1　Pixel number trend of digital still camera.

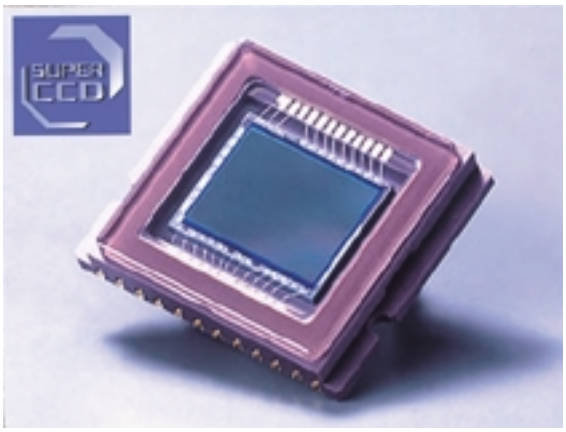


Photo 1　**Super CCD.**

解像度と信号電荷量を両立させるための第1の方法は，単純にCCDチップサイズを大型化する方法である。この方法では単位画素あたりの面積を変えずに多くの画素を配置できるため，信号電荷量を保持したまま解像度を向上することができる。しかしながら，この方法は民生用のDSCには適さない。CCDといえど半導体デバイスであり，大型化すれば歩留まりは悪化し，コストアップは避けられないからである。また，光学系も大型化する必要があるため，カメラボディも大きくなりデザイン面でも不利である。

本誌投稿論文（受理2000年10月5日）
*富士写真フイルム（株）電子映像事業部　開発部
〒351-8585　埼玉県朝霞市泉水3-11-46
*Product Planning & Development Div.
Electronic Imaging Products Div.
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Senzui, Asaka, Saitama 351-8585, Japan

第2の方法は，CCDのチップサイズを大きくせずに，単位画素面積を小さくすることによって画素数を増やす方法である。もちろん，信号電荷量の確保という面では不利であるが，CCDの微細加工技術の進歩によって集光率の向上，暗電流ノイズの減少を実現させ，実質的な信号電荷量を確保している。現在の主流はこの第2の方法であり，DSCの画素数増加はこのCCD微細加工技術の進歩によって支えられてきたといえる。

しかしながら，最近の市場評では解像度よりもむしろ多画素化に伴うS/N劣化が問題になってきている。これは激しい画素数競争の影響によって，解像度と信号電荷量のバランスを崩してでも解像度を優先させた結果といえる。そして，このことは同時にCCDの微細加工技術による信号電荷量の確保が限界に近づきつつあることを示唆している。

このような状況において求められる第3の方法は，大型化でも微細化でもなく，根本的な構造を見直すことにより，解像度と信号電荷量を両立させる新しいタイプのCCDであった。

2. スーパーCCDハニカムの開発

以上のような状況において，富士写真フイルム（株）と富士フイルムマイクロデバイス（株）は解像度と信号電荷量を両立させた新しい構造のCCDを共同開発した。それが「スーパーCCDハニカム」である。以下ではその原理と応用について説明する。

2.1 スーパーCCDハニカムの構造

スーパーCCDハニカムの構造はFig. 2のようになっている[1)]。これを従来型CCDの代表であるインターライン型CCDと比較すると，インターライン型CCDはFig. 3のようにフォトダイオード（PD）が正方格子状に配置されているのに対し，スーパーCCDハニカムは1水平ラインごとにPDの位置が1/2水平ピッチだけずれているような市松格子状に配置されている。垂直転送路はその間を縫うようにジグザグに配置されている。また，PD形状を比較すると，インターライン型CCDは長方形であるのに対し，スーパーCCDハニカムは八角形である。

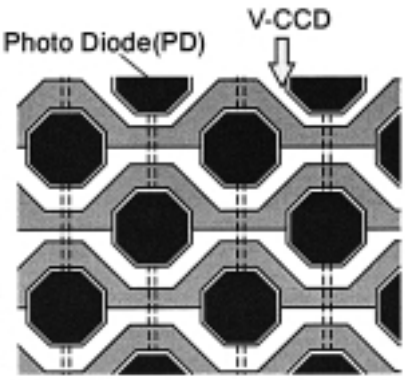


Fig. 2 Structure of Super CCD.

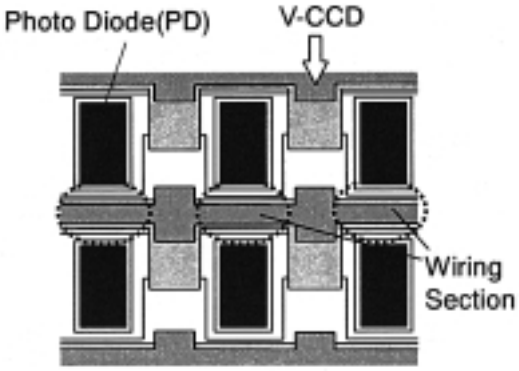


Fig. 3 Structure of interline CCD.

2.2 信号電荷量における優位性

スーパーCCDハニカムは，従来のインターライン型CCDに比べ，信号電荷量の点で有利である。

一般に，CCDでは垂直転送路（V-CCD）の各電極を水平方向に配線する必要があるが，インターライン型CCDではこの電極を配線するために，PD間配線部（Wiring Section）というスペースを設ける必要がある。しかし，このPD間配線部は信号電荷量にはまったく寄与しないスペースであり，多画素化に伴い単位画素あたりの面積が小さくなればなるほど，この無効領域の影響が大きくなる。

一方，スーパーCCDハニカムではこのPD間配線部を設ける必要がない。なぜなら，隣り合う垂直転送路が構造上接しているからであり，この接している部分を通して電極を配線することができる。したがって，CCD表面のほとんどをPDと垂直転送路のためにレイアウトすることができ，結果的に信号電荷量を多くすることができる。Fig. 4は1/2インチサイズでのインターライン型CCDに対するスーパーCCDハニカムの信号電荷量比を表したものである。このように，スーパーCCDハニカムの信号電荷量特性は，単位面積あたりの画素数が多くなればなるほど，その優位性は大きくなる。

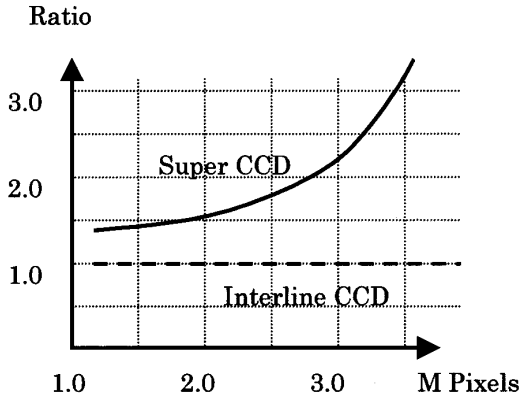


Fig. 4 Ratio of electronic charge on one pixel between Super CCD and Interline CCD.

また，PD形状が八角形であることも電荷蓄積においてメリットとなる。現在では一般に，CCD表面上にマイ

クロレンズを搭載することにより集光率を向上させている。このマイクロレンズによって形成される錯乱円がPD形状の中にすべて収まれば，マイクロレンズで集光した光を100％PDに伝えたことになる（Fig. 5（a））。しかし，カメラの絞りを開放側にすると，マイクロレンズには斜め方向から光が入射するため錯乱円が大きくなる（Fig. 5（b））。この時，インターライン型CCDのような長方形のPD形状を持つ場合は，錯乱円が遮光壁によって遮られやすくなる。これによってCCD出力が低下する現象を「F値依存の感度低下」と呼ぶ。スーパーCCDハニカムの場合，PD形状は円に近い八角形であるため，このF値依存の感度低下が起こりにくい。したがって，F値を開放側にしたときの信号電荷量は，インターライン型CCDよりも有利になる。

以上のような信号電荷量の向上は，感度，S/N，ダイナミックレンジといった画質性能の向上に貢献する。

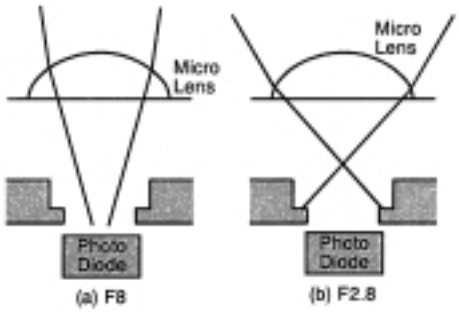


Fig. 5　Sensitivity decrease depending on F-number.

2.3　解像度における優位性

スーパーCCDハニカムは，インターライン型CCDに比べて解像度の点においても有利である。ここではまず，スーパーCCDハニカムをモノクロCCDと考えた場合の解像度優位性について述べる。

Fig. 2，Fig. 3で示したように，スーパーCCDハニカムは市松格子サンプリング構造を持ち，インターライン型CCDは正方格子サンプリング構造を持つ。以下では，スーパーCCDハニカムの45度方向の画素ピッチとインターライン型CCDの水平および垂直方向の画素ピッチが等しい場合について考える。この条件は，言い換えれば同一チップサイズで同一PD数のCCDを比較していることになる。

両者の解像度の違いを実空間で考えた場合，水平および垂直方向の白黒のラインが判別できる細かさが，Fig. 6のようにスーパーCCDハニカムの方が細かい，つまり解像度が高いことがわかる。

次に，周波数空間で考えた場合，それぞれのサンプリング構造のナイキスト周波数はFig. 7のようになる。ナイキスト周波数は，そのサンプリング構造で再現可能な帯域を意味する。Fig. 7に示すように，インターライン型CCDの再現帯域は正方形となり，その正方形を45度回転させた形がスーパーCCDハニカムの再現帯域となる。両者を比較すると，水平方向と垂直方向にはスーパーCCDハニカムの方が$\sqrt{2}$倍だけ再現帯域が伸びており，45度方向にはその反対の特性となっていることがわかる。

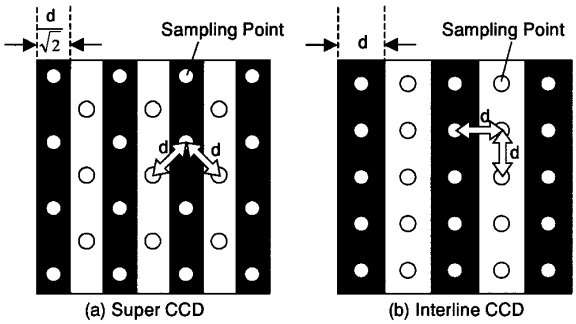


Fig. 6　Line pattern sampling.

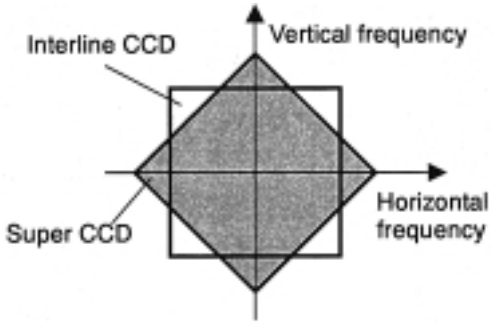


Fig. 7　Reproducible frequency band.

この特性の違いこそが，スーパーCCDハニカムが解像度的に有利な理由である。なぜなら，世の中の被写体が持つ空間周波数特性のパワースペクトル分布は，スーパーCCDハニカムの再現帯域の形に近い分布をしているからである。たとえば，Fig. 8はランダム抽出した500シーンのパワースペクトルの平均を求めたものであり，水平，垂直方向に高周波成分が分布していることがわかる。したがって，スーパーCCDハニカムは世の中の被写体を再現するのに非常に効率のよいサンプリング構造を持っていることがわかる。

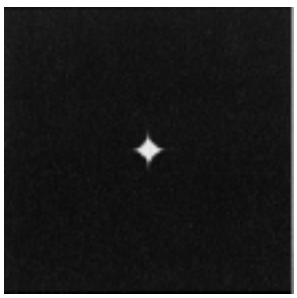


Fig. 8　Power spectrum average on about 500 scenes.

このことを図式的に示したものがFig. 9である。Fig. 9は，左の列がスーパーCCDハニカムを用いて，右の列がインターライン型CCDを用いて被写体を撮像したときの空間周波数成分の捕捉のようすを示している。両者の再現帯域を考えると，インターライン型CCDの方は高周波成分の情報欠落が大きいが，スーパーCCDハニカムではその欠落が少ないことがわかる。

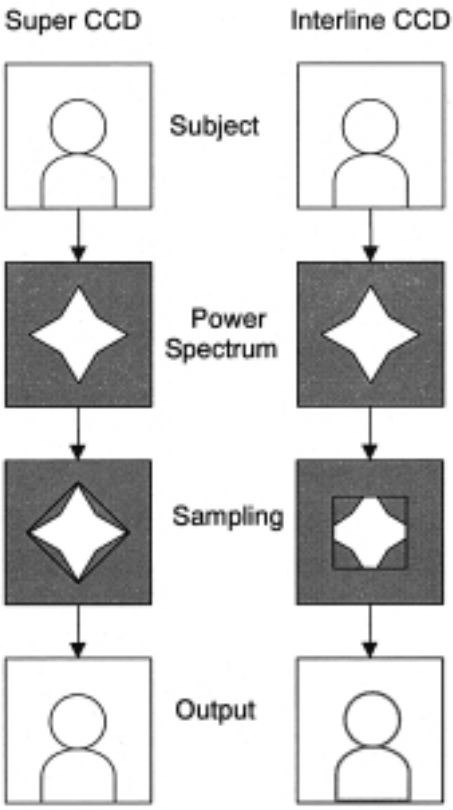


Fig. 9　Sampling characteristics.

また，人間の視覚の周波数特性は，Fig. 10 に示すように 45 度方向でレスポンスが最も低く，水平，垂直方向に最も高い[2]。この特性は，従来から画像圧縮技術などで広く利用されている。この観点から考えても，水平，垂直方向の解像度が高いスーパー CCD ハニカムは視覚的に有利な構造であるといえる。

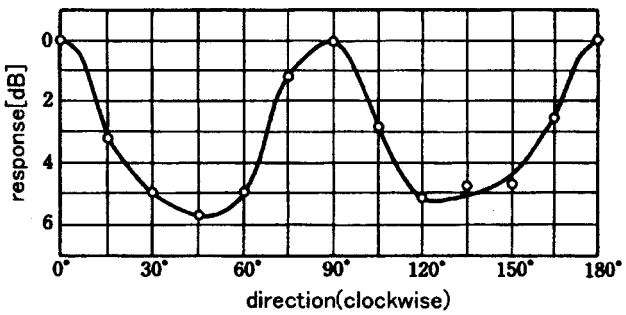


Fig. 10　Directional characteristics of human visual sensation.

2.4　カラー信号処理

次に，以上の理論を拡張し，スーパー CCD ハニカムをカラー CCD と考えた場合でも同様に解像度優位性が成り立つ理由について説明する。これは，一般の単板式カラー DSC の場合に相当する。

単板式カラー DSC の場合，1 枚の CCD 上に複数のカラーフィルタを設け，その CCD 出力を補間処理することにより，各画素ごとに RGB 信号を生成している。このプロセスをカラー信号処理と呼んでいる。

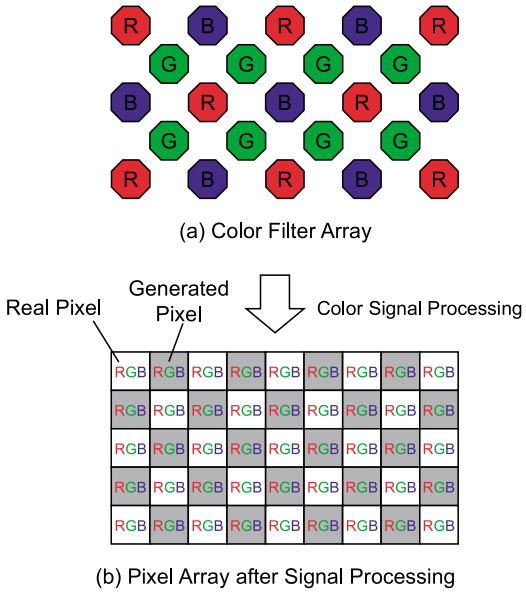


Fig. 11　Color signal processing for Super CCD.

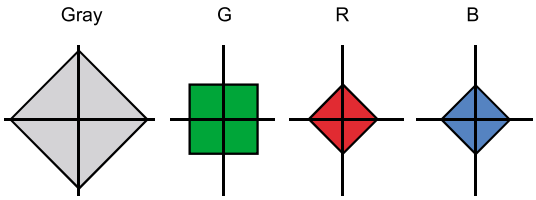


Fig. 12　Reproducible frequency band of super CCD.

Fig. 11 は，スーパー CCD ハニカムでのカラー信号処理を示したものである[3]。カラーフィルタ配列としては Fig. 11 (a) のような配列であり，この場合，それぞれのカラーフィルタ別の再現帯域は Fig. 12 のようになる。なお，Gray とは被写体をグレーと仮定した場合の再現帯域であり，これは Fig. 7 で示した再現帯域と同じである。

つまり，カラー信号処理では R,G,B の各再現帯域を Gray の再現帯域まで拡張しようとしていることになる。もちろん，実際には R,G,B は Fig. 12 のそれぞれの再現帯域を超えた情報は持たない。しかし，実際の被写体は R のみ，G のみ，B のみのような単色ではなく，中間色で構成されることが多いため，カラーフィルタの異なる隣接画素間にも高い相関が発生する。この相関を利用すれば，中間色の再現帯域を Gray の再現帯域まで近づけることができる。

このことは，高周波成分を Gray と仮定して帯域拡張することを意味し，現在の一般的なカラー信号処理アルゴリズムでもよく用いられる概念である。そして，どこまで再現帯域を伸ばせるかはその信号処理の性能次第だが，その理論限界はあくまでも Gray の範囲までである。

このように，単板式カラー DSC の場合，その解像度に関しては信号処理の性能が大きく左右する。しかし，理論限界である Gray の帯域が水平垂直方向に伸びているスーパー CCD ハニカムは，単板カラー DSC に搭載した場合でも有利であるといえる。

また，スーパーCCDハニカムのカラー信号処理の特徴は，CCD上に実際に存在する画素（実画素）の間に新たな画素を生成することである（Fig. 11（b））。これはスーパーCCDハニカムが水平，垂直方向に持っている高周波情報を一般の画像処理系（つまり，正方格子状の画像形式）において再現させるために必要な処理である。この結果，スーパーCCDハニカムを用いたDSCでは，信号処理後の画素数は必然的に実画素数の2倍となる。

われわれはスーパーCCDハニカムの開発と同時に，単板式DSCに搭載する際のカラー信号処理アルゴリズムも開発した。スーパーCCDハニカムとこの信号処理アルゴリズムの組み合わせによって，従来のDSCに比べて高い解像度を実現している。

3. 実写評価

スーパーCCDハニカムを用いた実験機で解像度チャートを撮影し，これを前述のカラー信号処理アルゴリズムで処理して画像を作成した。さらに，同一の実験機を用いてCCDだけをベイヤ配列のインターライン型CCDに載せ換えて撮影し，ベイヤ配列用のカラー信号処理アルゴリズムで処理して画像を作成した。これらの画像を同一PD数で同じ画角となるような条件で比較した結果をFig. 13に示す。

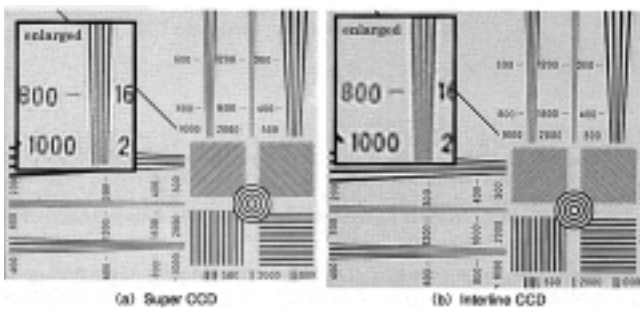


Fig. 13 Resolution chart images recorded by the two types of CCD.

この画像より，インターライン型CCDの解像度は約800TV本であるのに対し，スーパーCCDハニカムの解像度は約1,000TV本であることがわかる。この結果からも，インターライン型CCDと比べてスーパーCCDハニカムの方が解像度が勝っていることが確認できる。また，スーパーCCDハニカムによって得られた画像の鮮鋭さは，約1.6倍の画素数を持つインターライン型CCDによって得られた画像の鮮鋭さに相当するという報告もある[4]。

4. まとめ

新しく開発したスーパーCCDハニカムは，信号電荷量および解像度の点で従来のCCDよりも高いアドバンテージを持つ。われわれは，このデバイスを用いてトータル画質の向上を目指したDSCをすでに発売している（Fig. 14）。

FinePix 4700Zは，240万画素のスーパーCCDハニカムを搭載し，常用感度ISO 200を実現した光学3倍ズーム搭載のコンパクトDSCである。FinePix 40iは，単焦点ながら画質の基本性能はFinePix 4700Zとほぼ同等であり，さらにMP3プレーヤーを内蔵しつつ，よりコンパクトなボディを実現している。FinePix S1 Proは，大型（23.3×15.6mm）で340万画素のスーパーCCDハニカムを搭載し，ニコンFマウントのレンズ交換式一眼DSCである。常用感度はISO 400である。

今後も，スーパーCCDハニカムの設計，製造，処理技術をさらに発展させ，その利点を最大限に生かしたDSCの開発を目指す。

Fig. 14 Digital still cameras using Super CCD.

参考文献

1) T. Yamada et al. A Progressive Scan CCD for DSC Application. ISSCC (2000)
2) K. Hiwatashi. Spatial sine-wave responses of the human visual system. Vision Res. **8**, p.1245-1263 (1968)
3) H. Tamayama et al. High-Definition Still Image Processing System using the New Structure CCD Sensor. IS&T/SPIE's 12th International Symposium on Electronic Imaging (2000)
4) 内藤ほか. 新型撮像素子を搭載したカメラで撮影した画像の鮮鋭さ. 日本写真学会誌 **63** (3), 1-5 (2000)

（本報告中にある“スーパーCCDハニカム”，“FinePix”は富士写真フイルム（株）の商標です。）

UDC 778.68＋681.3.06

FDiサービスの色処理アーキテクチャー

竹本　文人*，大久保　彰人*，依田　章*

Color Image Processing Architecuture on FDi Service

Fumito TAKEMOTO*, Akito OHKUBO*, and Akira YODA*

Abstract

Color image processing architecture of FDi digital imaging service is designed so as to achieve high quality photo prints with high color consistency in a variety of services. We defined a reference color reproduction device and a viewing condition on which preferred color reproduction is designed. Consistent colors are reproduced on any printer or display by our color matching technology based on accurate colorimetry. Almost every shots, including improperly exposed ones, are reproduced in desired contrast and brightness by a proprietary automatic color control technology. The color image processing software is used in every service applications.

1. はじめに

パソコンやデジタルカメラ（DSC）の急速な普及を背景に，パソコンへの写真取りこみ・加工・出力といった画像の利活用やインターネットで画像を楽しむ人の数が急増している。また，DSCの画質満足度も急速に高まり，従来以上に高い画質を保ちつつ，デジタル化がもたらす加工性・伝送性など，新しい写真の楽しみ方を享受することが可能になっている。このようなデジタル化の恩恵を一般ユーザーに広めるため，富士写真フイルムは高速デジタイジング・高速レーザープリントなど独自の基本技術をベースとした機器を写真ラボ向けに導入すると共に，画像ファイル・カラーマネージメントなどの基本技術をベースにしたFDiサービスを1997年より開始し，デジタル写真インフラの整備を進めてきた[1)]。FDiサービスは，銀塩フィルムの画像を専用CD-Rに書き込むサービス，CD-Rに記録された画像データやDSCデータからのプリントサービスのほか，反射型スキャナーを使ったプリント焼き増しやPCで加工したデータからのプリントなど，多様な入出力デバイスを接続した柔軟な写真プリントサービスが可能となっている（Fig. 1）。

デジタル写真システムにおいて，ユーザーに安定した高い品質の写真プリントサービスを提供するためには，

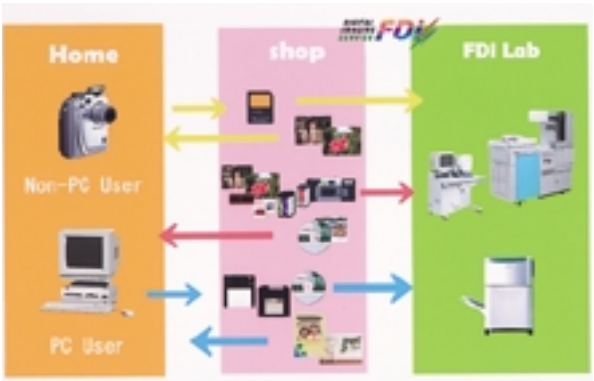


Fig. 1　FDi digital imaging service.

銀塩フィルムをスキャナーで読み取ったデータやDSCなどの撮影データを，プリントとして適した階調と色再現を与えるデータに変換することが必要である。ここでは，撮影されたシーンを見る場合とプリントを見る場合との観察環境の違いや，プリントで再現可能な階調レンジを考慮し，シーンごとに適切な明るさとカラーバランスを設定する処理が必要となる。

プリント用に最適化されたデータをどこでも忠実に再現するために，以下の色管理を一つのシステム内だけでなく，複数のラボ間で正確に行う必要がある。

（1）モニターとプリントの色対応
（2）異なるプリントデバイス間における色一致
（3）反射原稿と複製プリント間の色忠実再現

ラボ間で共通の色再現を実現するためには，画像設計の基準となるプリント再現を規定する必要がある。また，デバイス間の色合わせにはプリント色の正確な計測は必須であり，さらにこれらに基づく色変換を多様なラボアプリケーションに共通に提供することが重要である。

本誌投稿論文（受理2000年9月29日）
＊富士写真フイルム（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.
Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun,
Kanagawa 258-8538, Japan

われわれは，デジタル写真プリントサービスに適した色管理の仕組みをラボ画像処理端末のミドルウエアとして組み込んだ。以下に，画像品質保証の考え方および色管理アーキテクチャーについて述べる。

2. FDiサービスにおける色保証体系

2.1 色管理の基本的な考え方

FDiサービスにおける色管理の体系はFig. 2のように表すことができる。ネガスキャナーやDSCなど撮像系デバイス，表示デバイス，プリントスキャナーおよびプリンターの色が，共通色表現である基準プリンター（Reference Printer）色に対してそれぞれf0～f3の変換として対応付けられる。

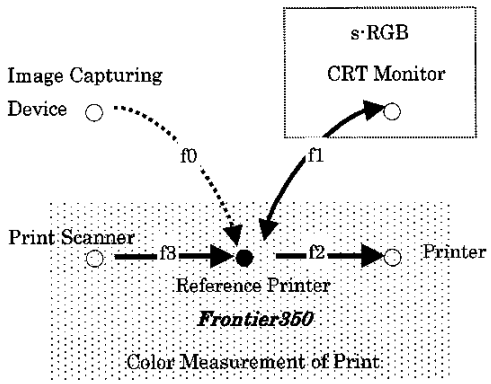


Fig. 2 Color transform between devices.

プリント再現設計ターゲットであり，色管理の核となる基準プリンターは，写真表現に十分な色再現域を有し，目標となる写真画像を再現できることが要求される。また，色管理基準として再現特性は数値で厳密に定義される必要がある。オープンな環境での画像データ交換のためには，国際標準とも対応していることが必須の条件となる。以上の観点から，基準プリントとしては，レーザー方式銀塩プリンター（Frontier 350）でプリントした時の色再現をベースに，CIE測色値により色再現特性を定義したプリントモデルを用いる。また，IECがDefault色空間として定めているsRGBと1対1の対応関係を定め，標準色空間との整合性を取っている。これを基準に，次のようにデバイス色と関係づけた。

DSCやフィルムスキャナーなどの撮像系デバイスからの入力データは，被写体の見えをプリント上で好ましく再現する変換f0を経由し，基準プリント上で最適な画像を与えるデータとなる。基準プリントの見えとsRGBで規定される標準モニターの見えをほぼ同じ印象にする変換f1が施されて，CD-R書き込みサービス用のデータが作成される。また，基準プリント色を各種のプリンター色再現域にマッピングする変換f2を介してプリントデータが作成される。この変換f2は，基準プリントに対してグレーバランスと色相の忠実再現性および階調再現性を考慮して設計されている。反射スキャナーからの入力データは，原稿プリントの色を基準プリント上で忠実に再現する変換f1が施される。

2.2 カラープリントの測色方法

基準プリントの色再現は，色の定量値であるCIE測色値で定義される。プリントの測色値は測色計を使って求めることができるが，ほとんどのカラープリント支持体に含まれる蛍光増白剤の影響により，視覚評価とは対応しないことが多い。

Fig. 3は，蛍光増白剤の量が異なる3種のカラープリント支持体（サンプルA, B, C）について実測した測色値をCIE L*a*b*表色系のa*－b*平面にプロットしたものである。一般に，色評価に用いられる色温度5000Kの蛍光灯下において，この3種のプリント支持体を視覚的に評価したところ，サンプルAとBが一致して見えた。ところが，通常の測色計による計測結果（白抜きマーク）ではサンプルAとCが一致しているような結果を示している。これは，視覚評価に用いた観察光源である色評価用蛍光灯と測色計光源の紫外域分光分布が異なることによる，蛍光増白効果の違いである。こうした違いは，写真再現に重要なハイライト表現に大きく影響する。たとえば，この測色値に基づいて色変換を行った場合，サンプルCはハイライト部が黄色味を帯びたプリントになる。

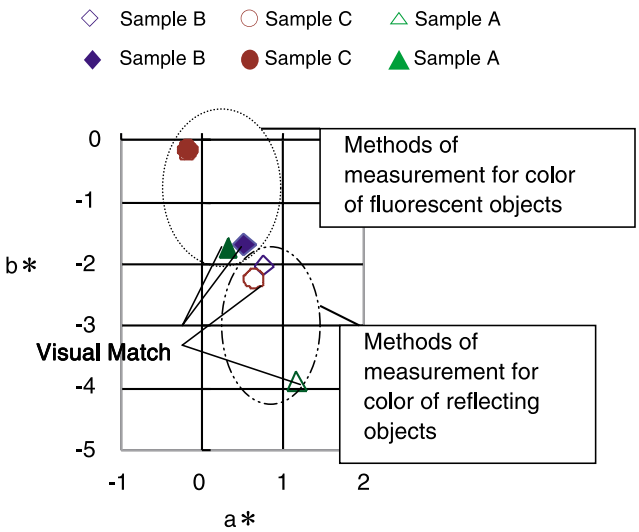


Fig. 3 Plots of colorimetric values of photographic color papers obtained with two different measurement methods. Samples A and B match visually.

