

## 解 説

## リライタブル作像技術

堀田 吉彦\*

(2012.2.29 受理)

## Rewritable Marking Technology

Yoshihiko HOTTA\*

Thermal rewritable marking media are now attracting attention because of their low environmental impact and advanced functionality. Various rewritable technologies have been developed 1980's to 1990's. These technologies can be divided into two types: a rewritable method by a physical mechanism and a rewritable method by a chemical mechanism. Physical type is high durability and chemical type is high contrast. Polymer dispersed with long chain molecules for physical type and leuco dye/long chain developer for chemical type were used practically, because the control between image formation and deletion which change only by differences of temperatures was simple. It was also important that market of display on card expanded at the same time. I will introduce the technology utilized to erasable ink, and the technologies using liquid crystals and photochromism that were not utilized for rewritable marking.

**Keywords:** Leuco dye, Long chain developer, Long chain molecules, Display on card, Laser marking

リライタブル作像技術は、1980年代から1990年代にかけて各種の方式が開発された。その方式は高分子や液晶などの相変化を利用した物理変化タイプとロイコ染料の可逆性を利用した化学変化タイプに大別できる。物理変化タイプは耐光性などの保存性に優れるという特徴を持ち、化学変化タイプは画像コントラストが優れるという特徴を持つ。実用化されたのは物理変化タイプの高分子/長鎖低分子分散型と化学変化タイプのロイコ染料/長鎖顕色剤型であった。これらが実用化されたのは、温度制御だけで書き換え可能であるため、記録機器の既存の熱制御技術の流用が可能だったという技術面とカード表示用途が立ちあがる時期だったという市場面の両方のタイミングがうまく合致したためである。他の用途（消えるインキ）に展開された技術、液晶やフォトクロミックなど技術は発表されたがリライタブル作像技術として実用化されていない技術、カラー化やレーザー記録など次世代の技術についても紹介する。

**キーワード:** ロイコ染料, 長鎖顕色剤, 長鎖低分子, カード表示, レーザ記録

## 1. はじめに

「リライタブル作像技術」を解説するにあたり、まず本稿で取り扱う範囲を明確にしたい。我々は1995年に学会誌の技術委員会報告<sup>1)</sup>でリライタブル記録を「リライタブルマーキング技術とは、熱、光、磁気、電界、圧力などのエネルギーを与えて可視画像を形成し、その画像はエネルギーを与えることなしに保持され、再びエネルギーを与えることによって画像が消去され、その繰り返し可能な技術である」と定義した。その後、電子ペーパーという概念がMITのメディアラボから提案された<sup>2)</sup>。上述のリライタブル記録の定義には電子ペーパー技

術も含まれることになるが、近年は「電子ペーパー」という言葉のほうが有名になり、逆に「電子ペーパー」の中の一つの外部駆動タイプとして、リライタブル記録が位置付けられるようになってきている<sup>3)</sup>。その変化に従って、本稿で取り扱うリライタブル作像技術の範囲を「媒体の外部からプリンタなどにより、熱、光、磁気、電界、圧力などのエネルギーを与えて可視画像を形成し、その画像はエネルギーを与えることなしに保持され、再びエネルギーを与えることによって画像が消去され、その繰り返し可能な技術」と定めて解説を進めたい。

リライタブル記録は、書いた画像を簡単に消せないか、という“想い”から始まったと推測する。色変化を示すクロミック材料は数十年も前からフォトクロミック材料、サーモクロミック材料などが検討されてきた<sup>4)</sup>。これらはなによりも色が変わったり画像が消えたりすることが、これらを研究する研究者を魅了する。実際、筆者もとくに画像が消えるところを見るのは

\* 株式会社リコー サーマルメディアカンパニー

〒410-8505 静岡県沼津市本田町 16-1

\* Ricoh Company, Ltd. Thermal Media Company 16-1 Honda-machi, Numazu-Shi, Shizuoka 410-8505, Japan

Table 1 Various Thermal Rewritable Marking Technologies.

Principle of reversible change		Materials	Characteristics
Physical change	Void change	Polymer with dispersed long chain molecules	Light scattering change depending on heating temperature
	Micro phase separation	Polymer dispersed liquid crystals	Light scattering change depending on cooling rate
		Polymer blend	
	Change of crystallinity	Liquid crystalline polymer	Light scattering change depending on cooling rate Color change depending on heating temperature (cholesteric liquid crystalline polymer)
		Cholesteic liquid crystal	Color change depending on heating temperature
Crystalline polymer		Light scattering change depending on cooling rate	
Chemical change	Oxidation-reduction reaction	Leuco dye/long chain developer	Color change depending on heating temperature and cooling rate
		Leuco dye/amphoteric developing/reducing reagent	Color change depending on heating temperature
		Leuco dye/developer/polar organic compound	Colored state at high temperature/decolored state at low temperature
		Leuco dye/developer/steroidal compound	Color change depending on heating temperature and cooling rate

今でも楽しいと感じている。ニーズの面では、コピーなどを使い捨てにするのではなく繰り返し使用することによる環境保護、磁気やICなどのメモリに記録された情報の一部を表示するなどの用途に利用されているが、リライタブル記録関連の市場規模はまだ小さく、リライタブル作像技術が未だ十分に活用されているとはいえない状況である。

現在のリライタブル記録の主用途は、磁気やICなどのメモリに蓄えられた情報の一部をカード状に表示するカード表示用途である。商品を買うごとに購入価格に応じて与えられるポイントを加算して表示するポイントカード<sup>5)</sup>と定期券の期限を表示する期限表示カード<sup>6)</sup>が代表例である。これらには熱を書き換えエネルギーに利用するサーマルリライタブル記録材料が主に用いられている。

以下に、リライタブル作像技術の主流となっているサーマルリライタブル記録を中心にどのような技術が検討され、ある技術は実用に至らず、ある技術は生きる活路を別に探し、生き残った技術は何かをその理由も含め説明する<sup>7,8)</sup>。

サーマルリライタブル記録は1980年代から1990年代にかけて、いろいろな方式が検討された。その技術は大きな流れとして、高分子や液晶などの相変化を利用した物理変化タイプとロイコ染料の可逆性を利用した化学変化タイプに分けられる。Table 1にこれらの記録原理、主要材料、特徴を示す<sup>7)</sup>。

物理変化タイプはいくつかの方式が平行して検討された。1967年に光散乱性変化可能な結晶性高分子が発表され<sup>9)</sup>、1980年に高分子/長鎖低分子分散タイプが発表された<sup>10)</sup>。1986年にポリマーブレンド<sup>11)</sup>が、1987年、1994年に高分子液晶<sup>12,13)</sup>が、1993年には高分子中に液晶を分散するタイプ<sup>14)</sup>が、1997年に液晶中分子<sup>15)</sup>が相次いで発表された。これらの中で、高分子液

晶タイプの一部と液晶中分子はコレステリック液晶の光選択散乱を利用してカラー化が可能である。それ以外は光の散乱性変化であり、透明状態と白濁状態の変化を示す。

この中で実用化されたのは高分子/長鎖低分子分散タイプであった。このリライタブル