われわれは，フィルターを用いて蛍光成分を除去して測定した値と，蛍光成分を含んだ通常の測色値から，観察光源下の蛍光成分の影響を見積もって補正する方法を用いた。この補正方法を用いた結果（Fig. 3の色塗りマーク）では，サンプルAとBが近い値となり，視覚的に一致して見える2つのサンプルは数値の上でも一致する。この蛍光効果を考慮した測色値算出方法は，本デジタル写真システムの色設計すべてにわたって用いられている。

3. デジタルカメラからの色変換系

撮像デバイスからの画像データをプリント上に好ましく再現するための色変換系f0の代表例として，FDi DSCプリントのフローをFig. 4に示す。DSCは撮影対象となる広い輝度域，色再現域を持つ実在シーンを，ITU-R BT.709[2]（以下，BT.709）に準拠した信号形式でエンコードする。

BT.709は，ITUが高精細度テレビ（HDTV）の撮像系の標準として推奨しているものであり，シーン輝度を基準CRT蛍光体の発光強度で置き換え，輝度信号（L）を知覚的に等間隔となるように変換したデータとして次式により定義されている。

$$V = 1.099\,L^{0.45} - 0.099 \quad \text{for } 1.0 \geqq L \geqq 0.018 \qquad (1)$$

$$V = 4.50\,L \quad \text{for } 0.018 > L \geqq 0.0$$

L；luminance of the image（$0 \leqq L \leqq 1$）

V；corresponding electrical signal

また，CRT蛍光体の三原色と参照白色の色度をTable 1のように定めている。

DSCは上記のBT.709準拠のV（R / G / B）信号を8ビットに量子化して出力する。

3.1 DSCプリントに要求される課題

DSC撮像画像をプリント上へ再現する場合，以下に示す課題がある。

(1) BT.709でエンコードされた信号から得られるシーン輝度をプリント上で再現すると，一般にコントラストの低い絵として知覚される。これは，シーンとプリントの観察環境の違い，プリントの表面反射などに起因する現象として良く知られている。このため，好ましい色調のプリントとするために階調を硬調化する必要がある。

(2) 人物の肌色，植物の緑色，空色などの記憶色をシーンに忠実に再現しても一般に好まれない。それぞれの好ましい色に変換する必要がある。

(3) 濃度，ホワイトバランスはプリントとして最適な条件にしなければならない。特に，人物の肌色は精度の高い調整が必要である。

(4) DSCの機種やメーカーごとに特性は微妙に異なる。上記の(1)～(3)の調整を正確に行うためには，DSCの機種間差を抑える必要がある。

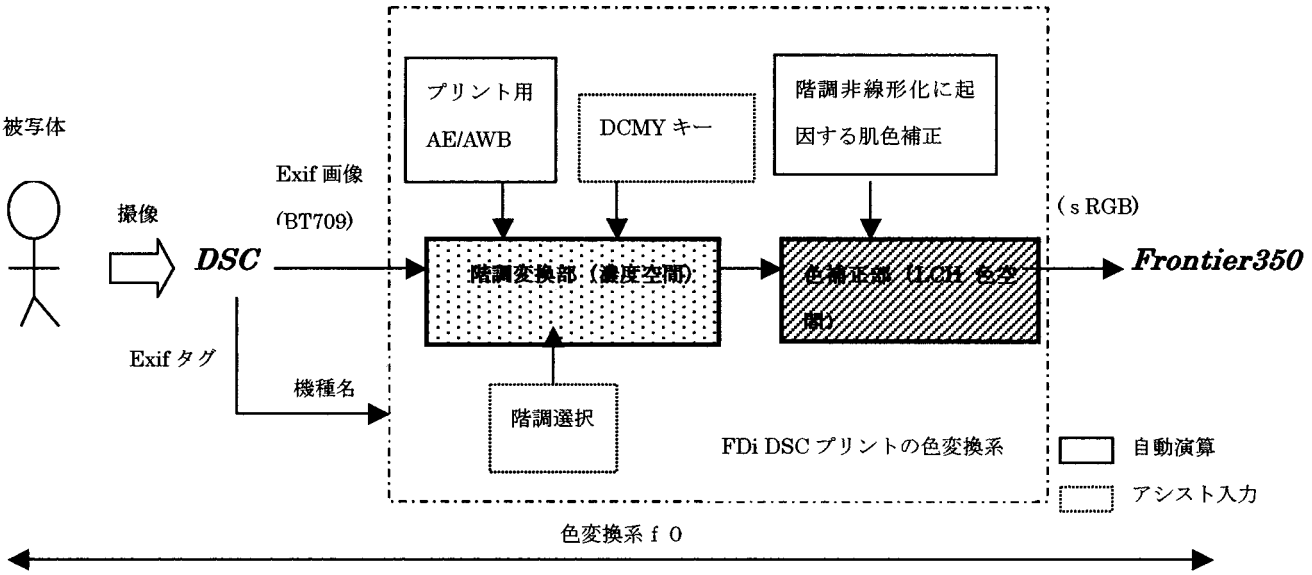


Fig. 4 Color conversion system f0.

Table 1 Chromaticity Coordinates of Primaries and Reference White.

Primary	Chromaticity coordinates (CIE1931)
Red	x=0.640, y=0.330
Green	x=0.300, y=0.600
Blue	x=0.150, y=0.060
Reference white（D65）	x=0.3127, y=0.3290

FDi DSCプリントの色変換系は，階調変換と色補正の2段階からなる構成でこれらに対応した処理を行う。前段では，シーン輝度信号を対数変換した濃度空間においてシーンからプリントへの階調特性を決めている。その後に，明度／彩度／色相（CIE L*a*b* 色空間のL*, Cab*, hab）色空間で記憶色を好ましい色に微調する。前段の階調変換部にプリント用の自動露光およびホワイトバランス制御（AE /AWB）機能を加え，色変換系の先頭でDSCの機種間差を抑えている。こうして変換された信号は，基準プリンターであるFrontier 350に対応つけられたsRGB信号として出力される。

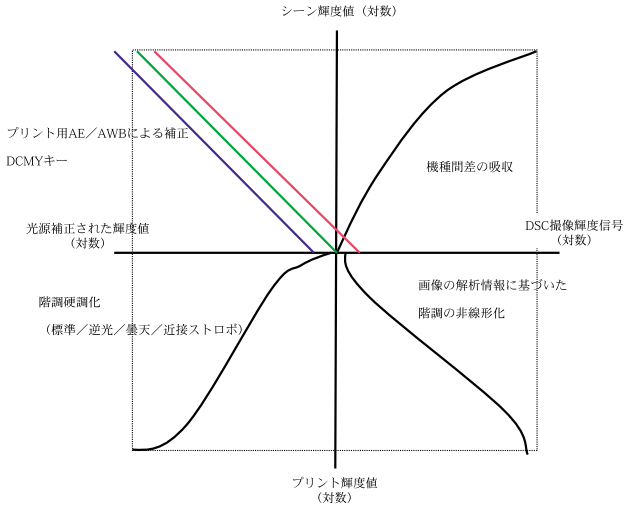


Fig. 5　Gradation curve diagram.

3.2　階調変換部

階調変換部は画質の主要部分を形成している重要な処理である。シーンに応じて画像の全体的な色，濃度および階調再現を制御する。階調変換はBT.709でエンコードされたDSC画像データからシーン輝度を算出し，さらに，対数化した濃度値に対して行う（Fig. 5）。まず，第1象限で機種ごとの色階調特性を吸収し，第2象限でプリント用AE/AWBによる露出，撮影光源の補正を行う。次に，第3象限で階調の硬調化を行い，第4象限で階調のハイライト，シャドー部の非線形化を行っている。つまり，第1，2象限で撮像デバイスと撮像条件のロバスト性に対する補正を行った上で，第3，4象限でシーンとプリント間の物理的，かつ心理的条件の違いを吸収している。

3.2.1　機種特性の吸収

多くのDSCはExif準拠[3)]の画像フォーマットを採用している。ヘッダ部（タグ）に記述されたDSCの機種名に対応した機種特性吸収ファイルにより，第一象限で機種間の色階調差を抑えている。機種特性吸収ファイルは階調特性と色再現特性を有する。前者は，グレースケールを撮影して得られたDSC信号を規格化された輝度信号（(R, G, B)=(255, 255, 255)が白色点）へ変換する。後者は，特定色の色度だけをシーンの測色値へロワードに補正する。後述する色補正部と同様の方法を用いて，肌色，植物の緑色，空色などの記憶色にウエイトを置いて補正する。

3.2.2　プリント用AE／AWB

第2象限のプリント用AE/AWBの最も重要な役割は，人物の肌色を適正な濃度と色に再現することである。撮影は屋外順光下だけでなく，逆光，曇天，ストロボ発光，タングステン光源下など，さまざまな環境下で行われる。プリント用AE/AEBは，画像のさまざまな解析情報に基づいて，撮影環境を推定し，濃度とホワイトバランスの補正値を求める。解析情報として，たとえば，累積ヒストグラムのハイライト側濃度値のような一次的な特徴量から，人物の顔を自動的に抽出し，抽出した領域の平均濃度値のような高次な特徴量まで，さまざまな情報を求めている。また，必要に応じて操作者はDCMYキーを使うことにより濃度，ホワイトバランスを補正することができる。

3.2.3　階調変換

第3象限の階調変換は，ネガ，階調特性と同様なS字型カーブであり，なおかつ中間濃度域を硬調化した特性としている。色変換系のなかで最も画質への寄与が大きい部分である。ここでは，シーンとプリントの観察環境の違いやプリントの表面反射を吸収するだけでなく，プリントとしての好ましさも加えている。階調の硬調化は画像のコントラストを高め，有彩色の彩度を増すと同時に色相の変化をもたらす。この変換では有彩色の色味も適切となるように設計している。また，最適な階調特性は画像のシーンに依存するため，標準シーンとは別に設定した逆光，曇天，近接ストロボシーン用の階調を選択できる。

第4象限では，プリントの狭い再現濃度域をできるだけ有効に活用するため，画像の解析情報に基づき，コントラストを推定し，階調のハイライト部とシャドー部を非線形化している。この変換により，画像全体のコントラストを高めながら，雪景色や雲などの階調を損なうこと無く好ましいプリントが再現できる。ただし，この階調非線形化は肌色を好ましくない方向へ変化させるため，後述する色補正との併用が必要となる。

3.3　色補正部

色補正部は，階調変換後の濃度信号をCIEのLAB信号へ変換し，主として記憶色を好ましい色に微調するもので，肌色／植物の緑色／空色の3色に加え，R / G / B /

C / M / Y の主要6色の明度／彩度／色相を独立に補正できる。また，階調の非線形化の程度に依存して肌色の彩度／色相の変化を，本色補正部で抑えている。これにより，好ましい肌色を保ちながら階調非線形化の効果を十分に出すことが可能となった。本色補正は，均等色空間である CIE L*a*b* 色空間の特性を利用し，9色それぞれ独立に中心からの距離を変数とした関数（中心1，周辺0）（Fig. 6）により入力信号に対する重み付けを行い，色補正パラメータを乗じて各色の明度／彩度／色相ごとの補正量が演算され，各色独立に明度／彩度／色相変更の程度をコントロールしている。

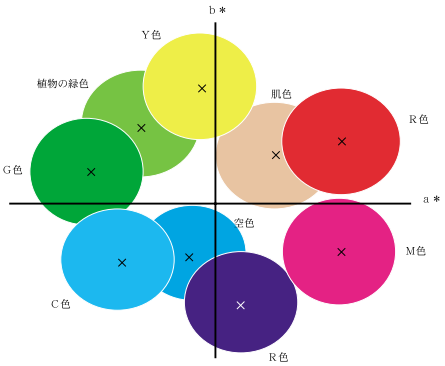


Fig. 6　Color correction function.

4.　基準プリンターと sRGB 再現

色空間の国際標準である sRGB と，当社基準プリント色を1対1に対応させることで，CRT モニター表示色とプリント再現色との対応や，各種アプリケーションからのデータとプリントとの対応を行い，パソコンやインターネット環境と写真ラボの一貫した色管理を実現している。これにより，一般 PC ユーザーは色について意識せずにデジタル写真データのハンドリングが可能となる。

4.1　想定する基準プリントと CRT モニター

基準プリント色と sRGB 標準モニター色の変換 f0 は，規定された観察環境下で両者の見えがほぼ同じ印象になるように設計されている。sRGB 標準モニターは，IEC により以下のように R, G, B 三原色と白色の色度座標，および階調特性が定義された CRT モニターである。

Red　: (0.6400,　0.3300,　0.0300)
Green　: (0.3000,　0.6000,　0.1000)
Blue　: (0.1500,　0.0600,　0.7900)
White　: (0.3127,　0.3290,　0.3583)

CIEXYZ との関係は以下のようになる。

$$\begin{bmatrix} R_{S\text{-}RGB} \\ G_{S\text{-}RGB} \\ B_{S\text{-}RGB} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3.2410 & -1.5374 & -0.4986 \\ -0.9692 & 1.8760 & 0.0416 \\ 0.0556 & -0.2040 & 1.0570 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

sRGB 標準モニターの階調特性は以下のように規定される。

$R' = 12.92R_{S\text{-}RGB}$　$(0 \leqq R_{S\text{-}RGB} \leqq 0.00304)$
$R' = 1.055R_{S\text{-}RGB}\,\hat{}\,(1.0/2.4) - 0.055$　$(0.00304 \leqq R_{S\text{-}RGB} \leqq 1)$
$R8bit = 255^{*} R'$

G, B についても同様である。

CRT の色特性が同じでも，順応輝度や順応白色などの観察環境が異なると色の見えは異なる。sRGB 色空間は Table 2 のように条件を定めることにより，色の見えを一意に規定している。

一方，基準プリントは，先に述べたように Frontier 350 によるプリントの測色値として規定され，その観察環境は ICC の PCS 観察環境に準拠したものを想定している（Table 2）。観察光源に関しては，PCS 観察条件と同じ色温度をもつ色評価用蛍光灯 F8 を用いている。

Table 2　Viewing Conditions for Print and CRT Monitor.

	PCS空間 （理想プリント観察条件）	s-RGB標準モニターの観察条件
Viewing Flare	1.00%	0.5～1.00%
Image surround	20%反射グレー	20%反射グレー
Luminance level	160～640cd/m²(200-500lux)	80cd/m²(100lux)
Adaptive white	X=0.3457 y=0.3585(D50) (照明光源：F8蛍光燈)	X=0.3127 y=0.3290(D65)

4.2　色順応変換と Gamut Mapping

sRGB と上記プリント観察光源の色温度が異なるため，sRGB から基準プリント再現色への変換 f0 では VonKries 型順応変換を用いて色順応の補正を行っている。さらに，プリント（印画紙）と sRGB 標準モニターの再現できる色の範囲は大きく異なる。Fig. 7 は，L*=45 における sRGB 標準モニターの色再現域（赤線）と基準プリンター（緑線）の色再現域を示したものである。このように色再現域が大きく異なるため，必ず色再現域を圧縮または伸張する変換（Gamut Mapping）をする必要がある。変換 f0 における Gamut Mapping では，色階調性を保存し，かつ色相をなるべく保つように，色域ごとに Mapping する方向と量を最適化している。これにより，ほぼ全再現

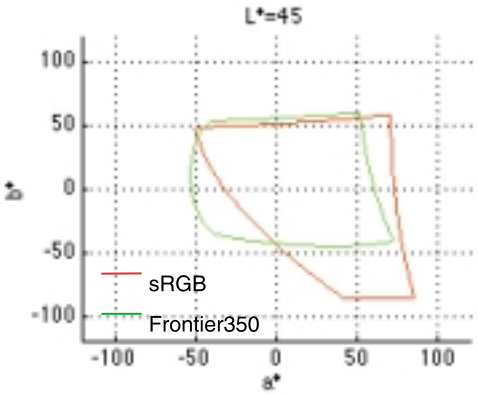


Fig. 7　Color Gamuts of sRGB & Frontier 350.

域を無駄なく使い，かつ，どの色再現域においても良好な色階調再現が得られる。

また，基準プリント→sRGB方向に変換したデータを，再度sRGB→基準プリント方向に変換した場合でも，オリジナルの基準プリント色を再現するように，Gamut Mapping変換の可逆性が保たれている。これにより，ある想定環境で，基準プリントの見えとCRTモニターの見えがほぼ同じ印象になるだけでなく，CD-Rに書き込まれたデータからのプリント色調が，同時プリントの色調と同等になる。

5. 多種デバイス間カラーマッチング

デジタルラボシステムにおいては，サービスの規模に応じてさまざまなデバイスの組み合わせが考えられ，それらのデバイス間では色が正確に合っていることが要求される。プリントデバイスでは銀塩プリント方式のほかに，サーモオートクローム方式，熱現象銀塩プリント（ピクトログラフィー）方式，電子写真方式など，対象となる種類は多く，どのようなプリント方式に対してもデータとプリント再現色の関係記述（デバイスモデリング）を高精度に行わなければならない。われわれは，独自カラーチャートと仮想色信号データを用いたデバイスモデリング法[4]を用いることで，それぞれの色再現域境界まで忠実な色再現が可能なデバイスプロファイル作成を実現している。

反射スキャナーにおいては，一般的にはIT8チャートなどをスキャンしモデリングを行う。Fig. 8の上段の図がそのモデリング過程を概念的に示した図である。左側がスキャナーのRGB空間（図ではRG面），右側がCIE L*a*b*色空間（図ではL*a*面）を表し，左図の黒丸が各カラーパッチのスキャンデータ，右図の黒丸が測色値を示す。たとえば，左図のAの黒丸と右図のAの黒丸が同じカラーパッチに対応する。これらのデータをもとに，RGB→L*a*b*の関係を参照テーブルとして求めることがモデリングである。たとえば，スキャナーデータの左側の白丸に対応するL*a*b*を求めるには，最小2乗法などを用いてRGBとL*a*b*の関係を行列で近似する方法や，その発展手法が一般的に用いられる。しかしながら，この方法は近似的な手法であり，必ずしも実測値がそのまま参照テーブルに反映されないのでデバイスプロファイルを高精度化できない。

そこで，われわれは，独自カラーチャートをスキャンすることで，Fig. 8の下段の図のように中間格子パラメータを介して補間演算する手法を開発し，デバイスモデリングを行っている。中央の図はチャートを作成する際のインデックスデータ(たとえば，プリンターのデバイスデータ)を示しており，この空間でインデックスが格子状になるようにチャートを作成してある。インデックス空間からCIEL*a*b*空間への変換は補間演算を用いて行い，スキャンデータからインデックス空間までの変換はニュートン法などの逐次演算を用いることで，補間演算と等価な変換が行える。このように補間演算と等価の計算で演算することで，スキャナーデータから測色値に変換することができるため，対象となる色空間全域をカバーするカラーチャートの実測値をすべて使うことになり，大幅に精度を高めることが可能となる。

6. 画像処理系のアーキテクチャー

前節まで述べた色変換系f0～f3を組み込んだ，FDiサービスの画像処理アーキテクチャーの全体構造をFig. 9に示す。

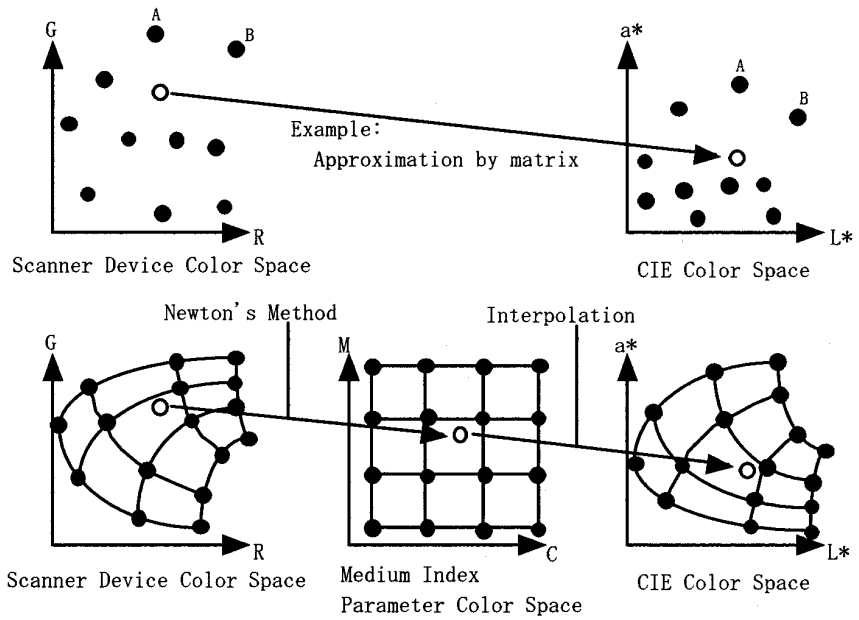


Fig. 8 Device profiling method using a medium parameter grid.

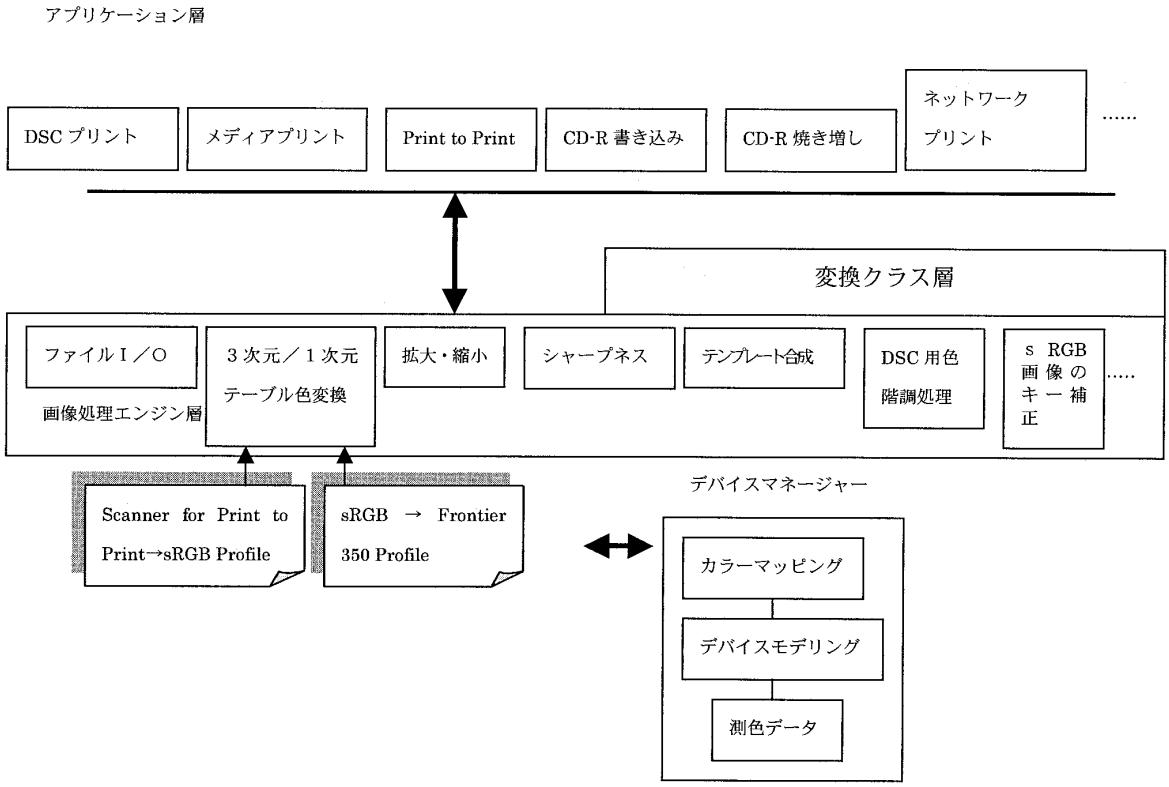


Fig. 9 Image processing architecture of FDi service.

本アーキテクチャーは，基本となる画像処理エンジン層と，これらを組み合わせて所望の画像変換を行う変換クラス層の2階層構造で構成され，その上に各種アプリケーションが構築されている。デバイスマネージャーは，入出力デバイスのプロファイルを生成，管理し，画像処理エンジン層へ渡す。

(1) 画像処理エンジン層

この層は画像処理に関係するさまざまな画像処理モジュールを用意している。

3次元および1次元テーブル色変換，拡大・縮小処理，シャープネスなど，画像処理の基本となるモジュール，DSC用の色階調処理，sRGB画像のキー補正などのセットアップに関係するモジュール，Exif画像の解凍／圧縮，入出力画像の読み込み／書き込みを行うファイルI/Oモジュール，テンプレート画像との合成を行うモジュールなどから構成される。

たとえば，DSC用の色階調処理モジュールは，画像ごとに入力デバイスの撮像信号とsRGB信号間の3次元テーブルを生成する。また，3次元テーブル色変換モジュールは，デバイスマネージャーで生成したプロファイル，あるいは画像処理エンジン層内で生成されるDSC用色階調変換3次元テーブルの補間演算を行う。

(2) 変換クラス層

この層は予め決められた画像処理を画像処理エンジン層の各モジュールを用いて実行する。

たとえば，DSCプリント処理の場合，Exif画像の解凍に始まり，色階調処理，拡大・縮小処理，シャープネス処理を行い，出力画像を生成する。ただし，演算時間の高速化を図るため，色変換処理と拡大・縮小処理は，拡大または縮小率に依存して入れ替えるようにしている。

(3) アプリケーション層

この層は画像処理エンジン層の各モジュールを単独で利用するインターフェースと，DSCプリント処理のように画像処理エンジン層の必要なモジュールを統合した変換クラスのインターフェースの2種類を提供している。

前者のインターフェースには，CD-R焼き増しサービス，ポストカードサービスなどがある。また，後者のインターフェースには，DSCプリントサービス，ユーザー作成の画像をプリントするメディアプリントサービス，CD-R書き込みサービス，プリントをコピーするPrint to Printサービス，ネットワークを経由したプリントサービスなどがある。

(4) デバイスマネージャー

デバイスマネージャーは,測色データに基づき，デバイスの色再現特性を計算し，入出力データ間の対応関係を求めて，プロファイルを生成，管理し，画像処理エンジン層へ渡す。

たとえば，プロファイルには，Print to Printサービス用として，反射スキャナーの読み取り信号とsRGB信号間の3次元テーブル，あるいはDSCプリントサービスなど用として，sRGB信

号とプリンター出力信号間の3次元テーブルがある。

7. おわりに

安価で高品質なデジタル画像入出力デバイスが次々と提供され，誰でもデジタル写真プリントを作ることが可能となっているが，その自由度ゆえにいつでも好ましいプリントを実現することは容易ではない。

われわれは，以上に述べたようなカラー画像品質保証の仕組みをミドルウエアとして組み込んだことにより，デジタル写真システムにおいても従来のネガープリント系と同様な画質管理を実現した。

今後，ますます多様化が進むデジタル写真サービスにおいて，本色管理を確実に組み込んでいくことは，デジタル化が進むラボ業界の発展に確実に貢献するものと考える。

参考文献

1) 中島，山田，大塚，加藤. FDi規格. FujiFilm Research &Development No.43, 72-80(1998)
2) ITU-R Recommendations BT.709-2(1995)
3) デジタルスチルカメラ用画像ファイルフォーマット規格(Exif), Version 2.1, Japan Electronic Industry Development Association (1998)
4) 宇佐美，大久保，依田. 印刷物を基準としたカラーマネージメントシステム. FujiFilm Research&Development No.43, 81-86 (1998)

（本報告中にある“FDi”は富士写真フイルム（株）の商標です。）

UDC 655.024＋772.96＋655.28.022.8

DDCP用レーザー熱転写記録システム－FINALPROOFの開発

下村　彰宏*，沢野　充**，栗原　延浩*

Development of FINALPROOF, A New Laser Thermal Transfer Recording System for DDCP

Akihiro SHIMOMURA*, Mitsuru SAWANO**,
and Nobuhiro KURIHARA*

Abstract

A new laser thermal transfer recording system for DDCP named “FINALPROOF” has been developed. The most significant factor of proofers is the sharpness of dot shape, which has not been satisfied by available systems. We have succeeded in developing high resolution, press-like image and stability by adopting the following.

1) Thin layer transfer technology
2) Highly heat-resistant transfer film
3) Prevention of infrared absorbing dye migration
4) Vacuum holding of recording materials
5) Stable stacking of proof prints on the stacking tray by air float
6) Prevention treatment for the curling of media and stock paper

1. はじめに

DTP環境が進む中，CTP使用先は中間のフィルム出し工程がなくなり，校正刷りやアナログ方式のプルーフからDDCP方式によるプルーフニーズが強くなってきている。本紙転写・顔料タイプのDDCPとして，富士写真フイルムではサーマルヘッド熱転写方式のFirstProofシステムを平成8年に上市している。FirstProofは擬似網点使用のA3サイズのプルーフであるが，近年，さらに高品位・高安定性で，印刷一致性に優れた大サイズのDDCPが望まれている。

本誌投稿論文（受理2000年10月4日）

* 富士写真フイルム（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

** 富士写真フイルム（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.
Miyanodai, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun,
Kanagawa 258-8538, Japan

レーザー熱転写方式は高解像度での印画が可能であり，従来からレーザー昇華方式・レーザーアブレーション方式・レーザー溶融方式等のシステムがあるが，いずれも記録網点形状がシャープでなかった（Fig. 1-①,②,③）。

われわれは薄膜熱転写方式にてシャープな網点を実現し，本紙転写・実網点出力・顔料タイプ・B2サイズの記録材料，出力機および高品位CMSソフトからなるDDCP用レーザー熱転写記録システム「FINALPROOF」を開発した（Fig. 1-④）。

以下に性能の特長，システム構成および技術的ポイントを解説する。

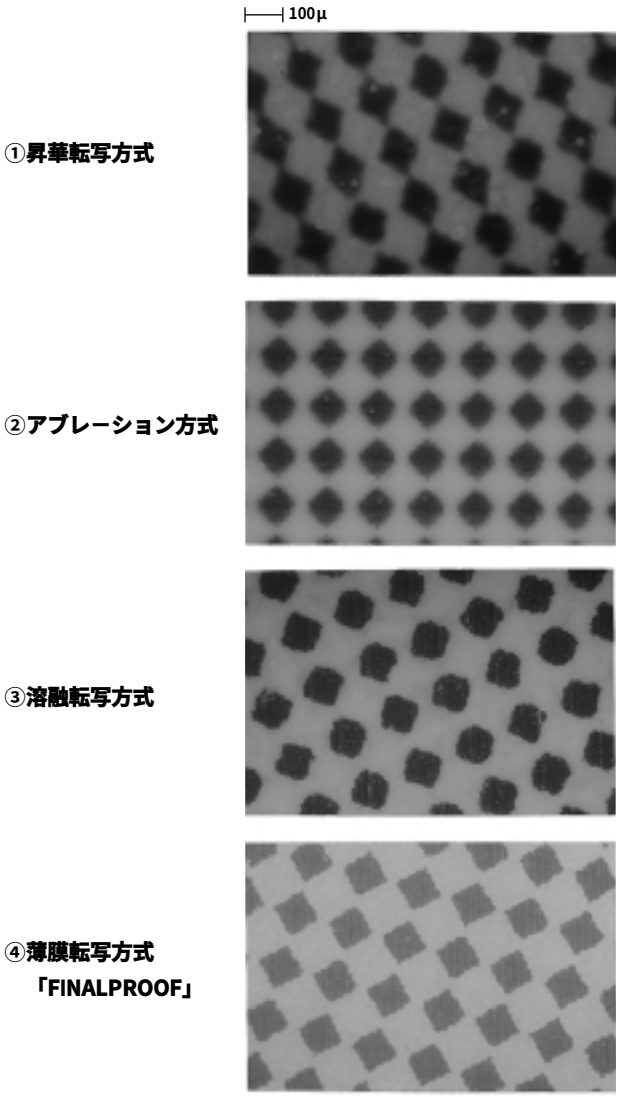


Fig. 1　Halftone dots formed by various DDCP systems.

2. FINALPROOFの性能の特長

2.1　シャープなドット形状

FINALPROOFは2400～2540dpiの解像度で印刷線数に応じた網点画像を形成する。1つ1つの網点はにじみ・欠けがほとんどなく，形状が非常にシャープであるため，ハイライトからシャドーまでの高範囲の網点をクリアーに形成することができる（Fig. 2）。

その結果，イメージセッターやCTPセッターと同じ解像度で高品位な網点出力が可能であり，印刷物近似性の良い網点と階調を再現することができる（Fig. 3, Fig. 4）。

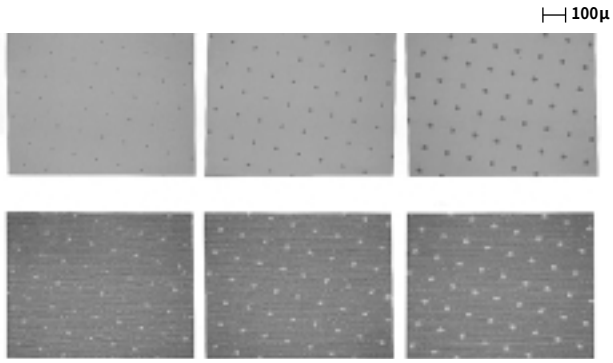


Fig. 2　Halftone dots of FINALPROOF (highlight~shadow).

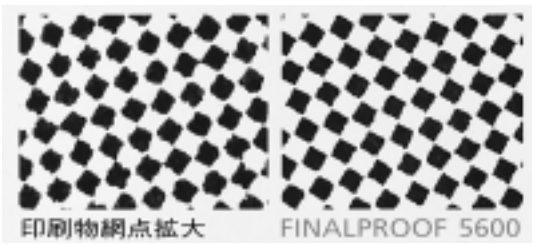


Fig. 3　Halftone dots of FINALPROOF and a lithographic print.

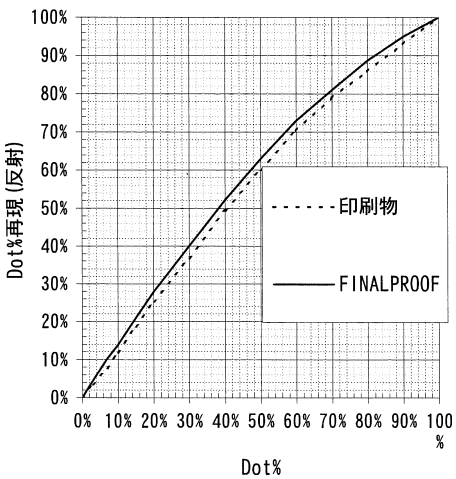


Fig. 4　Characteristic curves of FINALPROOF and a lithographic print (Japan-Color).

2.2　繰り返し再現性

FINALPROOFは網点形状がシャープであるため，レーザービームに対応した網点を忠実に再現でき，また，記録特性の環境温湿度依存性が非常に小さいため，色相・濃度とも安定した繰り返し再現性が得られる（Fig. 5, Fig. 6）。

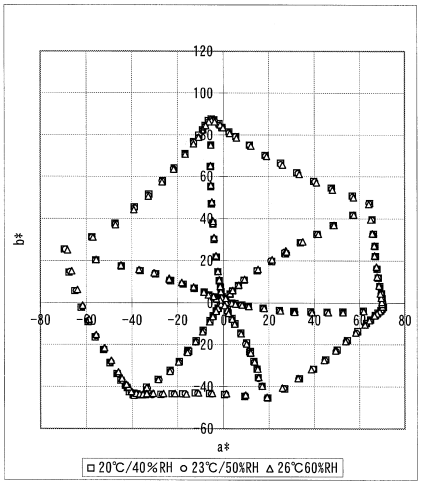


Fig. 5 Environmental influence on color hue.

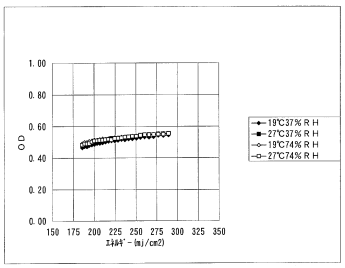


Fig. 6 Environmental influence on recorded density (50% halftone dot).

2.3 色再現

転写材料は印刷インクに使用されている着色顔料を色材として用いており，また，繰り返し再現性が良好なため，高精度のCMSを実現できる。

Fig.7にJapan-Colorの色相を示す。印刷部の色相とほぼ一致しており，蛍光灯や白熱灯など光源が変わった時の色の見え方についても印刷物と同様の変化を示す。

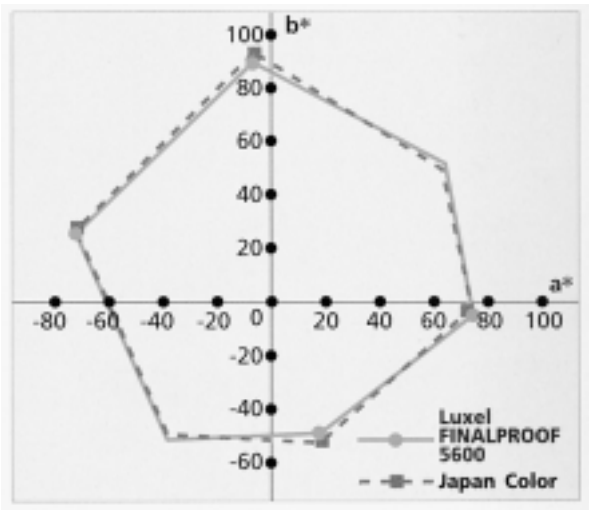


Fig. 7 Color hue of FINALPROOF and lithographic printing (Japan-color).

2.4 文字品質

ドット形状がシャープなので，微細文字の細線がきれよく再現できる（Fig. 8）。

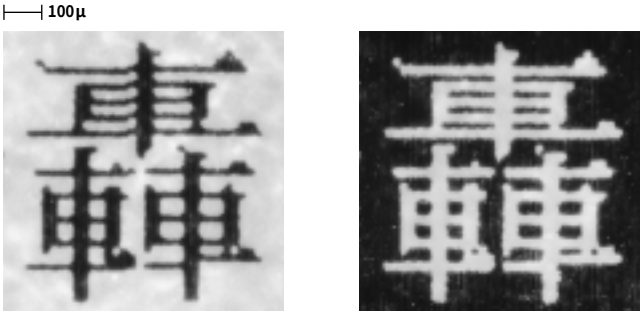


Fig. 8 Reproduction of a 2 point text.

3. 画像形成方法

3.1 レーザー熱転写画像形成プロセス

FINALPROOFの記録材料はK, C, M, Y4色の転写フィルムとレシーバーフィルムとからなり，記録は赤外レーザー光にて行う。Fig. 9に画像形成プロセスを示す。真空密着により，ドラム上にレシーバーフィルムと転写フィルムを順次セットし，830nm付近に吸収ピークを有するレーザー光にて露光を行った後，剥離する。転写フィルムの光熱変換層中の赤外吸収色素がレーザー光を熱に変換し，色材層を加熱する。加熱されて粘着性をもった色材層はレシーバーフィルムに転写される。ドラムを主走査方向に回転させ，レーザービームを副走査方向にスキャンさせることで2次元の画像を形成する。転写フィルムを置き換えてKCMY色の転写を順次行うことで，レシーバーフィルム上にフルカラー画像を形成する。

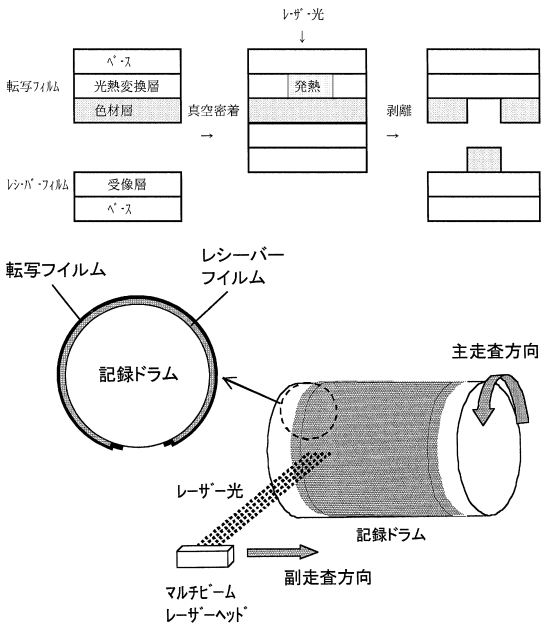


Fig. 9 Recording procedure.

3.2　印刷用紙への再転写

画像形成後の受像フィルムは，目的の印刷用紙と重ね，熱ラミネータで加熱／加圧し，受像層と画像を印刷用紙に転写する（Fig. 10）。

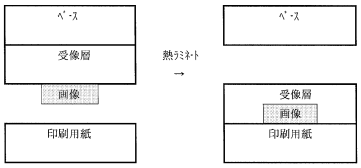


Fig. 10　Image re-transfer to stock paper.

4.　FINALPROOFの材料技術

DDCP用熱転写方式として，①昇華方式　②アブレーション方式　③熱溶融方式のものがある（Fig. 11）。①，②の方式は色材が昇華もしくは飛散する方式であるため，網点の輪郭がぼやけてしまう。一方，③の方式も溶融物が流動するのでクリヤーな輪郭が出ない。われわれは薄膜転写技術（④）を基本に，レーザー熱転写系での新たな問題点をクリヤーし，さらに高画質のものにするため，下記に述べる技術を盛り込んだ。

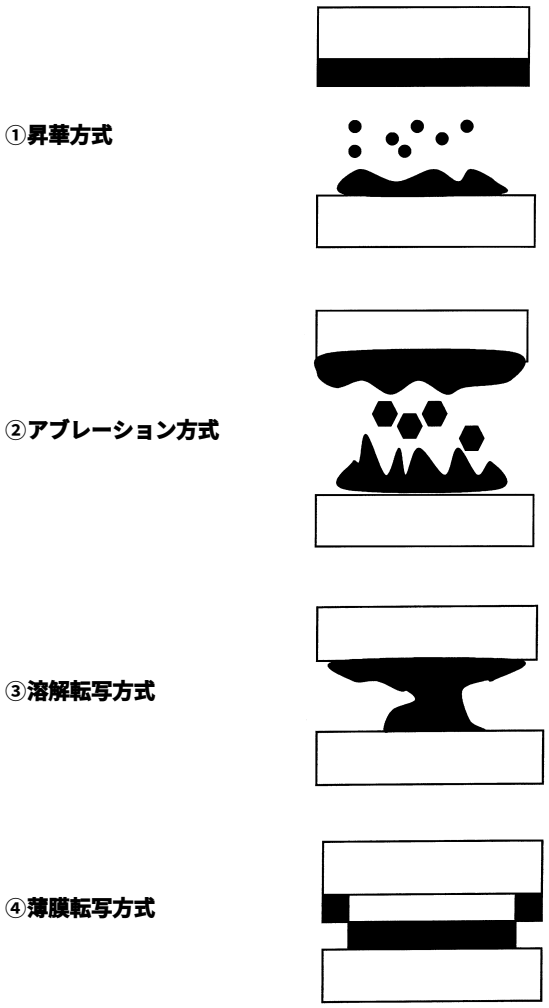


Fig. 11　Schematic comparison of laser thermal transfer systems.

4.1　ドット形状のシャープ化

レーザー光を光熱変換層で熱に変換し，隣接する色材層に伝え，色材層が受像層に接着することにより画像記録を行う。ドット形状をシャープにするためには，レーザー光により発生した熱を面方向に拡散させることなく転写界面まで伝えること，および加熱部／非加熱部の界面で色材層がシャープに破断することが必要である。これらの目的のため，光熱変換層の薄膜化と色材層の力学特性の制御が重要である。

4.1.1　光熱変換層の薄膜化

シミュレーションでは，光熱変換層は瞬間的に約700℃に達すると推定され（Fig. 12），膜が薄いと変形や破壊がおこりやすい。変形・破壊が起こると，光熱変換層が転写層とともにレシーバーフィルムに転写したり，転写像が不均一になるという実害を生じる（Fig. 13）。また，膜中に光熱変換物質を高濃度に存在させることとなり，色素の析出や隣接層への移行といった問題も発生する。光熱変換物質としては，従来カーボンが使用されることが多かったが，本材料ではカーボンに比べ使用量が少なくてすむ赤外吸収色素を用いた（Fig. 14）。バインダーは，高温でも十分な力学強度を持ち，さらに赤外吸収色素の保持性のよいポリイミド系化合物を導入した（Fig. 15）。これらにより1μ以下の薄膜化を実現した。

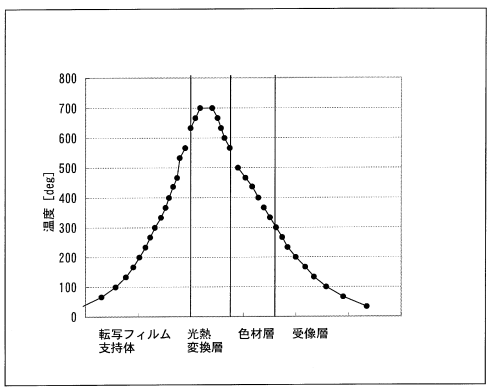


Fig. 12　The reached temperature at most　for each layer during recording.

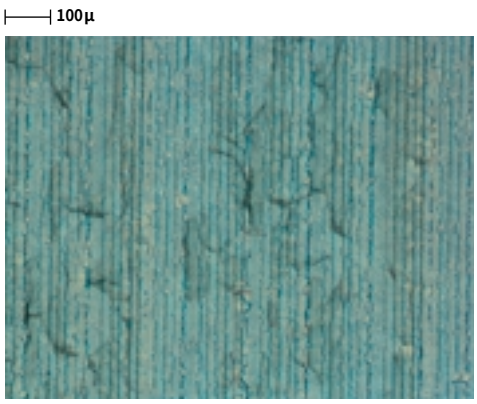


Fig. 13　Transfer of light-heat conversion layer.

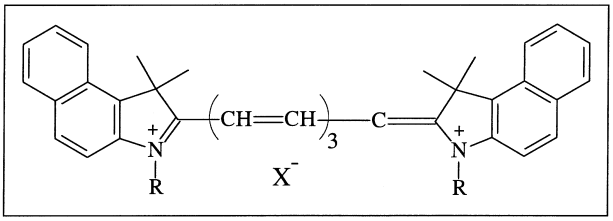


Fig. 14　Infrared absorption dye.

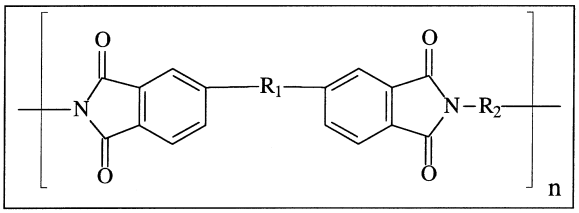


Fig. 15　Polymer used in the light-heat conversion layer.

4.1.2　色材層の特性

光熱変換層の変形が起こったり，または色材層そのものが高熱により変形すると，受像層に転写した色材層はレーザー光の副走査パターンに対応した厚みムラを生じ，そのため，画像が不均一になり，見かけの転写濃度が低下する（Fig. 16）。この傾向は色材層膜厚が薄いほど顕著である。一方，膜厚が厚いとドットのシャープさが損なわれ，かつ感度も低下する。この相反する性能を両立させるために，ワックスなどの低融点物質により転写ムラを改良した（Fig. 17）。また，ポリマーの代わりに無機微粒子添加により膜厚を上げることで，加熱部／非加熱部の界面で色材層がシャープに破断するようにし，ドットのシャープさ・感度を保ちつつ転写ムラを改良した。

ワックスなどの低融点物質は色材層表面に泣き出したり，結晶化する傾向があり，画質や材料経時安定性に問題を生じる。われわれは，色材層のポリマーとのSp値差が小さいものを使用することでポリマーとの相溶性を上げ，色材層からの分離を防止した。また，数種類の類似化合物を混合することで共融化させ結晶化を防止した（Fig. 18）。その結果，ドット形状がシャープでかつむらの少ない画像を達成することができた（Fig. 16）。

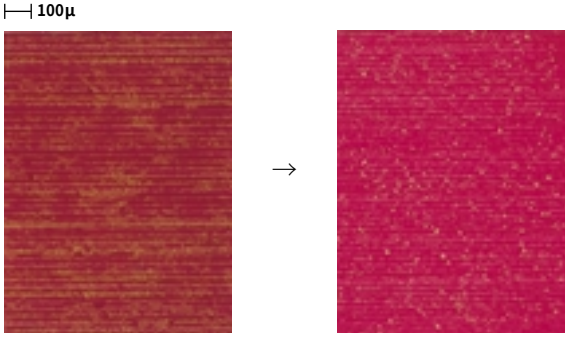


Fig. 16　Improvement of recording uniformity.

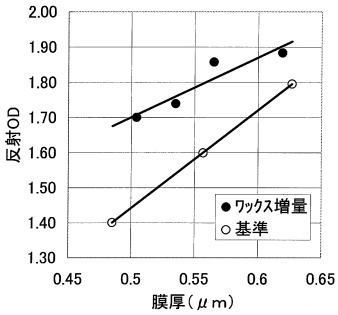


Fig. 17　Solid density vs. thickness of the colorant layer.

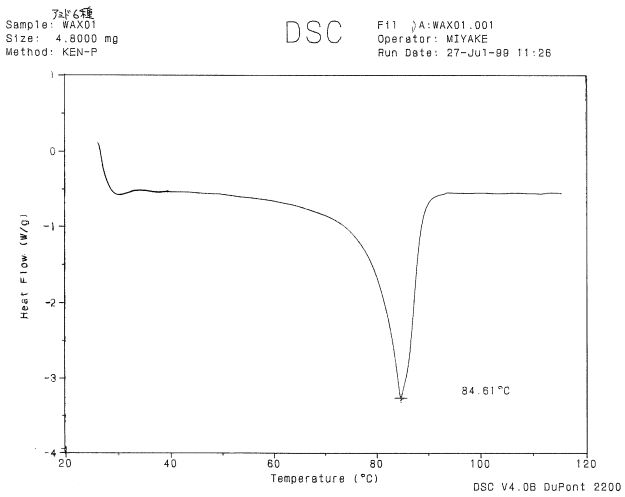


Fig. 18　Melting characteristics of the colorant layer in corporated with low melting point materials.

4.2　記録感度の温湿度依存性

塗布層が吸湿することで層の力学物性と熱物性が変化し，記録環境湿度依存性が生じる。本材料では光熱変換層の色素／バインダー，および色材層のバインダーを溶剤系にすることで温湿度依存性を少なくした。また，受像層のポリビニルブチラールの吸水性を小さくするためにポリマー疎水化技術を導入した。

4.3　色相の印刷物近似性

カラーアート・FirstProofでの顔料の色マッチング，安定分散技術に加え，レーザー熱転写システムで新たに生ずる下記の問題点をクリヤーした。

4.3.1　高耐熱性顔料

印画時に色材層にも約500°C以上の熱がかかり（Fig. 12），FirstProofで使用していた顔料では熱分解してしまうものがあった。本材料では耐熱性の高い顔料を導入した（Fig. 19）。

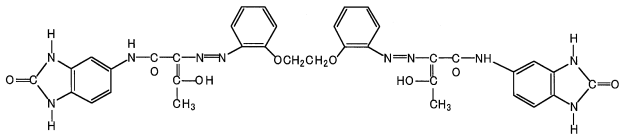


Fig. 19　Yellow pigment.

4.3.2　赤外吸収色素の拡散防止

印画時の高熱により，赤外吸収色素が光熱変換層から色材層に移行すると，色相が変化してしまう。われわれは保持力の強い赤外吸収色素／バインダーの組み合わせで光熱変換層を設計することで防止した（前述）。

4.4　高感度化

高速印画ではエネルギー不足となり，特に，レーザー副走査の間隔に対応する隙間が発生する。光熱変換層の色素高濃度化（前述），および光熱変換層・色材層の薄膜化（前述）により熱の発生／伝達の効率をあげた。さらに，加熱時色材層がわずかに流動し隙間を埋める効果と，受像層との接着性をあげる目的で，色材層へ低融点物質を添加した。また，色材層との接着性を上げ，転写した画像の強度を十分持たせるために，色材層と同じポリビニルブチラールを受像層のバインダーに使用した。

4.5　真空密着性

本システムは，真空密着によりドラム上にレシーバーフィルムと転写フィルムを保持している。材料の接着力制御により画像を形成しているため，レシーバーフィルムの受像面と転写フィルムの色材層面のクリアランスに画像転写挙動が非常に敏感である。ゴミなど異物のきっかけで材料間のクリアランスが広がってしまうと，画像欠陥や画像転写ムラが生じてしまう。リスフィルムなど，真空密着方式で保持される材料は，一般的には材料に数μオーダーの均一な凹凸をつけることで，エアーの通りをよくし，均一なクリアランスを得ている。

4.5.1　転写フィルムの表面凹凸化

2色以上の重ね印画でも真空密着性の効果を十分に出せるように，凹凸は転写フィルムにつけた。凹凸をつける方法としては，一般にエンボス処理などの後処理，塗布層へのマット剤添加があるが，材料の経時安定化のためにマット剤添加を選択した。マット剤は塗布層厚みより大きいものが必要であり，マット剤を色材層に添加すると（Fig. 20）マット剤の存在する部分の画像が欠落するという問題が発生する。われわれは最適な粒径のマット剤を光熱変換層に添加することにより，色材層そのものはほぼ均一な厚みとなるようにし（Fig. 21），マット剤による欠陥のない画像を達成した。

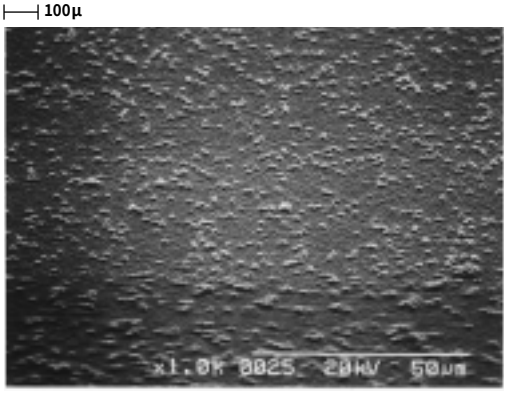


Fig. 20　Surface structure of transfer film in which particles are present in the colorant layer.

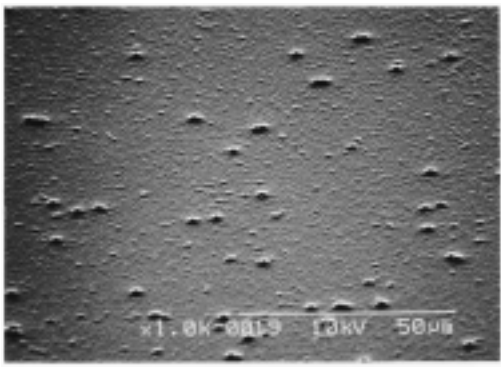


Fig. 21　Surface structure of a transfer film in which particles are present in the light-heat conversion layer.

5.　FINALPROOFのシステム化技術

5.1　レコーダー Luxel FINALPROOF 5600の構成

前章までに述べたようなシャープなドットを確実に再現するため，レコーダー側も高精度な設計をする必要がある。従来のレーザー熱転写用レコーダーと基本的構成は同様である。ハイパワーの複数のレーザーを備えた記録ヘッドが，ドラム上に固定されたレシーバーフィルムと転写フィルムにレーザーを照射して記録する，いわゆるヒートモードのアウタードラム記録システムである。その中で，以下のポイントを注意した構成とした（Fig. 22）。

5.1.1　ごみの混入を避ける

フィルム供給は，全自動ロール供給にした。少数枚のシート供給では人体から発生するごみの混入が多いので，ロール供給を採用した。

転写フィルムは4色各1ロールずつあるため，ローディングユニットが回転して各色のロールを切り替えるようにしている。各フィルムはローディング中にカッターで所定長に切断された後，ドラムに固定される。

5.1.2　記録ドラム上のレシーバーフィルムと転写フィルムの密着を強くする

フィルムの記録ドラムへの固定は真空吸着とした。メカ固定では両フィルム間の密着力を強くできないため，真空吸着を採用した。

記録ドラム上には多数の真空吸着孔を形成し，ドラム内部をブロアにより減圧にすることによりフィルムがドラムに吸着される。レシーバーフィルムが吸着されている上から転写フィルムがさらに吸着されるために，転写フィルムのサイズをレシーバーフィルムより大きくした。最も記録性能に影響の大きい転写フィルムとレシーバーフィルムの間のエアーは，受像フィルムの外の転写フィルムだけのエリアから吸引される。

5.1.3　排出台上に複数枚安定に集積する

本システムでは，B2サイズという大面積のフィルムを何枚も排出台上に重ねて集積する必要がある。熱接

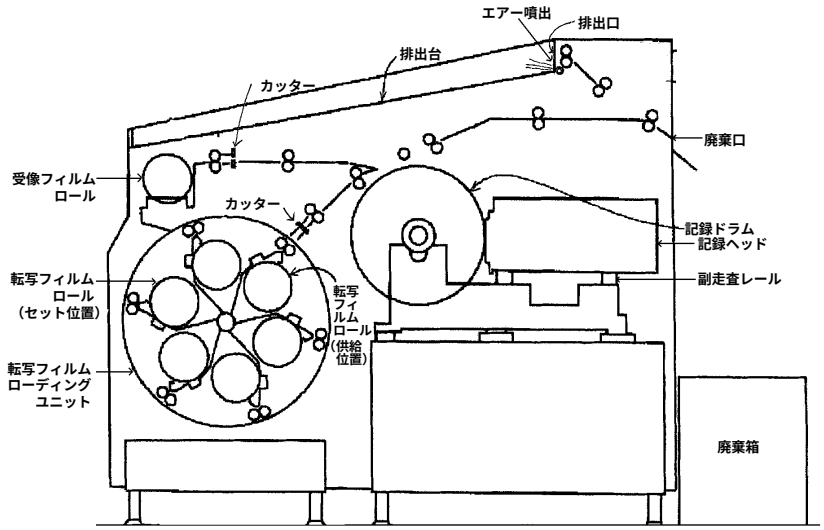


Fig. 22　Cross section of Luxel FINALPROOF5600.

着性を持つ，すでに集積されたフィルムAの受像層の上に次のシートBを排出すると，両者が貼りついてしまうことがある。貼りつくと，次のシートがきちんと排出されずにジャムが発生するので問題である。貼りつき防止には，フィルムAとBの接触を防止することが最善である。接触防止策としてはいくつかの方法が知られている。(a)排出台に段差を設け，フィルム形状を平坦でなくすことによりフィルム間にすきまをつくる方法，(b)排出口を排出台よりも高い位置にして排出フィルムを上から落とす構造にする方法，(c)エアーを両フィルムの間に噴出して後から排出されるフィルムを浮き上がらせる方法，などがある。このシステムではシートサイズがB2と非常に大きいため，(a)，(b)の方法では構造が非常に大きくなってしまうので，(c)のエアー噴出法を採用した。

5.1.4　動作シーケンス

以上のようなシステムでのシーケンスを説明する。

(1) レコーダーの副走査軸と主走査ドラム回転軸やフィルムローディングユニットが原点に復帰する。
(2) レシーバーフィルムが搬送ローラによってほどかれてドラム上にレシーバーフィルム先端が真空吸引されて固定される。
(3) ドラム上にスクイーズローラが降りてきて，レシーバーフィルムを抑えつけながらドラム回転により受像シートがさらに規定量搬送されたところで停止し，カッターによって規定長に切断される。
(4) さらに，ドラムが1周してレシーバーフィルムのローディングが終了する。
(5) 次に，1色目―黒―の転写フィルムがレシーバーフィルムと同様のシーケンスでローディングされる。
(6) 次に，記録ドラムが高速回転を始め，副走査レール上の記録ヘッドが動き始め，記録開始位置に到達したところで記録画像信号に従って記録レーザーが照射される。記録終了位置で照射を終了し，副走査レール動作，ドラム回転が停止する。副走査レール上の記録ヘッドは原点に戻す。
(7) 上にレシーバーフィルムを残したまま，転写フィルムだけを剥がしとる。そのため，転写フィルムの先端を爪でひっかけて排出方向に引っ張り出し，廃棄口から廃棄する。
(8) (5)～(7)を残りの3色分繰り返す。記録順序は黒の次は，シアン，マゼンタ，イエローの順序である。一般の印刷順序とは逆であるが，これは後の工程の本紙転写によって本紙上の色順序が逆になるからである。
(9) 4色が完了すると，最後に記録済みのレシーバーフィルムを排出台まで排出する。ドラムから剥がしとる方法は(7)の転写フィルムと同じであるが，転写フィルムと違い廃棄しないので，廃棄口まで進んだところでスイッチバックによって排出台に戻す。排出台に排出される際には，排出口の下からエアーを噴出させて複数枚の集積を可能にしている。

5.2　ラミネーター CP-5600T の構成

前節で述べたように，レコーダーで画像を印刷されたレシーバーフィルムを，印刷用紙(「本紙」と呼ぶ)に転写する工程を行うため，熱ラミネーターを使用する。この工程はFirstProofとまったく同じである[1)]。レシーバーフィルムと本紙を重ねて熱と圧力をかけると両者が接着し，その後，本紙から受像フィルムを引き剥がすと，画像と接着層だけが本紙上に残り，レシーバーフィルム支持体とクッション層は剥がれる。したがって，実用上は画像がレシーバーフィルムから本紙に転写されることになる。

5.2.1　コンパクト化

FirstProofでは，アルミニウム製のガイド板の上に本紙とレシーバーフィルムを重ねて，ヒートローラの間を通すことによって転写している。アルミニウムガイド

板を使用するのは本紙の変形を防ぐためである。

しかし，これをB2サイズの本システムに採用すると，B2より大きなアルミニウムガイド板が必要となり，装置の設置スペースが大きくなるという問題が発生する。そこで，本システムではアルミニウムガイド板を使用しないで，さらに搬送パスが180度回転して挿入側に排出されるような構造を採用することにより，設置スペースを非常にコンパクトにできた(Fig. 23)。しかし，アルミニウムガイド板を使用しないために，本紙が変形するという問題が発生した。具体的には，排出された本紙とレシーバーフィルムの対がレシーバーフィルムを内側にしてカールしてしまい，排出台の上で転がってしまう。この丸まった本紙からレシーバーフィルムを引き剥がすのは作業として非常に困難である。

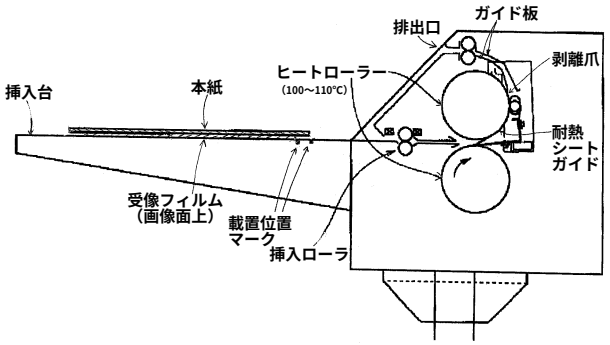


Fig. 23　Cross section of CP-5600T.

そこで，丸まりを防止する方法を考えた。本紙とレシーバーフィルムによる収縮量の差によるバイメタル効果と，熱ローラに巻きつかせる構造によるアイロン効果である。従来のように，レシーバーフィルムを本紙の上に重ねて挿入する場合には，挿入進行方向に対してのレシーバーフィルムの熱収縮が本紙の熱収縮より大きいために，バイメタル効果によるカールは上が内側となり，アイロン効果の方向と同じなので，相乗効果によりカールがひどくなる。ところが，レシーバーフィルムを本紙の下側になるように挿入すれば，バイメタル効果のカールは下向き，アイロン効果のカールは上向きとなるために，カールは相殺され問題なくなった。

5.2.2　転写の手順

本紙転写のシーケンスは，以下の通りである。レコーダーと違い，手作業の装置である。

(1) まず，本紙の種類に応じて，ヒートローラ温度と転写時搬送速度をダイヤルで設定する。

(2) 次に，挿入台の上にレシーバーフィルムを画像上で置き，画像上のほこりを除電ブラシで除去する。その上にほこりを除去した本紙を転写面下で重ねる。その際，下に置く受像フィルムより上に置く本紙のサイズの方が大きいので，レシーバーフィルムの位置が見えなくなって位置合わせがやりにくい。この作業性を改善するために，挿入台上にレシーバーフィルム・本紙それぞれの載置位置を示すマークをつけてある。本紙の方が大きい理由は，受像フィルムが本紙からずれてはみ出し，ヒートローラをレシーバーフィルムの接着層で汚してしまうことを防止するためである。

(3) レシーバーフィルム・本紙を重ねたまま挿入口に押し込むと，挿入ローラが回転して両者をヒートローラに向かって送り出す。

(4) 本紙先端がヒートローラの位置まで来たところで，ヒートローラがニップされ転写を開始する。ヒートローラは耐熱のシリコンゴムローラである。ここで，圧力と熱が同時にかけられることによって，レシーバーフィルムと本紙は接着される。ヒートローラ下流には耐熱シートでできたガイドが設置されていて，レシーバーフィルム・本紙対は上側ヒートローラと耐熱シートの間を，熱をかけたまま上方に搬送され，剥離爪の位置でヒートローラから引き剥がされてガイド板に沿って排出口まで導かれる。

(5) 排出口から出てきたレシーバーフィルム・本紙対は，接着されたまま挿入台の上に排出される。後は手作業で本紙からレシーバーフィルムを引き剥がす。

こうして，レシーバーフィルム上の画像が本紙上へ転写される。

5.3　システム構成

以上の装置を，RIP*（Raster Image Processor）に接続することによって，カラープルーフとしての機能を発揮できることになる。システムとしては，あるページデータから出力される印刷物に限りなく近い画質のプリント物が，プルーフから出力される必要がある。そこで，色や網点を印刷物に近づけるためのソフトウェアが必要である。具体的接続例を紹介する。

Celebra NT RIPという当社製のRIPからの印刷物のプルーフをとる場合，システム接続としては以下のようになる。CelebraにCTP（Computer To Plate）システムを接続する。これで出力した印刷版を印刷機にかけることによって最終印刷物が得られる。Celebraにカラープルーフとして本FINALPROOFを接続するが，その間に色や網点を印刷物に近づけるためのプルーフドライブソフトウェアとしてPDシステムを接続する(Fig. 24)。

Celebraでラスターデータに変換されたコントーン(連続調)データは，網点用の2値データに変換されてCTPシステムに出力され，最終的に印刷される。一方，同じコントーンデータはPDシステムにも出力される。PDシステムは受け取ったデータを4次元(黒，シアン，マゼンタ，イエロー)のテーブルによって前記の印刷物に色が一致するように変換する[11]。そして，最後に，前記印刷物の網点と一致するように網点用の2値データに変換し，FINALPROOFに出力する。

前記の4次元テーブルは予め実験的に作成しておき，システム内に保存してある。作成のための実験とは次

のようなものである。重要色データを，CTPシステム経由で印刷した画像と，PDシステム経由でFINALPROOF出力した画像を用意し，その測色値を比較してその差が最小になるようにテーブルを作成する。

以上，3節にわたって述べたように，前章までに述べた解像力の高い材料の能力を十分に発揮できるようなシステム構成を実現できた。

＊RIP　PostScript** やPDF** などのようなページ記述形式を出力装置に適応したラスターデータに変換する装置（ソフトウェア）

＊＊ PostScript, PDFは，Adobe Systems Incorporated（アドビシステムズ社）の商標

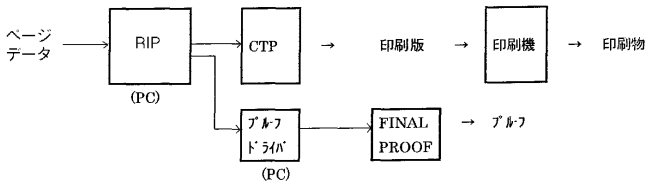


Fig. 24　Example of system configuration.

6. まとめ

以上，説明したように，解像力の高い材料とその性能を生かすシステムを開発したことにより，従来にない安定な網点カラープルーフシステムを実現できた。Fig.25にその仕様を示す。

このシステムが製版工程のデジタル化を促進し，工程の短縮，スキルレス化，印刷物の品質安定化に役立つことを願っている。

露光方式	赤外線LDマルチチャンネル露光方式
画像形成方式	レーザー薄膜熱転写方式
解像度	2540 / 2438 / 2400dpi
階調再現方式	CMYK網点方式
露光サイズ	最大　548 × 820mm
記録時間	16分45秒 （2400dpiB2サイズ・複版出力）
色調整	FUJIFILM PDシステムによる4次元LUT方式およびドットゲイン調整
RIP	Celebra NT RIP

Fig. 25　Specification of FINALPROOF

参考文献

1) 沢野充ら．FirstProofの基本技術－薄膜熱転写方式とVRスクリーン™．富士フイルム研究報告，No.43, 33-40 (1998)
2) Souter, J. J. Imaging Technol. **17**(1), 5-9 (1991)
3) Tolbert, William A. J. Imaging Sci. Technol. **37**(5), 485-9 (1993)
4) Patton, E. V. Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 261-4 (1993)
5) 竹田克之．DDCPの技術動向－CTP時代のDDCP．日本印刷学会誌．**36**(2), 105-110 (1999)
6) 北村孝司．レーザー研究．**25**(9), 621-624 (1997)
7) 北村孝司．レーザー研究．**25**(9), 625-628 (1997)
8) 屋台佳明．レーザー研究．**25**(9), 634-638 (1997)
9) 特開平11-234773
10) 特開2000-246867
11) 珠川清巳ら．網点型カラープルーファーのための高精度カラーマッチング技術．第105回印刷学会秋期研究発表会予稿集，25-28 (2000)

（本報告中にある“ FINALPROOF ”,“ FirstProof ”, “ Celebra NT RIP ”, “ FUJIFILM ”は富士写真フイルム（株）の商標です。）

UDC 655.226.251.1

新聞用フォトポリマーCTPプレートBrillia LP-NNの開発

東　達治*，岡本　安男*，近藤　俊一*，小泉　滋夫*，西川　伸夫*，
藤牧　一広*，曽呂利　忠弘*

Development of“ Brillia LP-NN ”, A New Photopolymer CTP Plate for Newspaper Printing

Tatsuji HIGASHI*, Yasuo OKAMOTO*, Shunichi KONDO*, Shigeo KOIZUMI*,
Nobuo NISHIKAWA*, Kazuhiro FUJIMAKI*, and Tadahiro SORORI*

Abstract

A new photopolymer CTP Plate “ Brillia LP-NN ” has been developed for newspaper printing. Negative working LP-NN is exposed to imagewisely modulated FD-YAG or Ar laser light. Significant requirements for desirable negative working photopolymer plates are 1) high productivity, 2) high runlength, 3) low cost, 4) environmental solution, 5) image resolution, and 6) compatibility with conventional PS plate on printing ink and fountain solution. To meet these requirements, a segmented polyurethane binder and an unsaturated monomer have been developed. The polyurethane has a moderate modulus of elasticity, a moderate strength and a great breaking energy. On the other hand the unsaturated monomer dissolves well in the polyurethane binder.

1. はじめに

1995年のDRUPA展示会では各社から実用的なCTP（Computer to Plate）システムが発表され，今日まで急速に普及発展してきている。CTP導入は，製版工程の合理化・省人化と刷版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，さらに線や文字の切れ・見当精度の向上など品質面でも優位であり，一連の印刷工程の中で大きなメリットを生んでいる[1-4]。

このような状況の下，新聞社においても近年，欧米を中心にCTPの導入が盛んに行われている。新聞印刷は商業印刷に比べ，下記のような性能が特に重要である。

（1）高生産性：100～300版（ページ）／時
（2）高耐刷性：max30万枚
（3）低コスト
（4）環境問題：銀廃液なし
（5）網点品質：900～1270dpi(dot per inch),
70～133lpi(line per inch), 2～98％
（6）従来のPS版との使用薬品互換性：新聞輪転機で使用される通常のPS版用インキ，湿し水，プレートクリーナーやブランケットクリーナー等が使用可能なことなど。

現在，新聞用のCTPシステムとしては，フォトポリマー，銀塩DTR，サーマル方式が提案されている。Table 1に各方式の特徴を示す。高生産性，高耐刷性が可能であるフォトポリマー方式が新聞分野に最適な方式であることがわかる。

富士写真フイルムはフォトポリマーCTPプレートとして，Arレーザー（488nm）およびFD-YAGレーザー（532nm）の両方に対応する一般商印用Brillia LP-NSを開発し，市場で好評を得ている[1, 4]。今回新聞専用の高耐刷かつ新聞用高速セッターに対応する高生産性のBrillia LP-NNを開発したので，その特長と技術について説明する。また，Table 2にLP-NNの仕様を示す。

Table 1　Comparison of CTP Plates for Newspaper Printing.

タイプ	メーカー	版	生産性	耐刷性	コスト	環境問題	網点品質	薬品互換性	欧州新聞社導入実績
フォトポリマー	富士フイルム Agfa 三菱化学	LP-NN N90A,N91 LY5	○	○	○	○	○	○	70％
銀塩DTR	Agfa	Silverlith Lithostar Plus	○	△	○	× 銀廃液	○	○	30％
サーマル	KPG	T96	×	?	?	○	○	?	0％

本誌投稿論文（受理2000年10月13日）
＊富士写真フイルム（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

Table 2　Specifications of Brillia LP-NN.

方式	重合型フォトポリマー(ネガ)
使用分野	新聞
光源	Ar 488nm、FD-YAG 532nm
感度	min0.2mJ/cm²
版厚	0.2 、0.3mm
解像度	2-98%　100lpi
ハンドリング時間	
白灯	不可
UVカット(C20)	不可
黄灯(G10フィルター)	不可
赤灯(A10フィルター)	30分
処理液	
現像液／補充液	LP-DWE／LP-DRWE
フィニッシャー	FN-6:水=1:3
耐刷性	
0.2mJ/cm²露光時	20万枚
0.4mJ/cm²露光時	30万枚

2. LP-NNの画像形成メカニズム

LP-NNは，AL支持体上に，順次接着層，光重合性感光層，酸素遮断層（OC = Over Coat層）からなっており，Fig. 1に示すようなメカニズムで画像を形成する。

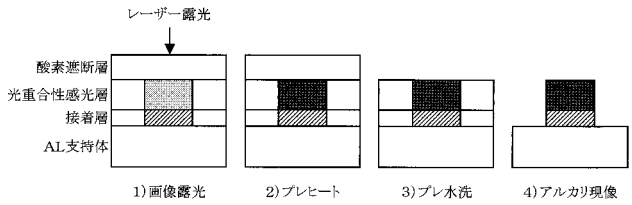


Fig. 1　Imaging processes for LP-NN.

(1) 画像露光

レーザー光を吸収した励起状態の色素と光重合開始剤との相互作用により，光重合開始剤が分解し，ラジカルを発生する。発生したラジカルにより，モノマーが重合し画像形成するとともに，Fig. 2に示す接着層と感光層を共有結合により強固に接着する。

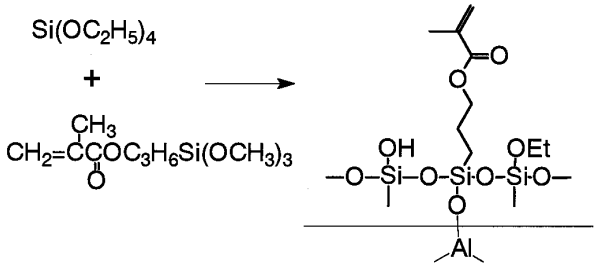


Fig. 2　Photo-induced adhesion mechanism.

(2) プレヒート

光重合性感光層の重合を促進させ，耐刷性を向上させる。

(3) プレ水洗

ポリビニルアルコール（= PVA）からなる酸素遮断層を水洗除去する。

(4) アルカリ現像

未露光部の光重合性感光層と接着層をアルカリ現像液により除去する。接着層にはアルカリ可溶性の機能を付与し，現像により十分な親水性が得られるように設計した。

3. LP-NNの技術

LP-NNには，高耐刷性を得るため，新規な高強度ウレタン樹脂を開発した。ウレタン樹脂は，その組成によりハードセグメントとソフトセグメントの比率が異なるため，膜物性が大きく変化する。Fig. 3に3種類のウレタン樹脂単独膜の応力－歪み曲線とそれらの樹脂を用いた時の耐刷性を示すが，適度な弾性率と適度な伸びを有し，大きな破断エネルギー，つまり強い膜強度を有するB）の樹脂が高耐刷性を示した。印刷工程は，湿し水とインクの存在下でのゴムブランケットとの摩擦衝撃工程と考えられるため，高耐刷性を得るためのバインダーの性質として摩擦や衝撃に耐えうる膜強度が必要であることを示している。LP-NNにはB）のような膜強度特性を有し，モノマーとの相溶性（Fig. 4）を十分に考慮して設計を行なったウレタン樹脂を採用した。

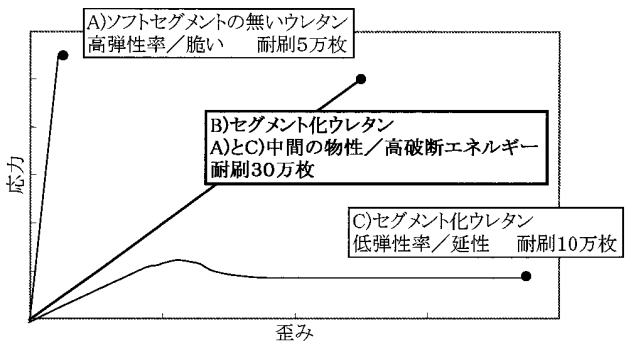


Fig. 3　Stress-strain curve and runlength dependence on polymer binder structure.

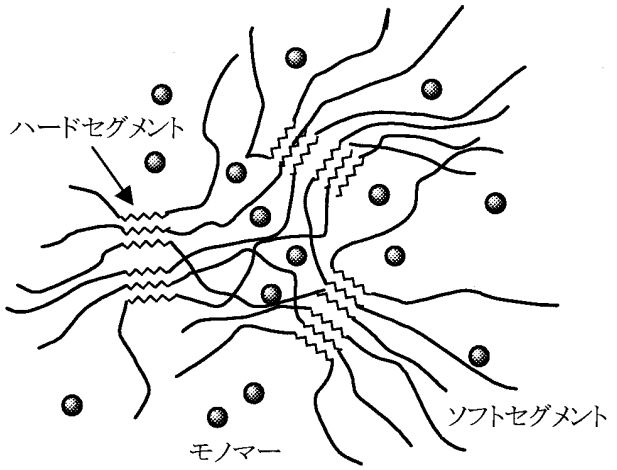


Fig. 4　Micro-structure of the photopolymer layer.

Fig. 5 に各現像処理工程による耐刷性の変化を，富士写真フイルムの一般商業印刷用フォトポリマー型CTPプレート Brillia LP-NS と比較して示す。露光することにより感光層が重合し，さらにプレヒートにより重合が促進されて耐刷性が向上している。しかしながら，現像により若干耐刷性が低下する。ただし，LP-NN は LP-NS に比べ，現像による耐刷劣化度合いが少ないことがわかる。どの工程においてもウレタン樹脂を用いた LP-NN の方が高耐刷性を示しているが，特に，現像による耐刷劣化が少ないことがわかる。これは，水素結合による強いウレタンバインダー凝集によって現像液の浸透性が少なくなり，感光層が膨潤したり，感光層と AL 支持体界面を溶解することを低減しているためと推察される。

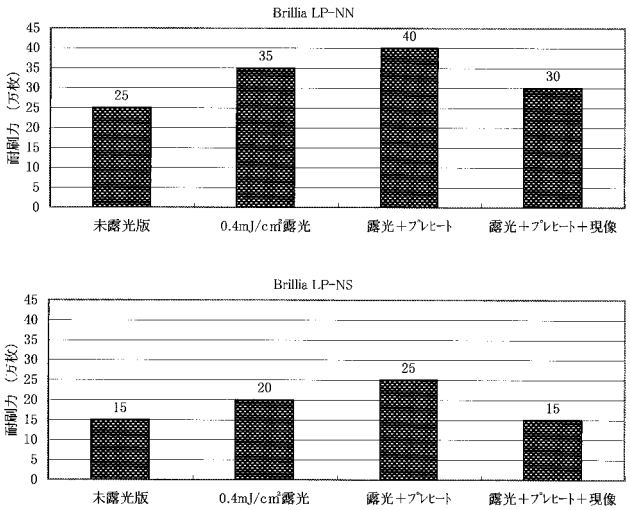


Fig. 5　Effect of development on runlength.

Fig. 6 には，0.4mJ/cm²露光，プレヒート後，OC 層を除去した版の画像部へのアルカリ現像液浸透性を静電容量により調べた結果を示すが，この推察を示唆している。

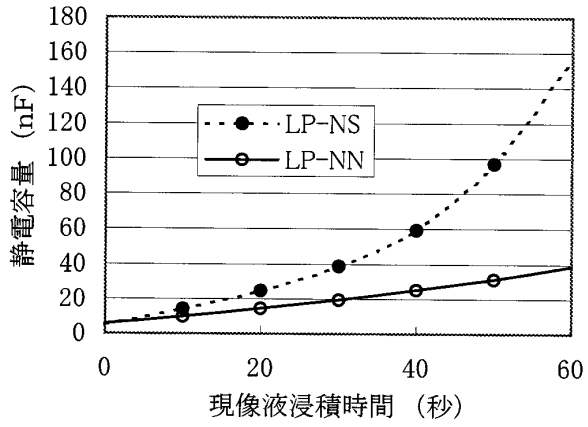


Fig. 6　Static electric capacity of plate vs. developing time.

4. LP-NN の特性

4.1 露光特性

Fig. 7 に，LP-NN の特性曲線を示す。セッターのフレア（散乱光や反射光）の影響を受けにくくするために，特性曲線が硬調になるように設計した。このために，一般的にフレアの影響が大きいインナードラム方式のセッターでもまったく問題なく使用可能である。

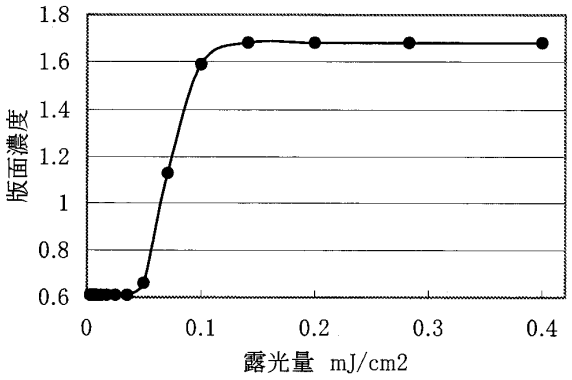


Fig. 7　Photographic response of LP-NN.

4.2 網点再現性

Fig. 8 に，100lpi，1000dpi，0.4mJ/cm²で露光した時のハイライトとシャドー部の網点再現性を示す。2～98％まで良く再現していることがわかる。Fig. 9 の調子再現性カーブを示すが，キャリブレーションをかけることによって直線に補正できることがわかる。

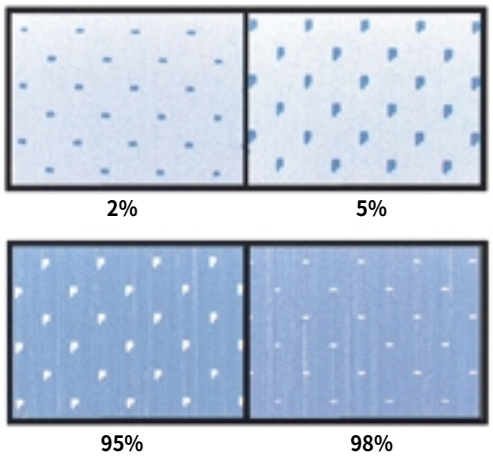


Fig. 8　Dot qualities (100lpi, 1000dpi, 0.4mJ/cm²).

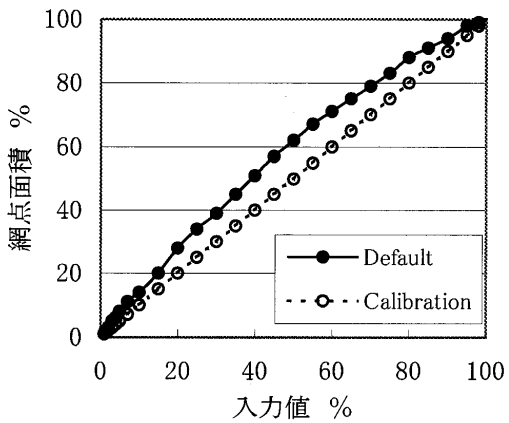


Fig. 9　Tone reproduction curve of LP-NN.

4.3 経時安定性

一般的に，フォトポリマー型プレートは，高温状態での輸送や保管中に開始系が徐々に分解し，ラジカルが発生する。これにより，モノマーが暗重合し，現像不良を発生しやすい。このために，フォトポリマー型CTPプレートの経時安定性確保はきわめて重要な課題である。LP-NNはLP-NS同様，他社と比較してきわめて経時安定性の良い開始系（レーザー吸収色素，光重合開始剤，増感助剤）を用いている。このため，感材として非常に高い経時安定性を有している。

4.4 印刷適性

LP-NNは富士写真フイルムのPS版で定評のあるマルチグレイン支持体を用いているため，優れた印刷適性（汚れにくさ，水／インキバランス，刷り易さなど）を有する。また，印刷スタート時における着肉性に問題はなく，損紙率も従来の新聞用コンベンショナルPS版と差はない。

Fig. 10に，露光量と耐刷性の関係を示す。耐刷性は露光量の影響を強く受け，露光量が多いほどモノマーの重合が進行して高い耐刷性を示す。Fig. 11に印刷での5％ハイライト部を示すが，30万枚まで変化していないことがわかる。

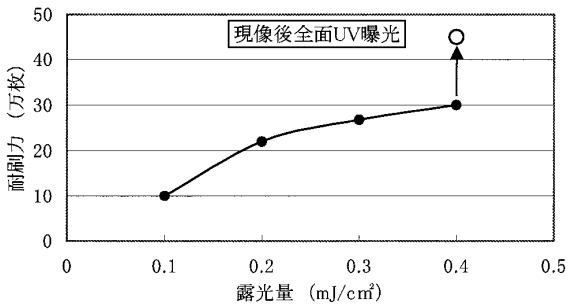


Fig. 10　Runlength of Brillia LP-NN.

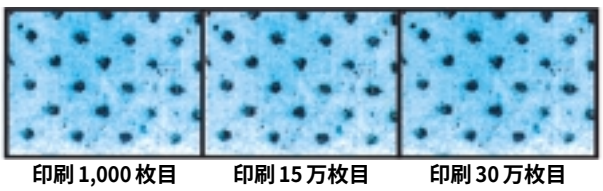


Fig. 11　5% Dot in the final print.

さらに耐刷性が必要な場合には，現像処理後に通常のPS版のUV露光機や富士写真フイルムのフラッシュキュアリング装置を用いて全面UV光で曝光することにより，耐刷性を飛躍的に向上させることも可能である。

5. システム

5.1 セッター

LP-NNは広い露光ラチチュードを有し，Arレーザー（488nm）やFD-YAGレーザー（532nm）を搭載した新聞用セッターで製版可能である。Table 3にLP-NNに適合する新聞用セッターの例を示すが，Agfa社のPolaris，Autologic社のAPS3850CTP，ECRM社のWildcatなど，種々のセッターで実際に用いられている。新聞社では生産性が重要であり，高速描画性，高速搬送性に有利なポリゴンミラーを用いたフラットベッド型が近年主流になっている。

Table 3　Platesetter for LP-NN.

メーカー	機種	方式	生産性
Autologic(Aii)	APS3850CTP	フラットベッド	97版/hr
Autologic(Aii)	APS3850CTP Wide	フラットベッド	240版/hr
ECRM	Wildcat	*)	
Agfa	Polaris100	フラットベッド	120版/hr
Agfa	Polaris200	フラットベッド	235版/hr
Western Lithotech	DiamondSetter435	フラットベッド	230版/hr
Krause	LS/N	インナードラム	120版/hr
Krause	LS-Jet	フラットベッド	180版/hr
PurupEskofot	DMX2737	インナードラム	100版/hr
K&F Printing	LaserExpress	フラットベッド	200版/hr

*)主走査方向:フラット、副走査方向:湾曲したインナー方式

5.2 自動現像機

LP-NNは広い現像ラチチュードを有し，現像浴に20秒以上浸積する方式で，現像ブラシが搭載された自動現像機で処理可能である。Table 4に適合する自動現像機の例を示す。富士写真フイルムの推奨自動現像機としては，1.2m/minで処理できるFLP82Newsをはじめ，高速セッター用自動現像機として，1.8m/minで処理できるFLP85NFS（85cm幅対応）やFLP105NF（105cm幅対応）も準備している。

Table 4　Processor for LP-NN.

メーカー	機種	処理速度	現像幅
富士フイルム	FLP82News	1.2m/min	82cm
	FLP85NFS	1.8m/min	85cm
	FLP105NF	1.8m/min	105cm
Krause	EMG	0.9m/min	85cm
G&J	InterPlater85HD	1.35m/min	85cm
Haase	TOPLine OE40	1.8m/min	85cm

6. まとめ

高強度なセグメント化ウレタンバインダーを開発し，現像ダメージが少なく，高耐刷かつ高生産性のセッターに適合する新聞専用CTPプレートBrillia LP-NNを開発した。LP-NNは現在，Kölner Stadtanzeiger（独），Süddeutsche Zeitung（独），Lisgrafica（ポルトガル），Marca（スペイン），Media Stampa（伊），Sanomat（フィンランド），News International（英）など欧州の新聞社20数社で好評に使用され，今後ますます広がるものと期待している。

参考文献

1）近藤俊一. FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT, No.43, 27-32 (1998)
2）青島圭太郎 ほか. FUJIFILM RESEARCH & DEVELOP-

MENT, No.44, 33-36 (1999)
3) 木村岳司 ほか. FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT, No.45, 54-58 (2000)
4) 三須寛, 近藤俊一 ほか. 日本印刷学会第100回春期研究発表会予稿集, 1998年6月25～26日

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

UDC 681.7.064.4＋548-144

富士フイルムWV filmワイドビューSAの開発

森　裕行*，伊藤　洋士*，渡部　淳*，品川　幸雄*

Development of WideView SA, a Film Product Widening the Viewing Angle of LCDs

Hiroyuki MORI*, Yoji ITOH*, Jun WATANABE*, and Yukio SHINAGAWA*

Abstract

Fujifilm WV Film WideView A (WV film), which utilizes a discotic compound, is widely used for TN mode TFT-LCDs because it improves the viewing angle characteristics without disturbing the LCD manufacturing processes. The WV film is based on a novel concept of optically compensating all the birefringent components in the dark-state, complicated by aligned liquid crystal cell. We have developed a new generation optical compensation film called “Fujifilm WV Film WideView SA (WV-SA film)” by further optimizing the thickness and the alignment structure of the discotic layer. The newly developed WV-SA film is supplied with a polarizer directly attached to it. The WV-SA film is more effective in improving the viewing angle characteristics than the previous WV film. The WV-SA film is expected to be applied to liquid crystal TVs especially when combined with a TN cell that has a smaller cell gap.

1. はじめに

液晶ディスプレイ（LCD）の用途展開は，最近急速に進んでいる。時計，電卓に始まり，携帯電話やビデオカメラ，デジタルスチルカメラ，カーナビゲーション，ノートPC，PCモニターに使われており，最近では，液晶テレビも市場投入され，大型化が進んでいる。大画面高精細用途には薄膜トランジスターを各画素に設け，アクティブ駆動させるTFT-LCDが使われている。液晶モードとしては，ツイステッド・ネマティック（TN）モードが主流である。

TNモードを用いたTFT-LCDの大きな問題は，応答速度が遅いこと，視野角が狭いことである。応答速度については，液晶テレビで動画を表示する場合などで問題となる。原因としては，ホールド型といわれる駆動方法と，液晶自体の電界に対する応答の遅さの両方がある。また，視野角の問題は，TFT-LCDを正面から見た画面はきれいだが，斜めから見ると白茶けたり（コントラスト低下），奇妙な画面になったり（階調反転）する現象となって見られる。この原因の詳細については後述するが，簡単にいうとLCD中の液晶が光学的に異方性を持つことが原因であり，LCDの本質的な問題である。

本誌投稿論文（受理2000年10月10日）

*富士写真フイルム（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

視野角の問題を解決するために，LCDメーカーを中心にさまざまな検討がなされてきた。初期のアイデアの代表的なものとしては，TNモードTFT-LCDの画素を複数に分割し，各副画素の配向状態を変化させる方式（配向分割法）がある[1]。配向方向の異なる液晶層を設けることで，人間の目には光学的に平均化された画像として見える。これにより，液晶の光学的な異方性を平均化させ，低減させようというものである。しかし，TNモードによる配向分割法は，視野角によりコントラストが低下する，製造プロセスが増えるなどの理由で，現在はほとんど用いられていない。

配向分割法のように液晶の配向状態を変化させるのではなく，光学補償フィルムを液晶セルの外側に設けることができれば，製造プロセスを変更する必要はない。しかし，従来の延伸によって得られる光学補償フィルムによる方法（たとえば，Ongによる，光軸がフィルム法線方向にある光学的に負の光学補償フィルムの提案[2]）では，視野角は拡がらなかった。それに対して，富士写真フイルムは，1995年にディスコティック液晶を利用した，従来とはまったく異なるコンセプトに基づく新規な光学補償フィルム「WVフィルム」[3),4)]を市場に投入した。WVフィルムは，TNモードTFT-LCD中の黒表示での液晶分子の配向成分を光学的に補償することで，液晶セルの複屈折の視野角依存性をなくし，視野角を大幅に拡大することに成功した。LCDメーカーは，あらかじめWVフィルムが貼合された偏光板をLCDの両面に設けることによって，容易に広視野角を得ることが可能になった。

現在では，カーナビゲーション用LCD，ビデオカメラ用LCD，15インチ以上のPCモニターのほとんどにWVフィルムが採用されている。

本報告では，従来のWVフィルムの光学特性をさらに最適化した「WV-SAフィルム」について報告する。従来のWVフィルムを用いたTFT-LCDの視野角は，上下90 °左右120 °(典型的な値)であったが，今回開発したWV-SAフィルムによって視野角は上下120 °左右160 °(同)と大幅に改善され，静止画最高峰といわれるIPS (In-Plane Switching) モード[5]やMVA (Multi-domain Vertically Aligned) モード[6]に匹敵する視野角性能を達成した。このことによって，WVフィルムを備えたTNモードTFT-LCDはさらに用途拡大し，液晶テレビなどにも用いられていくものと期待される。

2. WVフィルムの光学補償原理

まずは，Fig. 1(a)のようにネマティック液晶が垂直方向に均一に配向している場合を考えてみよう。ネマティック液晶は光学的に正で1軸性を示す。このネマティック液晶の屈折率はラグビーボール型をした楕円体で表すことできる。このように屈折率を3次元方向で表した楕円体を屈折率楕円体と呼ぶ。ネマティック液晶に光が入射したとき，この屈折率楕円体の原点を通る断面の長軸と短軸の長さが，それぞれ異常光，常光の屈折率となる。異常光の屈折率と常光の屈折率の差が複屈折である。このラグビーボール型の屈折率楕円体を光軸方向から見ると，断面は円となるため常光と異常光の屈折率は同じとなり，複屈折が生じない。光軸方向から徐々にずらして入射角を大きくしていくと，屈折率楕円体の断面は長軸／短軸比の大きな楕円となり，複屈折が大きくなっていく。このように複屈折が見る方向によって変化することが，LCDの視野角が狭いことの主要な原因である。

次に，Fig. 1(b)のように光学的に負の1軸性のフィルムを考えてみる。この場合，屈折率楕円体はディスク状をしており，ネマティック液晶の場合と同様に，光軸方向から見ると断面は円となり，入射角を大きくしていくと，長軸／短軸比の大きな楕円となる。ネマティック液晶の場合と異なる点は，楕円の方向である。長軸方向はネマティック液晶の場合と負の1軸性フィルムの場合とで直交する。Fig. 1(c)に示したように，ネマティック液晶と負の1軸性フィルムとを光学軸方向が同一となるように組み合わせると，二つの断面である楕円が長軸を直交して重ね合わせられるので，全体としてみると複屈折がゼロとなる。つまり，光学的に補償されるわけである。全体を直交した偏光板で挟むと，どの方向から見ても光漏れがなく黒く見える。これがWVフィルムの基本的な光学補償原理である。

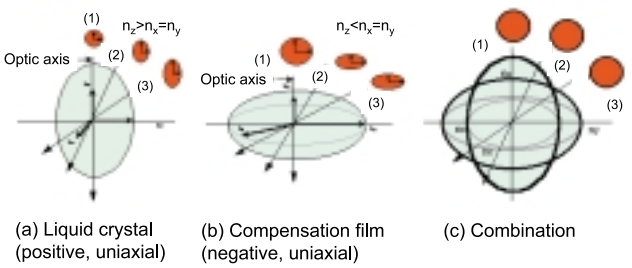


Fig. 1 Basic concept of optical compensation.

この考え方をTNモードTFT-LCDに応用する。光学補償フィルムがない場合，TNモードTFT-LCDはオン状態で正面から見ると黒となるが，斜めから見ると光漏れが生じ，コントラスト低下の原因となっていた。黒表示での液晶を光学的に補償することができれば，斜めからの光漏れを抑えることができ，どの方向から見てもコントラスト比の高い表示が可能なものと期待される。オン状態のTN液晶はFig. 2に示すように，複雑な配向状態を取る。これを光学的に補償するためには，負の複屈折媒体が液晶の鏡映対象となるように配置する必要がある。

これを実現したものがWVフィルムである。オン状態のTN液晶の配向状態をよく見ると，ツイスト配向は液晶セルの中央部の液晶が垂直方向に配向している付近で起きており，基板近傍では液晶はチルト角が平面内で変化したハイブリッド配向として近似することができる。したがって，負の複屈折媒体もハイブリッド配向させ，液晶セルの両側に直交して配置することで，オン状態の液晶の配向成分を光学的に補償することが可能となる。

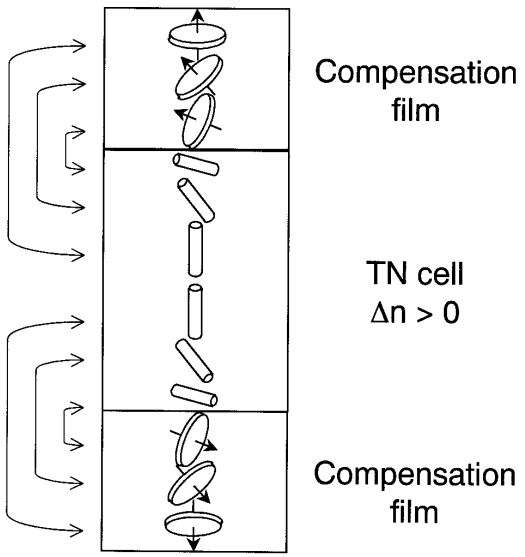


Fig. 2 Proposed optical compensation arrangement for TN cells based on negative birefringence.

3. WVフィルムの構造

WVフィルムの断面の構造をFig. 3に示す。タックフィルムを支持体とし，その上に配向膜を設け配向処理を施した後，Fig. 4に示した側鎖の末端に架橋基を有したトリフェニレン系のディスコティック化合物[7),8)]を塗布によって設ける。ディスコティック化合物はディスコティックネマティック相(N_D相)を取る温度まで熱せられ，UV光を照射することによって架橋し，配向が固定

された後に室温に戻される。こうすることによって，室温においても架橋したときの配向状態が保たれている。ディスコティック層は，配向膜側においては盤面をほぼフィルム面内と平行に向いて配向し，空気界面側においては盤面をほぼフィルム平面と垂直方向に向いて配向しているため，スプレイ＝ベンド　ハイブリッド配向を取る。タックフィルムも，液晶層中央部の垂直配向成分を光学補償するのに重要な役割を果たしている。WV フィルムは全体としてみると光軸が存在しない。この WV フィルムを Fig. 2 のように TN セルの両面に設けることで，液晶の配向成分を光学補償する。

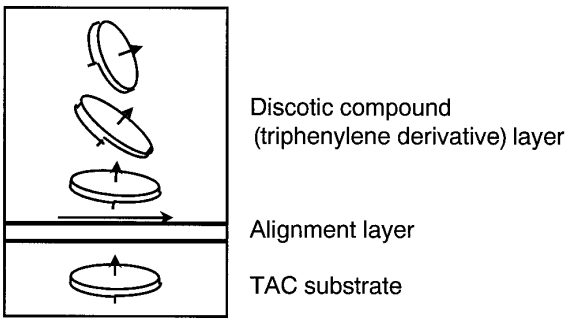


Fig. 3　Cross-sectional view of WV film.

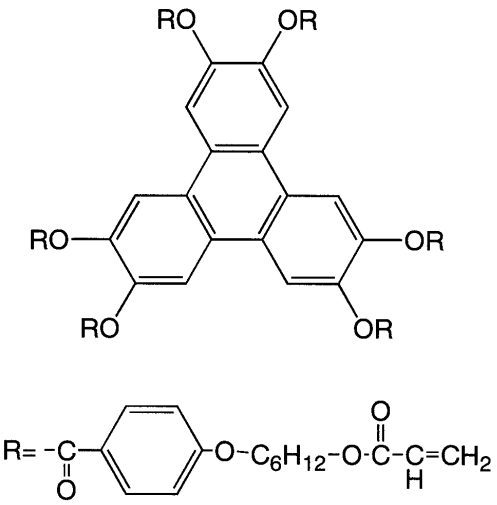


Fig. 4　Triphenylene derivative used for WV film.

4.　WV-SA フィルム

4.1　特長

従来の WV フィルムよりも視野角拡大効果を大きくしたものが WV-SA フィルムである。従来の WV フィルムと比較したときの WV-SA フィルムの具体的な特長を以下に示す。

(1) ディスコティック層の光学厚みが厚い。
(2) ディスコティック液晶の配向状態が最適化されている。
(3) 偏光板と一体化され，タックフィルムが一枚少ない。

従来の WV フィルムでも，TN モード TFT-LCD の広視野角は実現されたが，TN 液晶の複屈折性を十分に光学補償できていない部分があった。TN 液晶のすべての配向成分をより厳密に光学補償できるように検討を行った結果，従来よりもディスコティック層の光学厚みを厚くし，配向状態をオン状態の TN 液晶の鏡映対称に近づけることが最適であることがわかった。このようにして，光学特性を最適化したものが WV-SA である。

また，WV-SA では，Fig. 5 に示したように，タックフィルムが 1 枚取り除かれ，偏光板と一体化された構成になっている。この一体化技術は，従来の WV フィルムにおいてもすでに取り入れられている[9]。キーとなったのは，タック 2 枚分の厚み方向のレターデーションを 1 枚で実現する技術，偏光板作製時の工程適性を付与する技術の二つである。一般に，タックは固有複屈折が小さく，レターデーションを上げることは非常に困難であった。われわれは富士写真フイルムの技術を駆使することで，タックフィルムのレターデーションを上げることに成功した。

また，偏光板の作製工程では，ヨウ素を吸着させ配向させたポリビニルアルコール層を，タックフィルムを保護フィルムとして両面に貼り付ける工程がある。この時，ポリビニルアルコール層とタックフィルムとの密着性を向上させるために，あらかじめタックフィルムをアルカリ浴で鹸化させておく。WV フィルムを一体化させるときには，タック上にディスコティック層を設けてから鹸化工程を通すことになり，鹸化工程でディスコティック層が溶出するなどの問題がないことが要求される。われわれの開発した WV-SA は，この鹸化工程などの偏光板製造プロセスを通しても影響を受けないように設計されている。

WV-SA フィルムの特長を以下に示す。

(1) 視野角拡大効果が大きい。
(2) パネルの厚みが従来より 200 μm 薄くなる。
(3) 左右方向の色味変化が改善される。
(4) 額縁現象が改善される。
(5) 光透過率が高い。

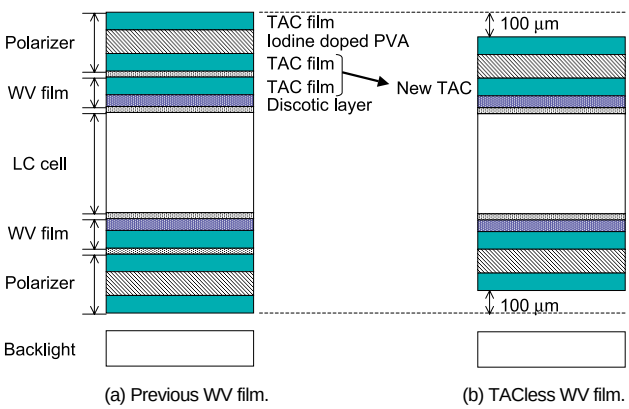


Fig. 5　Thinner TACless WV film compared with the previous one.

額縁現象とは，LCDパネルの耐久性試験を行った時に，パネルの周辺部から光が漏れる現象を指す。光漏れの形状が額縁状であることからこの名前が付けられている。WV-SAはこの額縁現象が大幅に改善されている。

4.2 光学性能

一体型のWV-SAの視野角拡大効果を見てみよう。視野角拡大効果は，コントラスト比，階調反転，色味変化の視野角特性を総合的に判断することが必要である。コントラスト比の視野角特性は，等コントラスト比曲線によって表される。白表示と黒表示の輝度比をコントラスト比として，コントラスト比が一定となる角度を線で結んだものが等コントラスト比曲線である。等コントラスト比曲線においては，中央が正面から見た場合，中央からはずれるほどその方向に傾けて見た場合を示す。WVフィルムを用いない場合，従来のWVフィルムを用いた場合，また，WV-SAフィルムを用いた場合のTNモードTFT-LCDの等コントラスト比曲線をそれぞれFig. 6，Fig. 7，Fig. 8に示す。

Figs. 6～8から明らかなように，WVフィルムを用いると，TNモードTFT-LCDの視野角は大幅に改善される。しかも，正面からの輝度低下はほとんどない。さらに，今回開発したWV-SAフィルムを用いた場合，従来のWVフィルムよりも視野角拡大効果が大きいことがわかる。特に，上方向，斜め下方向の視野角拡大効果が改善されている。階調反転の視野角特性については，下方向はやや改善効果が小さいものの，その他の方向で大幅な改善効果が見られることが確認されている。

また，色味変化の視野角特性は，WVフィルムを用いることによって上方向が改善されるが，左右方向からは黄色味を帯びるという問題点があった。黄色味の着色は，特に，白表示に近い中間調表示のときに問題となる。WVフィルムは黒表示で光学補償するように設計されている。しかし，白表示では光学補償されていないため，左右から見た場合に，液晶とWVフィルムの複屈折が足し合わされることが着色の原因となっていた。WV-SAフィルムにおいては，偏光板一体型としたことによって左右からの着色の問題は改善されている。さらに，Δnd値（Δnは液晶の複屈折，dはTNセルのセルギャップ）の比較的小さいTNセルと組み合わせることによって大幅に着色が低減できることがわかっている。セルギャップを小さくするとTN-LCDの応答速度も高速化することが知られている。したがって，WV-SAフィルムはセルギャップの小さいTNモードTFT-LCDと特に相性がよい。この組み合わせは液晶TVに用いるのに適していると思われる。

5. まとめ

われわれは，TNモードTFT-LCD用の次世代の視野角拡大フィルム「WV-SAフィルム」を開発した。WV-SAフィルムでは，ディスコティック層の厚みと配向状態の最適化を進めることで，TNモードTFT-LCDの視野

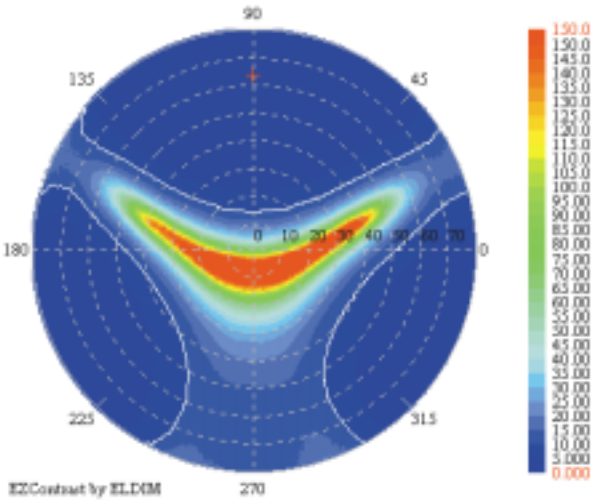


Fig. 6 Measured viewing angle characteristics for a TN mode TFT-LCD with no optical compensation film.

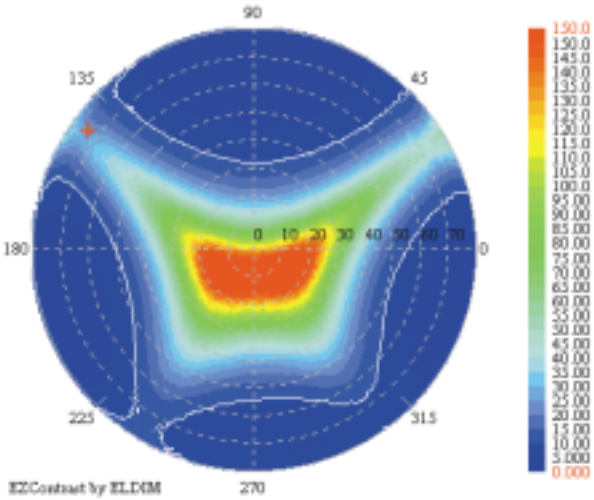


Fig. 7 Measured viewing angle characteristics for a TN mode TFT-LCD compensated with the previous WV film.

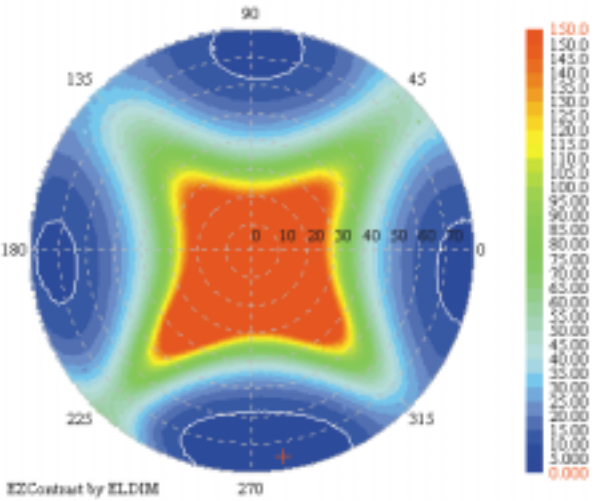


Fig. 8 Measured viewing angle characteristics for a TN mode TFT-LCD compensated with the WV-SA film.

角をさらに改善することに成功した。WV-SAフィルムは，偏光板と一体化されて供給される。WV-SAフィルムは，特に，セルギャップの小さいTNセルとの相性がよく，液晶TVへの応用が期待される。

参考文献

1）K. Takatori; K. Sumiyoshi; Y. Hirai; S. Kaneko. Japan Display '92, p.521 (1992) など
2）H. L. Ong. Japan Display '92, p.247 (1992)
3）H. Mori; Y. Itoh; Y. Nishiura; T. Nakamura; Y. Shinagawa. IDW/AMLCD '96, **1**, p.189 (1996)
4）H. Mori; Y. Itoh; Y. Nishiura; T. Nakamura; Y. Shinagawa. Jpn. J. Appl. Phys. **36**, p.143 (1997)
5）M. Oh-e; M. Ohta; S. Aratani; K, Kondo. Asia Display '95, p.577 (1995)
6）K. Ohmuro; S. Kataoka; T. Sasaki; Y. Koike. SID '97 Digest, p.845 (1997)
7）T. Yamada; M. Okazaki; Y. Shinagawa. IDW/AMLCD '96, **2**, p.349 (1996)
8）M. Okazaki; K. Kawata; H. Nishikawa; M. Negoro. Polym. Adv. Technol. (in press)
9）H. Mori; Y. Itoh; M. Murayama; M. Ogawa; Y. Yabuki; Y. Shinagawa. SID '00 Digest, p.551 (2000)

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

UDC 616-071＋612.126＋546.41

乾式多層フィルム型イオン選択電極を用いた血中イオン化カルシウム測定スライドの開発

寺嶋　正明*

Development of FUJI DRI-CHEM iCa Slide Comprising Dry Multi-layered Thin-film Ion-selective Electrodes for the Determination of Ionized Calcium Concentration in Whole Blood

Masaaki TERASHIMA*

Abstract

FUJI DRI-CHEM (FDC) iCa Slide has been developed for the determination of ionized calcium (iCa) concentration in whole blood as well as in serum and plasma. FDC iCa Slide comprises two different kinds of electrodes, one being calcium ion selective and the other hydrogen ion selective (pH electrode). These electrodes have dry multi-layered thin-film structures manufactured by applying photographic film coating technology. This slide enables to simultaneously measure ionized calcium concentration and pH of a specimen in one minute. Sample volume is only 50μL. The iCa concentration of a specimen can be normalized at pH7.4. Bis [4- (1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl] phosphate, calcium salt (t-HDOPP) and Dioctylphenyl- phosphonate (DOPP) for calcium ion selective electrode and Tridodecylamine (TDDA) and Tris-2-ethylhexyltrimellitate for pH electrode are essential compounds chosen for ion selective membranes. Within-run precisions (CV) were less than 4% over the tested range of 0.5-2.4mM. A comparison study using whole blood samples resulted in a good regression (R=0.990) between the data FDC iCa Slide and those with AVL988-4 analyzer (AVL medical instruments) equipped with ion-selective electrodes. This slide requiring neither preconditioning nor calibration will be well utilized for Point-of-Care Testing of iCa.

1. はじめに

血液中のイオン化したカルシウム（iCa）の測定を目的とした，富士ドライケム（FDC)iCa スライドを開発した。このスライドは，写真フィルムの高精度な塗布技術を応用して製造された2種類の乾式多層フィルム型イオン選択電極（iCa およびpH 測定用）から成る。わずか50μL の血液でiCa 濃度およびpH を同時測定し，iCa 濃度をpH7.4 の値に標準化することができる。

iCa イオン選択膜には，Bis [4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenyl] phosphate, calcium salt (t-HDOPP) および Dioctylphenylphosphonate (DOPP) を，pH 用イオン選択膜には Tridodecylamine (TDDA) および Tris-2-ethylhexyltrimellitate をイオン選択物質，可塑剤としてそれぞれ用いた。

臨床特性（同時再現性，相関性，干渉物質の影響など）はいずれも良好な結果を示した。

本誌投稿論文（受理2000年9月5日）

＊富士写真フイルム（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, Saitama 351-8585, Japan

全血測定が可能で，プレコンディショニング，キャリブレーションが不要など，操作の簡便性を有するほか，結果の早いフィードバック（測定時間1分）など迅速性に優れ，Point-of-Care Testing (POCT) において有用な機能を有している。

2．イオン化カルシウム測定の概要

2.1　臨床的意義

イオン化カルシウム（ionized calcium : iCa）は，Fig. 1 に示すように血液中の総カルシウム濃度（2.40mM）の約50%（1.25mM）を占める。iCa はさらに静電型（0.89mM）と活性型（0.36mM）で構成される[1]。

血液中のカルシウムのうち，生理作用に関与するのはiCa であり，細胞膜の透過性，神経・筋肉の興奮性，血液凝固，酵素反応の賦活化などの役割を果たしている。したがって，生理活性物質としてのiCa 濃度を知ることは生理機能や病態を把握する上で重要であり[2]，近年臨床検査において測定される頻度が増してきた。

血液中のiCa 濃度は，1.1～1.3mM の範囲で恒常性が維持されている。この恒常性に関与する調節因子は，副甲状腺ホルモン（PTH）と活性型ビタミンDおよびカル

シトニンである。PTHは，尿細管からのiCaの再吸収増加と骨からのiCaの遊離増加をもたらす。活性型ビタミンDは腸管からのiCa吸収および骨からのiCa遊離を促進する。これら2つの因子の作用によって血液中のiCa濃度は上昇する。反対に，カルシトニンはPTHの作用を抑制して減少させる。これらの調節因子の作用により，血液中のiCa濃度の生理的変動はきわめて狭く管理されているので，臨床検査を目的としたiCa濃度の定量には高い精度が要求される。

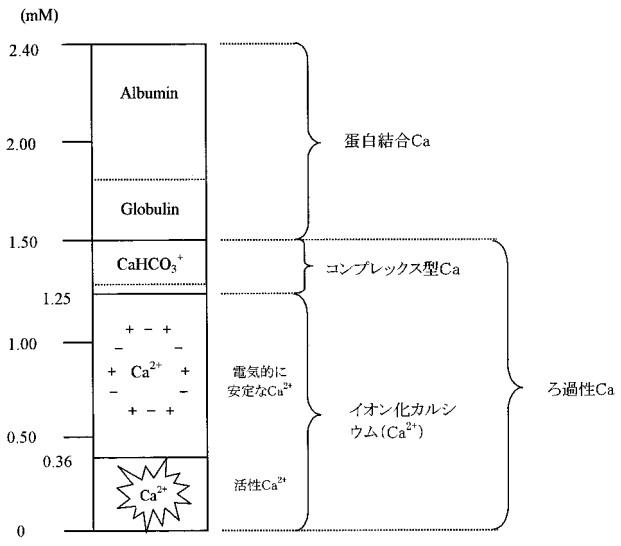


Fig. 1 Calcium distribution in human plasma[1].

2.2 pHによるiCa濃度補正

血液中のiCaはアルブミンと結合したカルシウムと平衡関係にあり，pHの影響を受ける。pHが低くなるとアルブミンと結合するH^+が増加するので，アルブミン結合性カルシウムは減少し，その分，血液中のiCaは増加する。pHが上昇するとその逆の現象が起きる。好気的に採血された血液は炭酸の遊離と共にpHの上昇が起きるので，臨床検査ではiCa濃度をpH7.4（ヒト血液の正常値）の時の値に補正することがしばしば行われる。pHに応じてiCa濃度の補正を行うにはpHを知る手段が必要となり，現在臨床検査に用いられているiCa測定アナライザーにはpH電極も装備されているのが一般的である。

2.3 技術的バックグラウンド

以下に，本開発を可能にした技術的バックグラウンドについて述べる。

カルシウム濃度の測定には，従来，滴定法，炎光法，原子吸光法，比色法，同位体希釈法などが採用されてきたが，これらの方法はイオン化していないカルシウムを測り込んでしまうことや，装置が大型であったり，操作が煩雑で結果を得るまでに時間がかかるなどの問題点があった。このような背景から，医療現場では操作が簡便で，迅速な結果が得られるiCa測定法が望まれてきた。

1967年，J.W.RossによりCa^{2+}イオン選択電極が開発され，これを契機に血中iCa測定が可能となった[3]。以後，今日まで改良が重ねられ[4)~7)]，臨床検査で実際に使用される市販アナライザーも多数開発された。

一方，イオン選択電極はNa^+, K^+, Cl^-などがすでに実用化されていたが，1979年，Eastman Kodakはその電極形態においてきわめてユニークなNa^+, K^+, Cl^-イオン選択電極を発表した[8]。それは，アナライザー本体部分と測定素子，すなわち電極を分離し，電極をディスポーザブル（single-use）にすることにより，電極の保守管理を無くして簡便性を向上させるというコンセプトに基づいている。比色定量法においても，同様のコンセプトに基づいた一連の測定システムを開発し，これらを合わせてKodak Ektachem（現Vitros）の名称で臨床検査市場に導入された。

このユニークな電極は，支持体の上に銀層－塩化銀層－電解質層－イオン選択膜の各層がこの順に積層された多層フィルム構造を有し，乾式化された画期的なものであった。

富士写真フイルムにおいても1980年台に入り，血液中のNa^+, K^+, Cl^-イオン測定用として，乾式多層フィルム型イオン選択電極を用いた富士ドライケム800システム（FDC800システム）を開発した[9]。このシステムは，3種類の電極が組み込まれたスライド（FDCスライド Na-K-Cl）と専用アナライザー（FDC800）から成る。3項目同時測定，全血測定が可能，測定時間が1分などEktachemに勝る優れた特長を有し，夜間・緊急検査などで広く使用されている。

FDC，Ektachemの両臨床検査システムは，測定に液状試薬を用いないことからドライケミストリーとよばれ，現在，臨床検査の一分野を築いている。

2.4 臨床検査の現状と動向

次に，本開発の契機となった臨床検査の最近の動向について述べる。

1983年，米国に端を発した医療システムの変革が進む中で，臨床検査の経済的，医学的な効率性の向上が重要な課題となっている[10]。これまでは経済的な効率を重視して，中央検査室において極力自動化し，省人化することによってコストを抑える努力が成されてきた。しかし，この方式は必ずしも医学的な効率性と両立しない。検査サンプルを一括して大量処理する方式を取らざるを得ないので，検査結果が医療現場にフィードバックされるまで多くの時間を要する。

患者への医療サービスの向上を図るため，ベッドサイドや診察室など，より患者に近い場所（near-patient）で血液検査を行い，速やかに結果を医療現場にフィードバックしようとする検査，すなわちPoint-of-Care Testing (POCT)が近年米国で活発に行われるようになってきた。

POCTを考える際，①全血のままで測定できること，②操作が簡便で誰もが取り扱えることは重要なポイントである。また，同時に③微侵襲性であることも大切で

ある。なぜなら，個々の医療現場に血清，血漿分離のための遠心機を備えるのは難しいし，たとえ行なえたとしても分離までに時間がかかってしまう。また，医療現場でこれらの検査機器を取り扱うのは，検査技師ではなく医師または看護婦（士）だからである。一方，採血量をできる限り軽減して患者への負担を最小限にすることは，医療サービス向上を図る上で基本的な要求である。

現在，市販されているイオン選択電極を用いた電解質（Na^+,K^+,Cl^+,Ca^{2+}など）測定システムは，それぞれの電極のイオン感応部を試料流路に固定し，ここに検体を注入して繰り返し測定を行なっている。この方式では全血測定は可能であったが，電極性能を維持するために定期的に標準液を流してキャリブレーションを行ったり，また，流路内の汚れを除去するために定期的に洗浄液を流す，あるいはチューブ系を定期交換する必要がある。そのため，廃液処理，終夜通電，定期的保守管理が伴い，POCTへの対応は必ずしも十分でない。

FDC800システムは前述の優れた特長のほか，①プレコンディショニング不要，②キャリブレーション不要（すなわち，廃液の発生もない）など簡便性にも優れ，③1回の検査に必要とする検体量がわずか50μLと微侵襲性でPOCTにおいてきわめて有効に機能するシステムといえる。iCaの測定においても同様のシステムができれば，POCTにおいてきわめて有用であろう。

以上述べてきたように，iCa測定技術の発展と臨床検査におけるPOCTニーズの高まりを背景に本開発を行った。

3. スライド開発

3.1 システム構成

(1) FDC iCaスライド

FDC iCaスライドの構成をFig. 2に示す。Na-K-Clスライドと同じスライドフォーマットを採用しているので，既存の製造ラインを有効に活用することができる。ただし，iCaスライドには2種類の電極（iCa電極，pH電極[注]）のみであるので，第3番目の電極位置にはダミー電極（銀を蒸着したPETベース）を組み込んでいる。

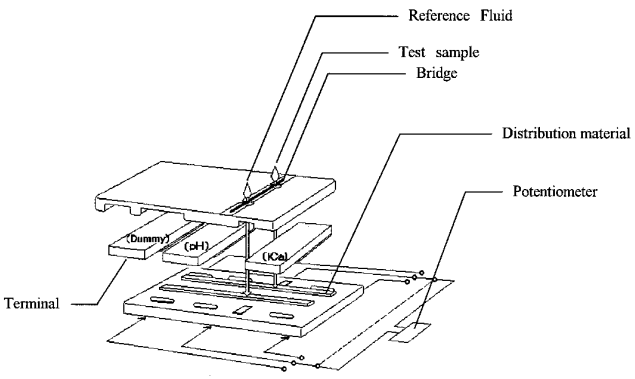


Fig. 2 Structure of iCa slide.

注）正確には水素イオン選択電極というべきであるが，通常pH電極と呼ぶのでこれに従う。

(2) 参照液

参照液は一定電位を発生させる機能を有するが，その際，①ジャンクションポテンシャルの発生を防ぐこと，②保存中の劣化を防ぐことが重要である。そのために，①参照液とヒト血液のもつイオン強度が等しくなるように参照液のiCa濃度，pH，他のイオン濃度（Na^+, Cl^-, HCO_3^-）をヒト正常値に調整する。また，ブリッジの中央部で安定した液絡が形成されるよう，ポリビニルピロリドン（K-15），グリセリンを加えて参照液の移動のタイミングを調整する，②電位測定に影響を与えないイソチアゾリン系の防腐剤（ProClin 150 ; Rohm and Haas）を添加する，などの工夫が成されている。

(3) アナライザー

前述したように，iCaスライドはNa-K-Clスライドと同じフォーマットを採用しているので，FDC800アナライザーによる測定が可能である。参照液と検体を同時に吸引できる専用のピペットを用いて，参照液，検体それぞれ50μL吸引する。これらを点着孔に点着して測定ボタンを押すだけで，1分後には測定結果が得られる。pH補正機能が付加されており，pH7.4におけるiCa濃度を得ることができる。

3.2 電極構成と測定原理

(1) 電極構成

iCa電極，pH電極の構成をFig. 3(a), (b)に示す。両者の基本的な構成は同一で，イオン選択膜の組成のみが異なる。支持体（ポリエチレンテレフタレート）上にスパッタリングによりAg層を形成し，その上層部分をハロゲン化してAgCl層を設けている。銀のハロゲン化には酸化剤として，従来，重クロム酸・カリを使用してきたが，環境負荷を軽減するため，1,3ジアミノプロパン四酢酸・鉄（Ⅲ）・アンモニウム（PDTA・Fe（Ⅲ））を採用した。Ag/AgClの組み合わせは安定電位を発生するので，参照電極として一般に用いられる。

その上部に電解質層，イオン選択膜（ISM）を積層してイオン選択電極を構成する。電解質層，ISMの形成には写真フィルムの塗布技術を応用し，高度な均一性を確保している。その結果，塗布ロットが異なっても電位応答性の変動がきわめて小さく，ロットごとのキャリブレーションは不要である。また，個々の電極性能のバラツキも小さく，データの再現性も高い。

電解質層はISMとAgClの間の抵抗を下げて膜電位を安定させる働きがある。ISMは特定イオンに対して選択性を有し，その活量に応じて膜電位を発生させる。選択性能はISMの持つイオン分配性（ニュー

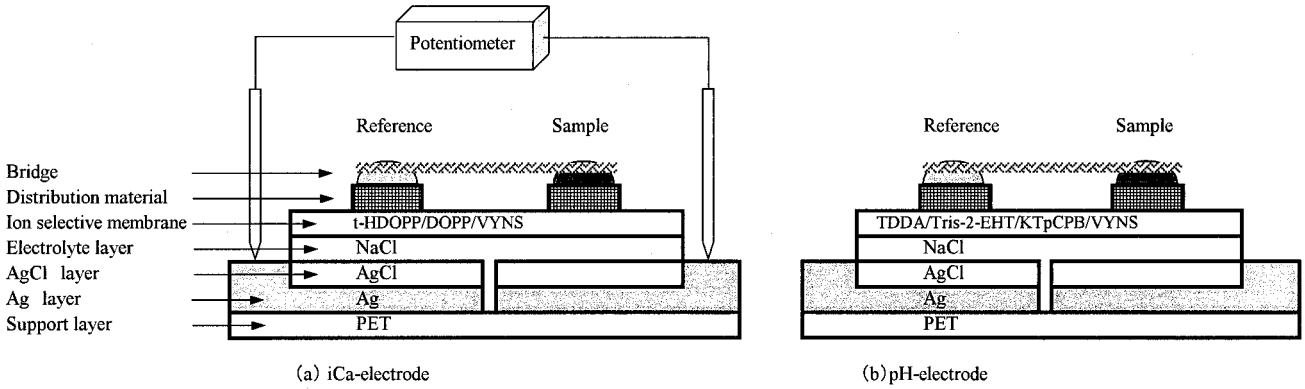


Fig. 3 Structure of iCa and pH-electrode.

トラルキャリア型の場合), あるいはイオン交換性(イオン交換型の場合)および膜内での易動度に支配される。したがって, これらの支配因子であるイオン選択物質とその溶媒の選択は, イオン選択電極を設計する際, 最も重要で電極性能を決定づける。

iCa電極に用いるイオン選択物質として, イオン交換型のt-HDOPP (Bis [4-(1,1,3,3-tetramethyl butyl) phenyl] phosphonate, calcium salt) を採用した。t-HDOPPはJ.W.Rossが最初に用いたDidecylphosphoric acidの改良タイプである。近年, スイス工科大学のW.Simonらのグループは, 選択性の優れたニュートラルキャリア型のCa^{2+}イオン選択物質を開発し[11], 一部の市販アナライザーに応用されている。しかし, t-HDOPPは臨床検査で要求される実用性能(選択性, 再現性, 安定性)を満たし, また, 安価であるため現在広く用いられている。t-HDOPPの溶媒としてDOPP (di-n-octylphenylphos phonate) を用いた。DOPPは①t-HDOPPの良溶媒であること, ②膜形成に用いるポリ塩化ビニル(本開発では塩酢ビ共重合体を使用)の可塑剤として優れていること, ③誘電率が大きく電位安定化に有利に働く[12], などの点からJ.W.Rossが採用して以来, 今日まで用いられている。

pH電極としてはガラス型電極が一般的だが, 本開発の多層フィルム型の電極形成には適用できない。液膜型電極である必要があり, この目的に合うイオン選択物質としてTridodecylamine (TDDA) を採用した。1981年に前述のW.Simonらのグループにより, 水素イオン選択物質として有用であることが報告され[13], 以後, TDDAは液膜型pH電極のイオン選択物質として広く使用されている。TDDAの溶媒としてTris-2-ethylhexyltrimellitateを採用した。これまで, TDDAの溶媒としてはNPOE (p-nitrophenyloctylether), DOS (Dioctylsebacate) などが一般的に用いられているので本開発でも検討したが, 十分な電極の経時安定性が得られなかった。これは乾式多層フィルム型電極固有の問題と考えているが, 種々の溶媒を検討した結果, 比較的粘度の高い上記溶媒が良好な特性を示したため採用した。Fig. 4(a),(b)に用いたイオン選択物質, 溶媒の化学式を示す。

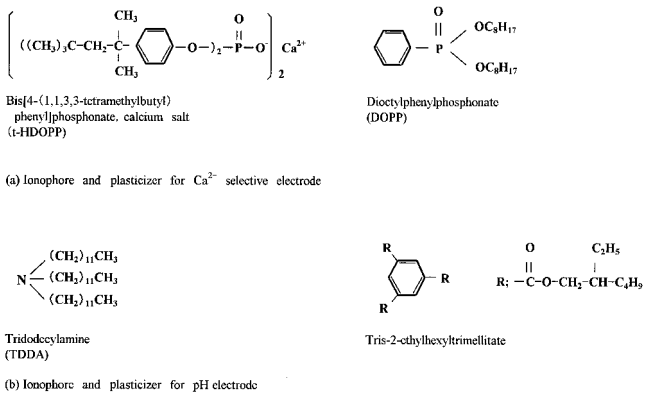


Fig. 4 Ionophore and plasticizer.

(2) 測定原理

本開発のiCa濃度測定は示差式電位測定法に基づいている。その原理をFig. 3(a)に示す。左右同一の電極対のうち, 左側を参照電極, 右側を試料電極と呼ぶ。参照電極には, 濃度既知の参照液を点着する。試料電極には全血などの被検液を点着する。参照電極は, 参照液中のイオン活量に応じて一定の電圧($E_{ref.}$)が発生する。$E_{ref.}$はネルンストの式に従い, (1)式で表される。試料電極は, 被検液のイオン活量に応じた電圧(E_{sample})が発生し, E_{sample}は(2)式で表される。参照液と被検液はブリッジを介して液絡を形成し, 電気回路が成立する。それぞれの電極端子間の電圧差(E)は両者の差として観測され, (3)式で表される。(3)式から被検液中の未知のイオン活量(A_{sample})を求めることができる。

iCa濃度はすでに述べたように十分低いので, 実際にはiCa濃度　iCa活量として扱っている。pH測定時の水素イオンも同様である。

$$E_{ref.} = E_0 + (N/z) \cdot \mathrm{Log}(A_{ref.}) \quad (1)式$$
$$E_{sample} = E_0 + (N/z) \cdot \mathrm{Log}(A_{sample}) \quad (2)式$$
$$E = E_{sample} - E_{ref.} = (N/z) \cdot \mathrm{Log}(A_{sample}/A_{ref.}) \quad (3)式$$

$E_{ref.}$ ：参照電極電位
E_{sample} ：試料電極電位
E_0 ：標準電極電位
$A_{ref.}$ ：参照液中のイオン活量
A_{sample} ：被検液中のイオン活量
N ：ネルンスト係数
z ：イオン価数

iCa 濃度, pH は上記に従い求められるが, 前述のようにiCa はpH により pH7.4 の値に補正される。血液中の iCa 濃度と pH の関係は(4)式で表される[14]。この関係が成り立つのは, 厳密には pH7.2～7.6 の範囲であるといわれている。S はスロープファクターと呼ばれ電極特性に応じて設定される。

$$\mathrm{Log}(Ca^{2+}) \text{ at pH7.4} = \mathrm{Log}(Ca^{2+}) \text{ at pH measured} - S \cdot (7.4 - \mathrm{pH}) \quad (4)式$$

4. Caスライド特性

(1) 電位応答性
参照液と被検液を同時点着した後の電位の変化を Fig. 5 に示す。電位が早く安定し, 一定電位を保つことが実用上好ましい。iCa 電極, pH 電極の電位は共に 30 秒以内でほぼ平衡に達し, 1 分以内で測定が可能であることを示している。
FDC iCa スライドは液絡形成に糸ブリッジを採用している。糸ブリッジは, 繊維間の毛管現象によって参照液, 検体を速やかに導いて安定な液絡を形成するのにきわめて有効で, 早い電位応答性に寄与している。

(2) 同時再現性
すでに述べたように, 血液中の iCa 濃度は狭い範囲で管理されているので, 測定値の再現性もこれに応じたものでなければならない。本システムは測定ごとに single-use の電極を用いるので, 個々の電極のバラツキは直接同時再現性に関わる。
濃度の異なる 5 種類の全血検体を同時測定し, その時の同時再現性を Table 1 に示す。いずれの濃度でも CV2～3 %台で実用上十分な性能を示している。

CV (Coefficient of variation) : SD/Average (%)

(3) 相関
全血の多検体を用いて AVL988-4 (AVL Medical Instruments) との相関性を調べた。AVL988-4 は Na^+, K^+, pH, Ca^{2+} の 4 種のイオン選択電極を有し, これらのイオン濃度を同時測定している。両者の関係を Fig. 6 に示す。回帰式 y = 0.977・X＋0.04, 相関係数 R = 0.990 と良好な関係が得られている。

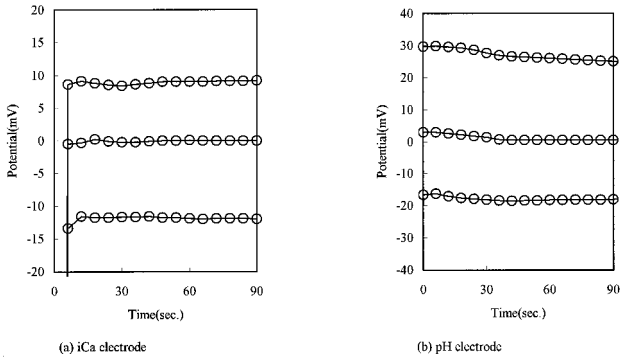


Fig. 5 Potential response of iCa and pH electrode. Spotting solution : control soln.- L,M,H.

Table 1 Reproducibility of FDC iCa Slide for Human Whole Blood after Standardization at pH7.4.

	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5
1	0.53	0.87	1.31	1.89	2.46
2	0.56	0.89	1.35	1.84	2.34
3	0.57	0.90	1.36	1.92	2.55
4	0.57	0.92	1.39	1.90	2.38
5	0.55	0.90	1.37	1.75	2.40
6	0.55	0.90	1.42	1.85	2.35
7	0.57	0.89	1.37	1.69	2.54
8	0.54	0.90	1.39	1.77	2.48
9	0.55	0.87	1.44	1.83	2.40
10	0.56	0.84	1.39	1.85	2.37
11	0.56	0.89	1.32	1.79	2.33
12	0.56	0.87	1.30	1.88	2.24
13	0.58	0.85	1.39	1.89	2.42
14	0.54	0.85	1.30	1.76	2.36
15	0.56	0.85	1.33	1.83	2.35
16	0.55	0.91	1.31	1.81	2.33
17	0.55	0.82	1.31	1.83	2.39
18	0.57	0.85	1.32	1.84	2.37
19	0.53	0.87	1.31	1.83	2.42
20	0.54	0.88	1.32	1.87	2.17
SD(mM)	0.01	0.03	0.04	0.06	0.09
Average(mM)	0.56	0.88	1.35	1.83	2.38
CV(%)	2.57%	2.94%	3.23%	3.14%	3.73%

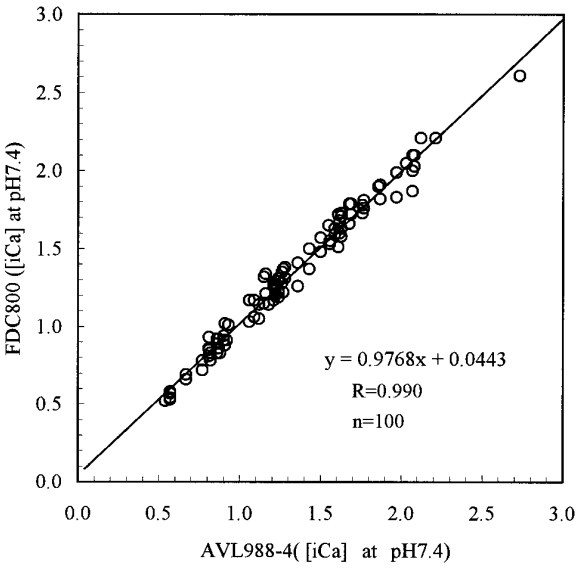


Fig. 6 Correlation between FDC iCa slide data and AVL988-4 data.

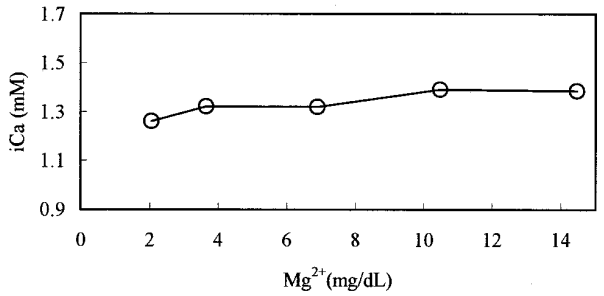
(4) 干渉物質の影響

干渉物質の影響をFig. 7(a)～(c)に示す。

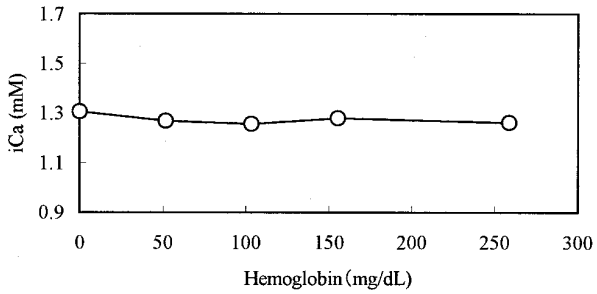
(a) Mg^{2+}で若干正誤差が認められるが，ヒト血液中のMg^{2+}濃度(～7mg/dL)範囲ではその程度は十分に小さい。

(b) 全血を検体として扱う場合，溶血して赤血球中のヘモグロビンが溶出してくることがあるが，中程度の溶血(～150mg/dL)では影響を認めない。

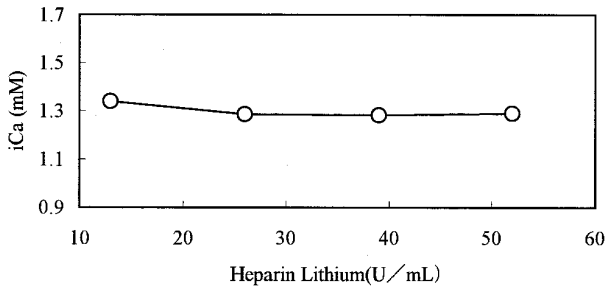
(c) 全血検体の場合，採血する際に抗凝固剤としてヘパリン・リチウムを用いる。ヘパリンも蛋白質であるためCa^{2+}を吸着するので，添加量の増加と共に負誤差を与える。ただし，通常の使用濃度（15～40U/mL)範囲では影響はほとんど見られない。



(a) Interference with Mg^{2+}



(b) Interference with Hemoglobin



(c) Interference with anticoagulant(Heparin Lithium)

Fig. 7 Effect of interferences.

(5) pH補正性能

iCa濃度のpHとの関係，およびpH7.4に補正した後のiCa濃度をFig. 8に示す。補正後のiCa濃度はpH7.4のiCa濃度の値とよく一致し，pHの広い範囲で補正が有効に機能していることがわかる。関係式は下式で表される。

$$\mathrm{Log}(Ca^{2+})\ \text{at pH7.4} = \mathrm{Log}\ (Ca^{2+})\ \text{at pH measured} - S \cdot (7.4 - \mathrm{pH})$$

$$S = 0.22$$

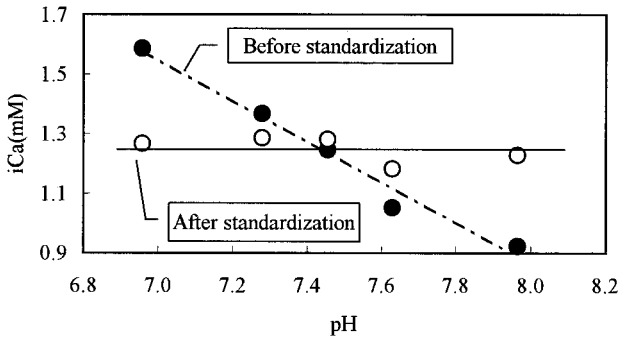


Fig. 8 pH effect on iCa concentration of human whole blood.

5. まとめ

経済効率を優先したこれまでの臨床検査のあり方が見直され，患者に対する医療サービスの向上を主眼としたPoint-of-Care Testing(POCT)の重要性が，米国をはじめとして，近年，日本国内においても認められ始めた。今後，POCTのニーズは国内外を問わず確実に拡大していくものと考えられる。

このたび，富士写真フイルムで開発されたFDC iCaスライドは，長年培われた写真フィルム製造技術と，1980年以降，朝霞研究所で発展してきた体外診断薬の製造技術を背景に生まれた。このiCa測定システムは，簡便性，迅速性，微侵襲性にすぐれ，また，臨床的にも十分な性能を持つことが確認された。このような特長を有するiCa測定システムは世界初であり，すでに市場導入されているNa-K-Clスライドと共に，今後，臨床検査，とりわけPOCTの分野での活用が期待される。

最後に，本スライドの開発を進めるにあたり，ご指導，ご協力頂いた関係者の方々に感謝の意を表します。

参考文献

1) 越川昭三訳. 血漿中の遊離カルシウム“ イオン化カルシウム ”. 臨床麻酔. **5**, (10) (1981)

2) 浅井孝道. 検査と技術. **10** (1), 31-37 (1982)

3) J. W. Ross. Science. **156**, 1378 (1967)

4) S. A. H. Khalil ; G. J. Moody ; J. D. Rthpmas. Analyst. **97**, 420-427 (1972)

5) J. Ruzicka ; E. H. Hansen ; J. C. Tjell. Analytica Chimica Acta. **67**, 155-178 (1973)

6) H. M. Brown ; J. P. Pemberton ; J.D.Owen. Analytica Chimica Acta. **85**, 261-276 (1976)

7) G. H. Griffiths ; G. J. Moody ; J. D. R. Thomas. Analyst. **110**, 353-358 (1985)

8) H. G. Crume. American Association for Clinical Chemistry meeting. 1979
9) 瀬志本修. FUJIFILM RESEARCH & DEVELOPMENT No.33, 32-37 (1987)
10) 河合忠. 臨床病理. **47** (12), 1099-1104 (1999)
11) P. Anker ; E. Wieland ; D. Ammann ; R. Edohner ; R. Asper ; W. Simon. Anal. Chem. **53**, 1970-1974 (1981)
12) Hong Wang. Journal of Electroanalytical Chemistry. **382**, 165-168 (1995)
13) P. Schulthess ; Y. Shijo ; H. V. Pham ; E. Pretsch ; D. Ammann ; W. Simon. Analytica Chimica Acta. **131**, 111-116 (1981)
14) H. D. Schwartz ; B. C. McConville ; E. F. Christopherson. Clinica Chimica Acta. **31**, 97-107 (1971)

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

UDC 678.027.5＋534-14

ポリマー溶液の液膜振動解析

片井　幸祐*，辻本　忠宏*，石川　豊*

Experimental Study on the Behavior of Short Curtain

Yukihiro KATAI*, Tadahiro TSUJIMOTO*, and Yutaka ISHIKAWA*

Abstract

Barring waves are produced on cast films when the bead is disturbed. These waves create uneven thickness of film, which is undesirable for the final products. In this paper, the casting bead of a polymer solution was observed by means of high-speed video camera in order to analyze the mode of oscillation and the frequency response of the bead. It is shown that the oscillation of the bead directly determines the uneven thickness pattern of the cast film and the bead has a characteristic frequency of oscillation. A simple model can explain the effect of the operational parameters on the frequency of the casting bead.

1. はじめに

写真用支持体や偏光板保護膜，視野角補償膜などの光学用途フィルムに用いられるセルロースアセテートフィルムは，溶液製膜法により製造される。溶液製膜法では，セルロースアセテート溶液を押出しダイスリットから液膜状に吐出し，支持体上に均一な膜を形成し，一定時間乾燥後に剥ぎ取り，フィルム製品を得る。通常，得られたフィルム製品は均一な厚みであり，光学的な歪みなどの欠陥も見られないが，実際の製品製造プロセスにおいては，しばしばフィルムの長手方向に周期的な厚み変動が生じ，製品品質上問題となる場合がある。

厚み変動の原因は液膜への外乱が考えられる[1]。外乱が特定の周波数成分を持つ変動であれば，これに相当する厚み変動が発生する。たとえば，液の供給量変動，動力機械による振動，乾燥風による液膜周囲の静圧変動などが厚み変動の原因となる場合がある。実際の製品製造プロセスにおいても，このようなケースが多く，周波数が一致する外乱を見つけ出し，対策をすることで解決可能である。しかし，厚み変動に相当する特定の周波数成分が外乱の中に存在しない場合もある。このような現象に関して，これまで，液膜の周波数応答の解析としていくつかの研究がなされてきた。Kaneko ら[2]はカーテン塗布の周波数応答および安定性に関し，線形近似式による過渡状態解析により調べている。Kaneko らは，線形近似式により液膜の外乱応答の予測が可能であり，液膜はカーテン部の外乱，および支持体との動的接触角変動に対し最も敏感に応答し，特定の周波数に対して大きなゲインが発生することを明らかにした。一方，Katagiri ら[3]は，有限要素法によりカーテン塗布における液膜の安定性解析を行った。その結果，液膜は静圧変動などカーテン部を揺らす外乱に対して，液膜の短いスライド塗布よりも影響を受けやすく，また，支持体との動的接触線近傍の外乱に対しては，影響を受けにくいことを示している。Finnicum ら[4]は重力落下する液膜の形状解析を行い，液膜に作用する静圧の影響を明らかにした。

本研究においては，押出しダイから吐出される高粘度ポリマー溶液の液膜振動を，高速ビデオカメラを用いて可視化することにより，液膜の振動がフィルムの厚み変動周波数および振幅を決める主要因であることと，液膜には固有振動周波数が存在することを明らかにできた。また，固有周波数をほぼ予測できる，簡単なモデルを提案することができたので報告する。

2. 液膜形状のモデル化

高粘度ポリマー溶液は，押出ダイに供給されダイ先端スリットから走行する支持体上に吐出される（Fig. 1）。

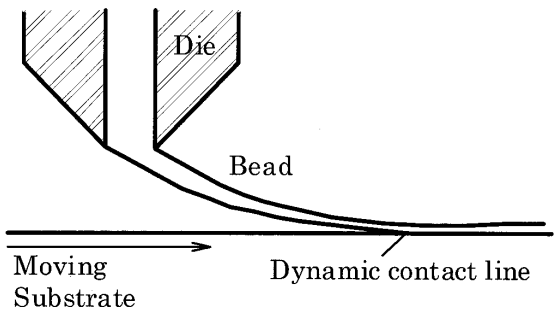


Fig. 1　Schematic of the solvent casting process.

本誌投稿論文（受理2000年9月29日）

*富士写真フイルム（株）足柄工場　生産技術部
〒250-0193　神奈川県南足柄市中沼210
*Production & Engineering Div., Ashigara Factory
Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

通常，支持体の走行速度はダイスリットからの液の吐出速度よりも速く設定されており，液膜は，走行する支持体により延伸された状態になっている。また，必要に応じて液膜に静圧を加え，液膜の安定状態を保つ場合もある。液膜への外乱となりうる要因の例は，溶液流量の変動，支持体移動速度の変動，ダイ先端と支持体の間隔の変動，および液膜前後の静圧差の変動である。いずれの場合にも，液膜は外乱を受け，結果的に膜厚みの変動を生じさせる(Fig. 2)。支持体から剥離したフィルムの厚み変動は，透過光による投影像や，連続厚み測定により知ることができる(Fig. 3)。透過光による投影像においては，厚み変動は濃淡として可視化される。すなわち，薄い部分は厚みが厚くなっている部分であり，濃い部分は厚みが薄い部分に対応する。投影像の濃淡ピッチあるいは，厚み測定チャートのピークのピッチを測定すると，厚み変動の周波数が得られる。また，厚み測定値をFFT（Fast Fourier Transfer)解析により周波数分析すれば，厚み変動周波数とその変位量平均値が得られる（Fig. 3)。

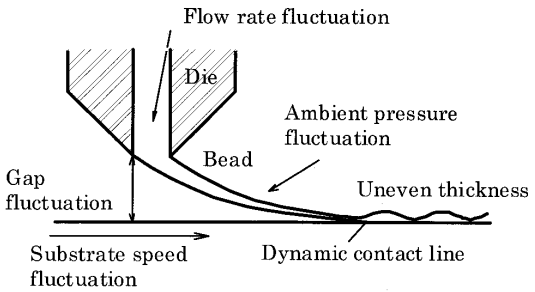


Fig. 2　External disturbances on the bead.

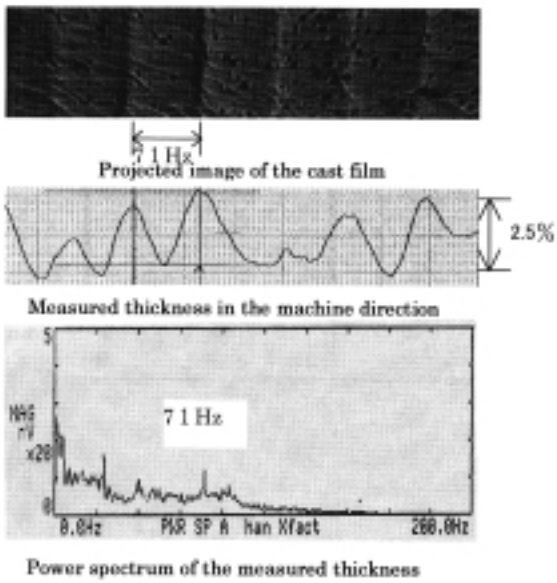


Fig. 3　Uneven thickness pattern of a cast layer.

定常状態の液膜形状は，液膜に作用する力の釣合いにより表される。ビード形状は，直線により近似されるとした(Fig. 4)。ダイスリットから支持体上に吐出された

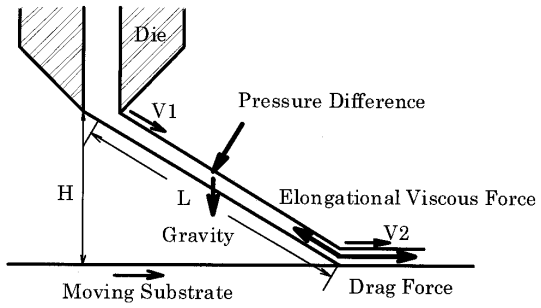


Fig. 4　Overall balance of force on the bead.

液膜は，支持体のずり応力による引張応力により延伸される。液膜にはたらく伸張粘度による伸張応力，重力および液膜前後の静圧差が支持体の引張り応力と釣合っているとした(式（1))。この際，表面張力，慣性力，液膜の粘性による剪断応力，および液膜の厚み変化は無視できるとした。

$$\frac{\eta_e S \Delta \tilde{V}}{L} + \rho L S \tilde{g} + \tilde{n} L \Delta \mathrm{P} + \tilde{F} = 0 \qquad \cdots (1)$$

ただし，

η_e　；伸張粘度（PaS）
S　；液膜の断面積（m^2）
ΔV　；(V2-V1)（m/s）
V1　；ダイからの液の吐出速度（m/s）
V2　；支持体の移動速度（m/s）
L　；液膜の長さ（m）
ρ　；液の比重（kg/m^3）
g　；重力加速度（m/s^2）
ΔP　；液膜に作用する静圧差（Pa）
F　；支持体のずり応力（N）

式(1)より，液膜長さLに関する式(2)が導かれる。

$$\frac{\eta_e \Delta V S H}{L^2} = \rho L S g + L \Delta P \sqrt{1 - \left(\frac{H}{L}\right)^2} \qquad \cdots (2)$$

ただし，H　；ダイと支持体との間隔　　（m）

また，周波数応答においてゲインの極大値として表される，液膜の固有振動周波数は，次のような簡単なモデルで近似できると仮定した。すなわち，どのような外乱が生じても，ダイ先端部での液膜の変動が動的接触線に到達するまでには，液膜中の液の平均滞留時間分だけ遅れが生じるはずである。したがって，外乱の変動周期が平均滞留時間と一致すると，外乱の変動が最大となり，液膜長さの大きな変動が発生する。この液膜長さの大きな変動が発生する周波数が固有振動周波数であり，平均滞留時間の逆数で表すことができる(式（3))。

$$f = \frac{1}{\tau} = \frac{(V1+V2)}{2L} \quad \cdots (3)$$

ただし,

f　；ビードの固有振動周波数（Hz）

τ　；液膜内を通過する液の平均滞留時間(s)

3. 実験

セルローストリアセテートをメチレンクロライドとメタノールの混合溶剤に溶解し，セルローストリアセテート溶液を作った。溶液を，押出ダイから鏡面に仕上げた金属支持体上に連続的に吐出し，ダイ先端と支持体の間に液膜を形成させた。液膜を境として，支持体の進行方向に対して上流側と下流側には静圧差を与え，上流側の静圧が下流側より小さくなるようにした。実験の諸条件はTable 1に示した通りである。1秒間に数十～数百回の液膜振動現象を目視で観察するのは不可能であり，高速ビデオカメラシステム（高速ビデオカメラ；Rabbit，長距離顕微鏡；QM-1 いずれもPhotron社製）による可視化を行った。また，高速ビデオカメラ映像を画像処理し，液膜の長さ（L），振幅（ΔL）を求め，さらにFFT（Fast Fourier Transfer）による周波数解析を行った（Fig. 5，Fig. 6）。

Table 1　Overview of the Parameters.

The performances of the casting apparatus;		
Wet film thickness	200～600	μm
Web speed	0.1～1.0	m/sec
Gap(Die and Substrate)	1.0～10	mm
Pressure difference (upstream－down stream)	0～500	Pa
Properties of Casting Fluid ;		
Fluid density	1300	kg/m3
Shear viscosity	20～40	Pa・sec

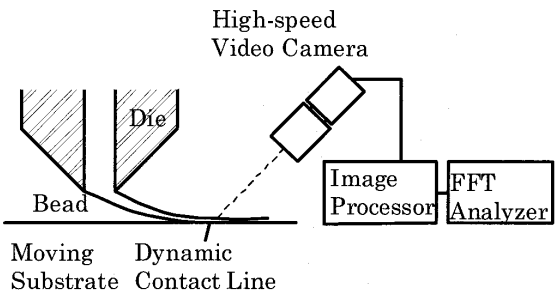


Fig. 5　Experimental setup for visualization of dynamic contact line.

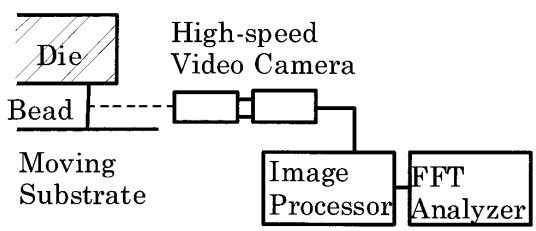


Fig. 6　Experimental setup for side view visualization.

液膜の周波数応答は，液膜近傍に強制的に一定周波数の静圧変動を生じさせ，その時の液膜長さの変動量を測定した。静圧変動は，周波数発生器と増幅器にて加振用スピーカーを通して一定周波数の外乱を与えることにより生じさせた（Fig. 7）。液膜長さの変動量は液膜の幅方向端部を側面から観察してもわかるが，液膜の端部は通常幅方向内側よりも外乱を受け易く不安定なため，液膜長さの変動量が正確に測定できない場合がある。そこで，本実験では幅方向内側の動的接触線を観察し，液膜長さの変動量を測定した。

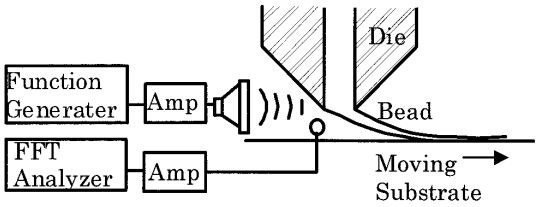


Fig. 7　Experimental setup for frequency response measurement.

4. 結果

高速ビデオカメラにより，液膜の振動現象を可視化することができた。液膜の幅方向端部を側面から観察すると，液膜が周期的に伸縮運動している様子がとらえられた（Photo 1）。液膜の幅方向内側においても，高速ビデオカメラにて動的接触線が変動している様子を可視化できた（Photo 2）。画像処理により，液膜と支持体との動的接触線の変位量を測定し，時間との関係をとると，変位量が正弦波状に変化していることが確認できた。

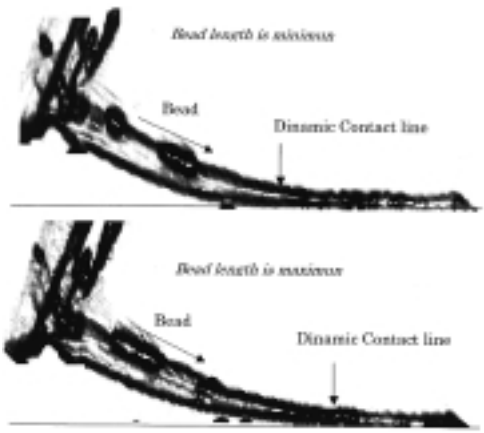


Photo 1　Side view of the bead.

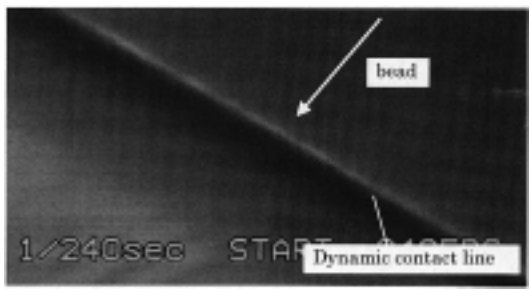


Photo 2　Front view of the dynamic contact line.

すなわち，単一周波数成分の振動の発生が見られた(Fig. 8)。

液膜振動の周波数とフィルムの厚み変動周波数との対応をとると，良く一致しており(Fig. 9)，また，動的接触線の変位量(振幅率)とフィルムの厚み変動値(変動率)との対応をとると，やはり良く一致していることがわかる(Fig. 10)。すなわち，液膜の伸縮振動現象により，フィルムの厚み変動が支配されていることがわかった。

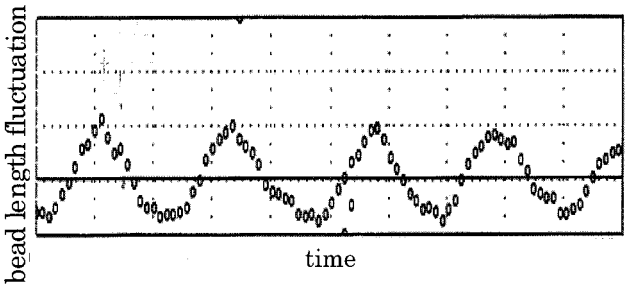


Fig. 8 Periodical fluctuation of bead length.

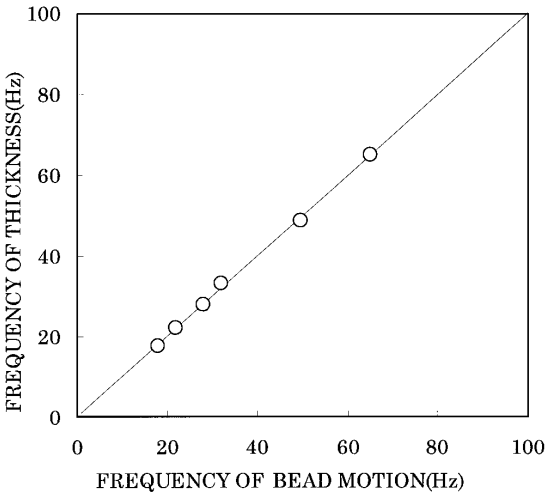


Fig. 9 Comparison between the frequency of the bead motion and the thickness.

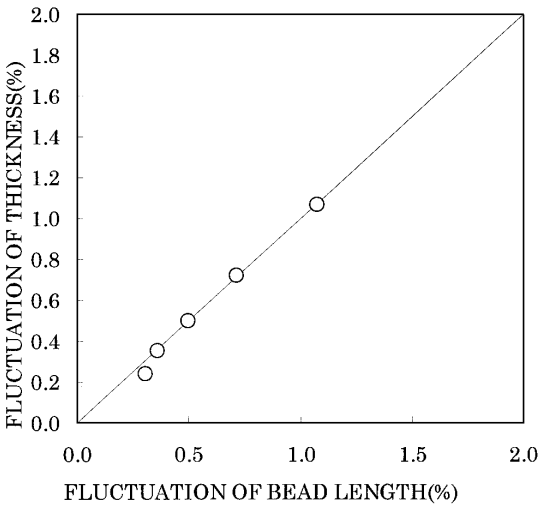


Fig.10 Comparison between the fluctuation of bead length and thickness.

次に，液膜の周波数応答実験により，特定の外乱周波数に対して，液膜振動のゲインが特異的に大きくなることがわかった。すなわち，液膜振動には，固有振動周波数が存在することが確認できた。例として，$L/H_0 = 7.1$, $V1/V0 = 0.32$, $V2/V0 = 1.0$ においては，19Hz に大きなゲインが見られ，固有振動周波数は19Hz であることがわかった(Fig. 11)。固有振動周波数は，一般的には対象物の物性で決定される値である。本研究対象の液膜の固有振動周波数を決定している要因を調べるため，液膜長さ L とダイからの液の吐出速度 V1，支持体の移動速度 V2 を変えて，その時の固有振動周波数を調べた(Table 2)。

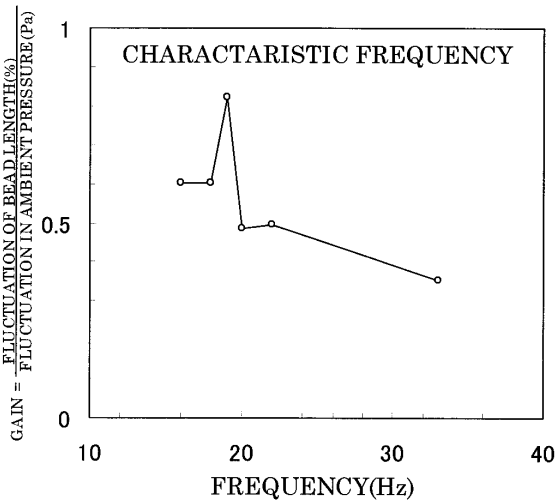


Fig. 11 Frequency response of the bead.

Table 2 Experimental Parameters.

L/H0	2.8 ~ 5.7
V1/V0	0.16 ~0.31
V2/V0	0.67 ~1.29

その結果，各データの L, V1, V2 がそれぞれ異なっているのにもかかわらず，各周波数は液膜内の液平均滞留時間の逆数 $1/\tau^*$ (式(4))にて整理でき，式(3)で示したモデルでの計算により実験データを予測できることがわかった(Fig. 12)。

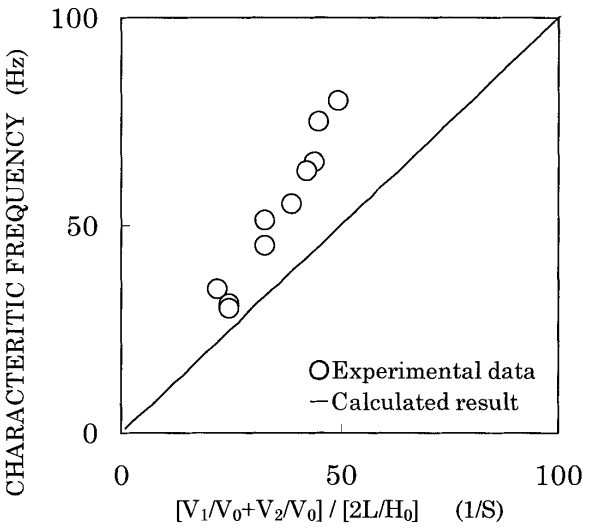


Fig. 12 Correlation of characteristic frequency with mean residence time.

また，以上よりV1/V0, V2/V0が一定であれば，液膜の固有振動周波数は液膜長さにほぼ反比例する。

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{\frac{V1}{V0} + \frac{V2}{V0}}{\frac{2L}{H0}} \quad \cdots (4)$$

さらに，液膜長さについては，2章で述べたように，式(2)で表すことができる。液膜長さL/H_0と，静圧差$\Delta P/\Delta P_0$，液膜中の液の速度差$\Delta V/V_0$およびダイと支持体との間隔H/H_0との関係において，それぞれ実測値と計算値との比較を行った。その結果，モデル計算値と実測値とはほぼ一致した(Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15)。また，計算値のみであるが，伸張粘度η_e/η_0との関係をFig. 16に示す。図に示した横軸の範囲では，液膜長さL/H_0は静圧差$\Delta P/\Delta P_0$による影響が最も大きく，次に，ダイと支持体との間隔H/H_0，伸張粘度η_e/η_0の影響が大きいことがわかった。

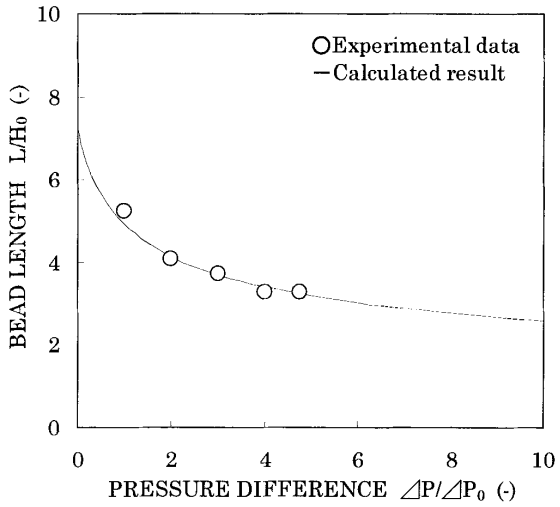


Fig. 13 Effect of pressure difference on bead length.

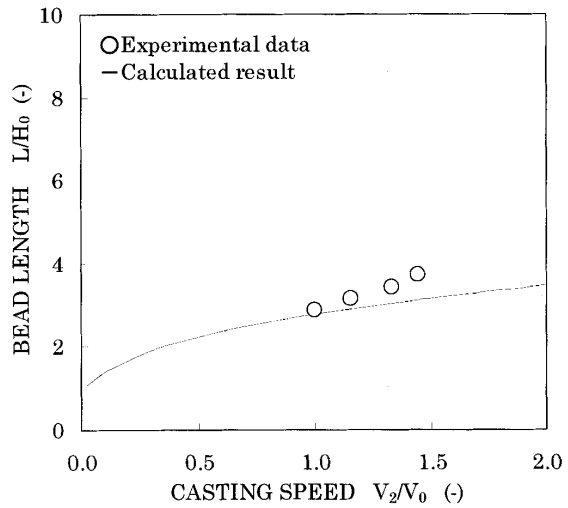


Fig. 14 Effect of casting speed on bead length.

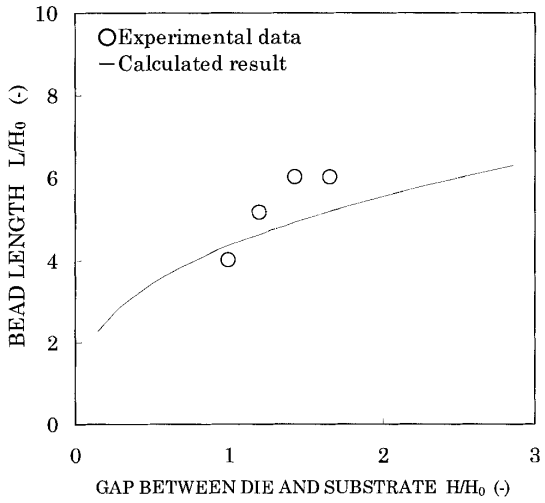


Fig. 15 Bead length vs. the gap between the die and the substrate.

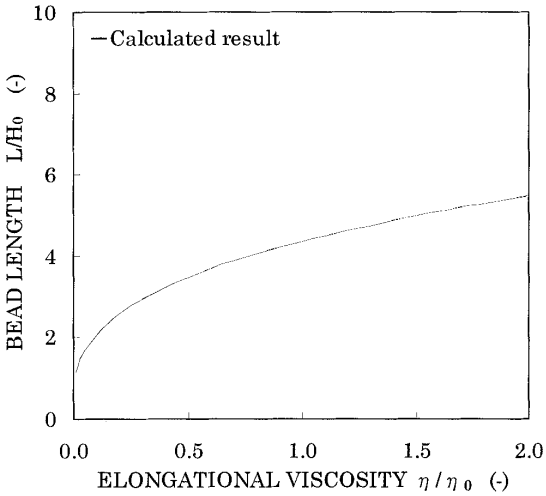


Fig. 16 Bead length vs. elongational viscosity.

以上より，液膜の固有振動周波数は，式(2)と式(3)を用いれば，ダイと支持体との間隔Hなどの装置的条件と，静圧差ΔPなどの操作条件によりほぼ予測できることがわかった。

5. まとめ

押出しダイから吐出される高粘度ポリマー溶液の液膜振動現象を，高速ビデオカメラを用いて可視化し，液膜の周波数応答を解析した。その結果，下記の結論が得られた。

(1) 液膜の伸縮振動は，支持体上で成型されたフィルムの厚み変動周波数，変動幅を決める主要因である。
(2) 液膜は，固有振動周波数を持つ。
(3) 液膜の固有振動周波数は，主に液膜長さにより決まり，液膜内の液の平均滞留時間と相関がある。
(4) 液膜の固有振動周波数は，装置および操作上の諸条件から，簡単なモデルによりほぼ予測できることがわかった。

参考文献

1) Joos, F. M. A simple model of frequency response for slot coaters. Proceeding of European Coating Symposium (1999)
2) Kaneko, N. ; Scriven L. E. Transient analysis of curtain coating flow. paper 4B, A. I. Ch. E. National Meeting (1988)
3) Katagiri, Y. ; Scriven L. E. Comparative Study of Unsteady Behavior in Slide and Curtain Coating. A. I. Ch. E. National Meeting (1990)
4) Finnicum, D. S. ; Weinstein, S. J. ; K. Rushak The Effect of applied pressure on the shape of a two-dimensional liquid falling under the influence of gravity. A. I. Ch. E. National Meeting, New Oleans (1992)

印 刷 発 表 リ ス ト

「本リストは，1999年11月から2000年11月までに科学技術振興事業団作成のJOIS JICST ファイルに収録された当社研究者の論文を転載したものである（許可 第検-1206号）．＊印は当社以外の共同研究者」

題　　目	著　　者	報　　告　　誌
1999年の写真の進歩	青木孝夫 瀬岡良雄 久下謙一* 他	日本写真学会誌, **63** (3), 117-145 (2000)
還元増感中心の電子および正孔捕獲性についての光伝導法による解析	細井一邦 平野昭裕	日本写真学会誌, **62** (4), 269-275 (1999)
ゼラチンの物理と化学　合成保護コロイドから見たゼラチンの写真特性	占部茂治 佐野　徹	日本写真学会誌, **62** (4), 295-301 (1999)
Silver clusters of photographic interest. Part 5: formation of R centres and P centres by reduction sensitization and light absorption of silver bromide grains.	Tani T Tasaka T Murofushi M Hosoi K Hirano A	Imaging Sci J, **47** (1), 1-10 (1999)
マイクロ波およびラジオ波光伝導法によるAgBr粒子表面上の電子および正孔トラップの研究	細井一邦 平野昭裕	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 87-88 (1999)
硫黄増感によってもたらされる長波長感度による硫黄増感中心の深さの測定 2	森村公保 御舩博幸	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 91-92 (1999)
ハロゲン化銀乳剤粒子における転位線の性質と写真圧力効果について	占部茂治	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **1999**, 72-73 (1999)
潜像中心およびかぶり中心としての銀のクラスターの久保効果	谷　忠昭 塚田俊夫	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **1999**, 76-77 (1999)
熟成　ハロゲン化銀写真乳剤における熟成の役割	占部茂治	マテリアルライフ, **12** (1), 4-7 (2000)
紫外光電子分光によるAgBr表面の電子構造の測定　安定剤およびかぶり防止剤の効果	稲見義靖 谷　忠昭	日本写真学会誌, **63** (1), 12-17 (2000)
塩化銀にドープされたアコ化した塩化ロジウム錯体の構造解析	水野雅文 田鍋秀人 奥田　潤	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 125-126 (2000)
アコ化6塩化ロジウム錯体をドープした塩化銀乳剤の写真特性	大脇知徳 平野昭裕	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 127-128 (2000)
臭化銀粒子上の硫黄増感中心による銀核の生成の促進	御舩博幸	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 135-136 (2000)

題　　目	著　　者	報　告　誌
臭化銀と銀および臭化銀と硫化銀の共存系における色素の選択吸着	御　舩　博　幸	日本写真学会誌, **62** (5), 347-352 (1999)
臭化銀と銀および臭化銀と硫化銀の共存系における色素の選択吸着	御　舩　博　幸	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 97-98 (1999)
フェムト秒分光による分光増感の電子移動過程の研究	鈴　本　　毅 谷　　忠　昭 蝦　名　幸次郎* 他	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **1999**, 54-55 (1999)
A study of effect of cyanine dyes onionic conductivity of AgBr grains.	Furuuchi H Tani T	J Appl Phys, **87** (8), 3691-3695 (2000)
顕微分光による個々のAgBr粒子に吸着した増感色素量の定量と解析	山　下　克　宏 浅　沼　浩　之	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 131-132 (2000)
イエローアゾメチン色素の構造化学的研究	福　永　宏　雄 市　嶋　靖　司 石　原　　信 小　林　英　俊	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 27-28 (1999)
ペンタメチンオキソノール色素のλ maxに及ぼすメチン鎖置換基の影響	市　嶋　靖　司 中　村　哲　生 西　垣　純　爾	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 31-32 (1999)
'99年版プリント配線板のすべて　アートワークフィルム	小　原　広　久	電子技術, **41** (7), 78 (1999)
カメラの技術動向　カードサイズの新しいインスタントシステムの商品化及び市場導入	山　崎　　昭	日本写真学会誌, **62** (6), 431-433 (1999)
カメラの技術動向 最新のインスタント感材技術	石　丸　信　吾 御　林　慶　司 竹　内　和　彦 沢　田　　悟 大　倉　卓　二	日本写真学会誌, **62** (6), 434-438 (1999)
高感度映画用カラーネガフィルムの開発	西　村　亮　治 槙　野　克　美	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 33-34 (1999)
第4の感色層を有する高感度カラーネガフィルムの開発	佐々木　　登 久　米　裕　二 須　賀　陽　一 内　田　充　洋	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 35-36 (1999)

題　　目	著　　者	報　告　誌
最新のインスタント感材技術	石丸信吾 御林慶司 竹内和彦 山田澄人 沢田　悟 佐々木広樹	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 41-42 (1999)
カードサイズの新インスタントシステムの商品化及び市場導入について	山崎　昭	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 43-44 (1999)
ヒドラジン造核伝染現像の研究　ジアゾニューム塩の写真作用	加藤和信 河戸孝二	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **1999**, 82-83 (1999)
高感度放射線検査システムの可能性について	芝岡東夫	放射線による非破壊評価シンポジウム講演論文集, **3rd**, 63-68 (1999)
高感度映画用カラーネガフィルム“New Super Fシリーズ”の開発	西村亮治 槙野克美	FujiFilm Res & Dev, No.45, 1-8 (2000)
New フジGカラーフィルム Super FA-FC / FT の開発	酒井秀一 林　泰浩	FujiFilm Res & Dev, No.45, 9-13 (2000)
デジタルミニラボ Frontier 350 / 370 の開発	小沢良夫 森田直之 落合兼宣 西尾朋宣 森本美範 植草　正 遠藤安土 中村博明 伊藤伸二	FujiFilm Res & Dev, No.45, 35-41 (2000)
ドライイメージングシステム「REXER」の開発	伊藤　忠 山田耕三郎 栗栖　顕	FujiFilm Res & Dev, No.45, 46-53 (2000)
医用画像用ドライレーザーイメージャーシステム FM-DP Lの開発	小川正春 名波昌治 岡田宏一 小島徹也 岡村　寿 大関智之 平野茂夫	FujiFilm Res & Dev, No.45, 59-70 (2000)
印刷製版用ドライフィルム技術の開発	伊藤　忠 山田耕三郎 直井　隆	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 137-138 (2000)

題　　目	著　　者	報　告　誌
プロ用ISO400感材の開発	河野琢也 豊田雅義 田本公璽	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 141-142 (2000)
熱現像拡散転写型カラー材料を使ったカラーマッチング技術	珠川清巳 近藤浩和 村本安彦 島崎治	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 5-6 (1999)
標準ポートレート画像と好ましい肌色再現に関する研究	金房邦彦 宮崎桂一 梅本浩史 竹村和彦 卜部仁	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 101-102 (2000)
カラーリバーサルフィルムの高画質化	原口暢之 長岡克郎 池田秀夫 坂東信介 高田俊二	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 143-144 (2000)
熱現像拡散転写型カラープリンターにおける光堅牢性改良	山田真人 神尾隆義 渡辺裕幸	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 23-24 (1999)
写真用支持体経時黄変評価に対する化学発光の応用（その2）	瀬岡良雄	マテリアルライフ学会研究発表会, **10**, 13-14 (1999)
たい色防止基連結による色素の光堅牢性改良とその光化学的解析	御子柴尚 田中貢 久保寺征一	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 113-114 (2000)
熱現像拡散転写型カラープリンターにおける光堅牢性改良	横川拓哉 荒勝浩 上原麗樹	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 115-116 (2000)
写真用低温低湿長期保存庫の改良	瀬岡良雄 湯浅孝雄* 他	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 123-124 (2000)
カメラの技術動向　インスタントカメラの小型化技術	成瀬睦己	日本写真学会誌, **62** (6), 439-442 (1999)
ディジタルミニラボシステムにおける顔抽出を利用したネガオートセットアップ技術	山本容靖 中村博明	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 9-10 (1999)
インスタントカメラの小型化技術	成瀬睦己	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 45-46 (1999)
デュアルフォーマットレンジファインダーカメラTX-1の開発	佐藤徳次	FujiFilm Res & Dev, No.45, 23-27 (2000)

題　　目	著　　者	報　告　誌
デジタルミニラボ用フィルムスキャナ	西　尾　朋　宣	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 45-46 (2000)
デジタル写真プリントの色管理アーキテクチャー	依　田　　章 大久保　彰　人 中　島　延　淑 大　塚　秀　一	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 53-54 (2000)
Flow injection determination of bromide ion in a developer using bromide ion-selective electrode detector.	Nakamura T Masadome T* 他	Talanta, **50** (3), 595-600 (1999)
光と化学　4　写真	佐　藤　幸　蔵	化学と教育, **48** (6), 390-393 (2000)
Recent Advances in Acetal-Based DUV Resists.	Fujimori T Tan S Uenishi K Kokubo T Malik S* 他	J Photopolym Sci Technol, **12** (4), 591-599 (1999)
ワークフローマネージメント　CTP化にともなうプリプレスの変化	藤　谷　尚　弘	印刷雑誌, **82** (9), 27-32 (1999)
内添サイズと表面サイズが及ぼす印刷適性への影響	久　保　博　紀 新　井　篤　志* 他	紙パルプの技術, **50** (1), 30-34 (1999)
デジタルイメージング　熱現像拡散転写型カラー材料を用いたデジタルカラープルーフシステムの開発	小　杉　拓　治 横　川　拓　哉 神　尾　隆　義 珠　川　清　巳	日本写真学会誌, **62** (6), 424-429 (1999)
印刷プルーフ用熱現像拡散転写型カラー材料の開発	神　尾　隆　義 横　川　拓　哉	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 3-4 (1999)
情報化社会を支える情報表示･記録材料の最前線Ⅲ.CTPプレート材料　フォトポリマータイプCTPプレート	近　藤　俊　一	工業材料, **48** (2), 54-57 (2000)
環境対策が進む新聞製作　ドライプロッターの開発	秋　村　義　孝 越　智　久　勝* 他	新聞技術, No.170, 16-21 (1999)
一般商業印刷用サーマルCTPプレートBrillia LH-PIの開発	木　村　岳　司 河　内　幾　生 奥　野　　敬 喜　多　信　行	FujiFilm Res & Dev, No.45, 54-58 (2000)

題　　目	著　　者	報　告　誌
Outgassing Issues in Acetal Resist Design.	Tan S Kokubo T* 他	J Photopolym Sci Technol, **13** (4), 507-512 (2000)
印刷におけるディジタル技術　7　画像ディジタル出力とトレーニング	大　塚　秀　一	日本印刷学会誌, **37** (3), 103-109 (2000)
サーマルポジ型CTPプレートシステム	中　村　正　雄	日本印刷学会誌, **37** (3), 121-123 (2000)
New Light Stability Technology in TA Paper.	Minami K Sano S Igarashi A Takashima M	Japan Hardcopy 論文集, **1998**, 91-94 (1998)
Development of Fuji Medical Dry Film DI-AT.	Takeuchi K Hosoi N Yoneda J	Japan Hardcopy 論文集, **1999**, 363-366 (1999)
High Quality Direct Thermal Printer for Medical Diagnostic Imaging.	Yamaguchi A Agano T Tomita T	Japan Hardcopy 論文集, **1999**, 367-370 (1999)
熱応答性マイクロカプセル型感熱発色記録体の研究(2)	島　田　浩　一 小　原　信一郎 山　本　広　子 宇佐美　智　正 田　中　俊　春 中　村　孝太郎 吉　田　昌　平	日本写真学会誌, **62** (5), 353-362 (1999)
雲母・ゼラチン複合層によるカラー記録材料の物質層間拡散制	青　野　俊　明	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **1999**, 70-71 (1999)
雲母・ゼラチン複合層によるカラー記録材料の物質層間拡散制御	青　野　俊　明	高分子学会予稿集, **48** (12), 3185-3186 (1999)
画像耐光性向上新タイプTAペーパーの開発	佐　野　正次郎 南　　一　守 五十嵐　　明 高　島　正　伸	FujiFilm Res & Dev, No.45, 14-18 (2000)
Image Stability of TA Paper.	Sakai E Yoneda J Igarashi A	Final Program Proc IS&T ś NIP15 Int Conf Digit Print Technol **1999**, 235-238 (1999)
フルカラー直接感熱記録材料の画像保存性	酒　井　栄　一 米　田　純　一 瀬　岡　良　雄	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 143-144 (1999)

題　　目	著　　者	報　告　誌
広い光導波層を有する2W級InGaAsP/InGaP/AlGaAs高出力レーザ	大　郷　　毅 和　田　　貢 山　中　英　生 浅　野　英　樹 国　安　利　明 福　永　敏　明 早　川　利　郎	電子情報通信学会技術研究報告, **99** (172) (OPE99 34-44), 13-18 (1999)
High Reliability in 0.8-μm High Power InGaAsP/InGaP/AlGaAs Laser Diodes with A Broad Waveguide.	Hayakawa T	Proc SPIE Int Soc Opt Eng, **3628**, 29-37 (1999)
In vivo thyroid 125I monitoring with radioluminography.	Etoh M Nishizawa K* 他	Radiat Prot Dosim, **85** (1/4), 437-441 (1999)
Facet temperature distribution in broad stripe high power laser diodes.	Hayakawa T	Appl Phys Lett, **75** (10), 1467-1469 (1999)
Effects of broad-waveguide structure in 0.8μm high-power InGaAsP/InGaP/AlGaAs lasers.	Hayakawa T Wada M Yamanaka F Asano H Kuniyasu T Ohgoh T Fukunaga T	Appl Phys Lett, **75** (13), 1839-1841 (1999)
Facet temperature distribution in broad stripe high power laser diodes.	Hayakawa T	Appl Phys Lett, **75**(20), 3204-3206 (1999)
レーザーと画像記録　高出力レーザー技術の動向	早　川　利　郎	日本印刷学会誌, **36** (6), 346-352 (1999)
Thermal Stability of Photostimulated Luminescence Centers in BaFBr and BaFBr : Eu2+ Single Crystals.	Mori N Ohnishi A* 他	Jpn J Appl Phys Part 1, **38** (12A), 6782-6790 (1999)
Deterioration of photo-stimulated luminescence signals from materials by radiation.	Etoh M Kobayashi H* 他	Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B, **164/165**, 938-943 (2000)
腫りゅう影候補領域検出に適したマンモグラムの空間分解能	武　尾　英　哉 酒　井　寿　知* 他	Med Imaging Technol, **17** (4), 423-424 (1999)
乳房X線像上の悪性腫りゅう影の特徴抽出	武　尾　英　哉 村　上　政　行* 他	Med Imaging Technol, **17** (6), 681-689 (1999)
Computerized Detection of Malignant Tumors on Digital Mammograms.	Takeo H Kobatake H* 他	IEEE Trans Med Imaging, **18** (5), 369-378 (1999)

題　　目	著　　者	報　告　誌
各種のサイエンスイメージング	三　浦　研　二	実験医学, **17** (19), 2594-2595 (1999)
左右マンモグラムの定性的特徴量の比較に基づく擬陽性陰影の削減	武　尾　英　哉 橋　本　　滋* 他	電子情報通信学会論文誌, **D-2**, J83-D-2 (1), 415-418 (2000)
適応リングフィルタを用いたマンモグラム上の腫りゅう影候補領域の検出	武　尾　英　哉 酒　井　寿　知* 他	電子情報通信学会技術研究報告, **100** (46) (MI2000 12-18), 13-20 (2000)
Automatic activity measurement and data processing system using image analyzer.	Etoh M Saze T* 他	Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A, **443** (2/3), 578-585 (2000)
デジタルカメラ新時代　200万画素超デジタルカメラの秘密　230万画素デジタルカメラ FinePix 2700/2900Z	田　先　　啓	情報端末, **1** (6), 2-4 (1999)
高感度と高解像度を同時に実現する画期的なCCD「スーパーCCDハニカム」	永　島　靖　夫	情報端末, **2** (1), 20-23 (2000)
「スーパーCCDハニカム」の原理と応用	乾　谷　正　史 平　田　正　文	写真技術セミナー, **16**, 17-26 (2000)
230万画素小型デジタルカメラの開発	寒河江　幸　治 佐　藤　佳　彦 佐々木　明　彦	日本写真学会年次大会講演要旨, **1999**, 15-16 (1999)
150万画素3倍ズーム小型デジタルカメラの開発	曽　我　　孝 岩　部　和　記	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **1999**, 28-29 (1999)
視覚特性を考慮したCCDカメラの画質設計　**(I)** 画素形状･配置と画質	田　丸　雅　也 乾　谷　正　史 馬　場　麻貴子* 他	日本写真学会秋季大会研究発表会講演要旨, **1999**, 30-31 (1999)
ディジタルスチルカメラのための新構造CCDの開発	田　丸　雅　也 乾　谷　正　史 三　沢　岳　志 山　田　哲　生*	映像情報メディア学会技術報告, **23** (75), (CE99 7-18), 31-36 (1999)
高解像度プログレッシブスキャンCCDイメージセンサ	小　田　和　也 乾　谷　正　史 Kim Y-G* 他	映像情報メディア学会技術報告, **24** (27) (IPU2000 22-34/CE2000 1-13), 67-71 (2000)
230万画素小型デジタルカメラ FinePix2700の開発	寒河江　幸　治 佐　藤　佳　彦 佐々木　明　彦	FujiFilm Res & Dev, No.45, 19-22 (2000)

題　　目	著　　者	報　告　誌
双方向型WWW対応画像データベース「pixabase」の開発	太田義則 田中圭介 手島篤司 菅沼陽史 羽田典久 卜部　仁	FujiFilm Res & Dev, No.45, 42-45 (2000)
新方式CCDを搭載した高画素デジタルスチルカメラの開発	平田正文 岩部和記 佐々木明彦	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 35-36 (2000)
プリンター内蔵デジタルカメラの開発	小林繁人 当間隆司 大西能清	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 37-38 (2000)
デジタルカメラプリントの画像処理アーキテクチャー	竹本文人 中島延淑 大塚秀一	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 51-52 (2000)
デジタルカメラ撮影画像に対する自動補正技術	山口義弘	日本写真学会年次大会講演要旨, **2000**, 55-56 (2000)
追記型光ディスクの光堅牢化新技術	森島慎一	機能材料, **19** (11), 20-26 (1999)
記憶装置　200MB大容量FDシステム　HiFDの基本原理と特長	本田孝篤	情報端末, **1** (1), 25-29 (1999)
映像情報メディアのランドマーク　1-3　家庭用VTR	高山　了 稲波博男 広田　昭*	映像情報メディア学会誌, **54** (4), 479-485 (2000)
生化学自動分析装置　富士ドライケム3500	寺島　薫	検査と技術, **28** (8), 1054-1055 (2000)
黄だん疾患診断用“富士ドライケムDBIL-Pスライド”の開発	阿部義彦 天野芳和	FujiFilm Res & Dev, No.45, 71-75 (2000)
Binding Specificity of Hydrolytic Catalytic Antibody: Lessons from the Diverse Immune System.	Wada Y Ono M	J Protein Chem, **18** (2), 199-204 (1999)
ライフサイエンスにおける光技術　フルオロ・イメージアナライザー	小倉信彦	光学, **28** (10), 567-571 (1999)
DLC理論に基づくロダシアニン系色素の抗マラリア活性	鈴木　真 宍戸忠夫 高須清誠* 他	メディシナルケミストリーシンポジウム・医薬化学部会年会講演要旨集, **19th-8th**, 115-116 (1999)
The Anti-RAS Cancer Drug MKT-077 Is an F-Actin Cross-Linker.	Shishido T Maruta H* 他	Ann N Y Acad Sci, **886**, 283-284 (1999)

題　　目	著　　者	報　告　誌
Acylthio-and Thioacylthiophosphines [(RCES)nPPh3-n, E=O, S; n=1-3]: Synthesis and Structural Analysis.	Yamada K Mifune H Tani K* 他	Bull Chem Soc Jpn, **73** (5), 1243-1252 (2000)
21世紀へ伝える有機合成化学　私の感動・興奮の瞬間　窒素ヘテロ環に関わった化学人生	古　舘　信　生	有機合成化学協会誌, **58** (5), 493-495 (2000)
A Novel Crosslinking Reagent and Its Application for the Detection and Isolation of Heparin-Binding Protein(s) on the Platelet Surface.	Mori K Suda Y* 他	J Biochem, **125** (6), 1011-1015 (1999)
Microdomain spacing of ABB graft copolymers and their chain conformations in bulk.	Watanabe J Torikai N* 他	J Phys Chem Solids, **60** (8/9), 1329-1332 (1999)
多成分系水溶液中の酵素安定性に対する糖類の効果	村　谷　浩　二 石　崎　慶　一	化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, **32**, 115 (1999)
バクテリオロドプシン固定化電極における時間微分型光電応答の機構	小　山　行　一	光化学, **30** (3), 207-214 (1999)
Light-Induced Proton Uptake and Release of Pharaonis Phoborhodopsin Detected by a Photoelectrochemical Cell.	Koyama K Iwamoto M* 他	J Phys Chem B, **103** (46), 10311-10315 (1999)
Lifetime of M Intermediate in the D96N Mutant of Bacteriorhodopsin Determined by a Photoelectrochemical Method.	Koyama K Miyasaka T Needleman R* 他	Chem Lett, No.8, 769-770 (1999)
On the Azide Effect Regenerating the Proton Channel of Mutated Bacteriorhodpsins.	Koyama K Miyasaka T	Chem Lett, No.3, 212-213 (2000)
Optical Performance of the π Cell Compensated with a Negative-Birefringence Film and an A-plate.	Mori H Bos P J*	Jpn J Appl Phys Part 1, **38** (5A), 2837-2844 (1999)
Electronic Displays. A Wide-Viewing-Angle π Cell Compensated with a Discotic Film.	Mori H	IEICE Trans Electron (Inst Electron Inf Commun Eng), **E82-C** (10), 1787-1791 (1999)
Preparation of Microcapsules Containing Rare-Earth Metal Elements.	Ichikawa K Shimofure S* 他	Rep Prog Polym Phys Jpn, **42**, 493-494 (1999)
金属元素を内包したポリウレタンウレアマイクロカプセルの調製	市　川　紀美雄 下　触　慎　右* 他	高分子学会予稿集, **48** (3), 561 (1999)

題　　目	著　　者	報　告　誌
離散転位動力学法による疲労き裂先端場の力学状態の評価	杉崎　誠 中谷彰宏* 他	理論応用力学講演会講演論文集, **48**, 179-180 (1999)
Discrete Dislocation Dynamics Study of Fracture Mechanism and Dislocation Structures Formed in Mesoscopic Field near Crack Tip under Cyclic Loading.	Sugizaki M Nakatani A* 他	JSME Int Journal. Ser A. Solid Mech Mater Eng Soc Mech Engineers), **42** (4), 463-471 (1999)
ポリエチレン-2, 6-ナフタレート(PEN)の physical aging に対する電場効果	品川幸雄 橋本斉和 山登正文* 他	高分子学会予稿集, **48** (14), 3745-3746 (1999)
支持体加圧型2層スロットコーティング理論解析	都丸美喜男	化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, **32**, 34 (1999)
カーテン膜内の流動観察	時政泰彦	化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, **32**, 36 (1999)
21世紀・ディジタル計装世界へ　融合する計装・制御・情報　21世紀のプラント操業と計装技術者の役割　バッチプラント　プレゼンテーション(2)なるべき姿を夢見て(to become)	樋口　登	計装, **42** (10), 37-43 (1999)
消火ロボットの車輪駆動に用いる低速高トルク水圧モータの開発	池内紀勝 広瀬茂男* 他	フルイドパワーシステム講演会講演論文集, **1999**春季, 22-24 (1999)
渦輪列打込みを用いたはく離流れ制御の効率評価	鈴木紳由 望月　修* 他	日本機械学会流体工学部門講演会講演論文集, **1999**, 25-26 (1999)
Study on High Specific Power Micro-Stirling Engine.	Fukui T Shiraishi T* 他	JSME Int J Ser B (Jpn Soc Mech Eng), **42** (4), 776-782 (1999)
最近の静電気基礎研究と応用　写真感光材料の静電塗布技術	浜本伸夫	静電気学会誌, **24** (1), 24-28 (2000)
ホワイトボード用PETエクストルージョンコーティング技術	佐藤隆則 三好孝仁 石塚尭夫	化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集, **32**, 29 (1999)
X線画像による欠陥計測法	福岡孝義	鋳造工学, **72** (5), 372-376 (2000)
位相ドップラ法，回折法および直接写真による粒度分布の比較	中馬弘勝 徳岡直静* 他	微粒化シンポジウム講演論文集, **8**, 41-46 (1999)

題　　目	著　　者	報　告　誌
プレート供給機構の最適化	小　野　　司 瀬　戸　　登	品質工学研究発表大会論文集, **8**, 254-257 (2000)
コーティング　同時多層コーティング	片　桐　良　伸	コンバーテック, **28** (7), 30-33 (2000)
「写ルンです」リユース・リサイクルの循環生産システム	深　野　　彰	アルミニウム研究会誌, No.7, 16-22 (1998)
地球環境大賞シリーズ　富士フイルム　21世紀の環境戦略　消費者の共感, 信頼を得ることが環境対策の基本　環境基本方針はレスポンシブル・ケアを軸に	宗　雪　雅　幸 鳥　居　信　孝*	月刊地球環境, **30** (9), 44-47 (1999)
地球環境大賞シリーズ　富士フイルム　21世紀の環境戦略　レスポンシブル・ケアとISOを両輪に環境対応　環境保全はフィルムづくりの創業に由来する原点	皆　川　美　郷	月刊地球環境, **30** (9), 48-51 (1999)
地球環境大賞シリーズ　富士フイルム　21世紀の環境戦略　化学物質のリスク管理に環境ISO手法を適用　7万種の化学物質情報や法規制をデータベース化	皆　川　美　郷	月刊地球環境, **30** (9), 52-54 (1999)
地球環境大賞シリーズ　富士フイルム　21世紀の環境戦略　環境ISO取得をグループ全体で今年度中に完了　現時点の認証取得は国内外関係会社合わせて19件	皆　川　美　郷	月刊地球環境, **30** (9), 55-57 (1999)
地球環境大賞シリーズ　富士フイルム　21世紀の環境戦略　工場廃水の減量化で年度ごとに削減目標を設定　足柄工場の環境対策　南足柄市と環境保全遵守協定	神　藤　修　一	月刊地球環境, **30** (9), 58-59 (1999)
地球環境大賞シリーズ　富士フイルム　21世紀の環境戦略　開発, 製造と一体化した循環生産工場を実現　レンズ付きフィルム「写ルンです」, 循環型商品への軌跡	原　　博	月刊地球環境, **30** (9), 60-62 (1999)
ライフサイクルエンジニアリング　適したライフサイクルと, それを実現するための技術　レンズ付きフィルムにみるライフサイクルと必要技術	栗　山　隆　之	機械と工具, **43** (9), 53-55 (1999)
環境対応包装　「写ルンです」循環型商品を支える包装技術	市　野　修　一	包装技術, **37** (10), 863-868 (1999)
循環型ものづくり　レンズ付きフィルムの循環生産システム	千代倉　光　宏 相　原　康　宏	経営システム, **9** (4), 184-188 (1999)
わが社の温暖化防止技術　廃棄物削減への取り組み　地球温暖化対策の基本	皆　川　美　郷	開発工学, **18** (1), 8-14 (1999)

題　　目	著　　者	報　告　誌
リサイクル　直接目に見えない部分に光を！　レンズ付きフィルム「写ルンです」のリユース・リサイクルシステム開発	鎌　田　光　郎	マテリアルライフ, **11** (4), 165-169 (1999)
21世紀に向けた課題と提言 人間の生活を守る技術　リサイクル技術の課題と提言	小　倉　敏　之	精密工学会誌, **66** (1), 10-14 (2000)
レンズ付きフィルムのリサイクル・リユース技術	鎌　田　光　郎	成形加工, **1999**, 207-208 (1999)
レンズ付きフィルム「写ルンです」の循環生産システム	鎌　田　光　郎 内　田　祥　一	FujiFilm Res & Dev, No.45, 28-34 (2000)
写真処理廃液の各種無害化処理方法　焼却処理以外の方法について	宮　崎　英　男	日本写真学会誌, **63** (1), 28-35 (2000)
レンズ付きフィルム「写ルンです」の循環生産システム	千代倉　光　宏	日本経営工学会春季大会予稿集, **2000**, 6-12 (2000)
レンズ付フィルムの循環生産システム	小　川　　潤	資源と素材, **116** (7), 559-564 (2000)
経営革新の決め手　不況克服は品質工学で　MTSを用いた白色度評価法の開発	野　口　　淳 岡　本　　潤 岸　本　伸　三	品質工学研究発表大会論文集, **7**, 133-136 (1999)
経営革新の決め手　不況克服は品質工学で　光造形における造形モデルの精度向上	小　林　忠　造 下　田　　昇	品質工学研究発表大会論文集, **7**, 193-196 (1999)
国立国会図書館所蔵「昭和前期刊行図書メディア変換プロジェクト」電子メディア化作業について	野　中　　治	月刊IM, **38** (11), 10-14 (1999)

編 集 後 記

本誌「富士フイルム研究報告」は，Imaging and Information分野における富士写真フイルム（株）の一年間の技術進歩を紹介する目的で，毎年，原著論文と転載論文から構成し出版しています。21世紀に入る本年の第46号は，原著論文11報と転用論文10報から構成しました。

原著論文は，主要な新製品の開発に関する技術の思想とその詳細を解説し世に問うものであり，内容の充実した高い水準の技術論文となることを目指しています。本報の原著論文には，銀塩の高画質をプロおよびハイアマチュアに訴求した「フジクローム プロビア100F，400F」，アマチュア向けに常用フィルムの高感度化を目指したフジカラー「ズームマスター800」，ドライ処理ピクトログラフィーの画像堅牢性を改良した「Ever-Rich」，ミニラボの処理を革新した「シンプルイットケミカルシステム」，デジタルイメージングの高画素化を実現した「スーパーCCDハニカム」，デジタル写真システムの高品質化を目指す「FDiサービスの色処理アーキテクチャー」，高品位・高安定性のDDCPを訴求したレーザー熱転写記録システム「FINALPROOF」，高生産性・高耐刷性を意図した新聞用フォトポリマーCTPプレート「Brillia LP-NN」，液晶ディスプレイ用途の次世代視野角拡大フィルムを目指した「WV-SAフィルム」，血液中のイオン化したカルシウムの測定を目的とした「富士ドライケム iCaスライド」および写真用支持体・光学フィルムの均一製造のための「ポリマー溶液の液膜振動解析」を採用しました。

一方，新製品開発あるいは新技術の基礎となる学術的な研究，および探求的な研究も活発に行われており，その成果の一部は学会での講演発表と学術雑誌への論文の掲載を通じて科学と技術の進歩に貢献しています。本報では，巻末に掲げた印刷発表リストとともに，10報の原論文を選択し，転載論文として掲載しました。これらにより，当社の研究活動の経緯と現状，および今後の方向がよりよく展望でき，さらに，Imaging and Informationの分野において貴重な資料となることを期待しています。

（編集委員長　高田　俊二）

	Editorial Board			**編 集 委 員**	
Editor in Chief	Shunji Takada		委員長	高田　俊二	
Editors	Yoshikazu Amano	Shigetoshi Ono	委　員	天野　芳和	小野　茂敏
	Yoshio Inagaki	Shinji Sakaguchi		稲垣　由夫	坂口　新治
	Masafumi Inuiya	Akira Nahara		乾谷　正史	名原　　明
	Shigeharu Urabe	Masaru Noguchi		占部　茂治	野口　　勝
	Hiroshi Onishi	Yoshito Mukaida		大西　弘志	向田　可人

富 士 フ イ ル ム 研 究 報 告　　**第46号**

平成13年3月20日 発 行　　非 売 品

編　集　人　高 本 邦 夫

発　行　人　平 野 茂 夫

発　行　所　富士写真フイルム株式会社
足柄研究所
〒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。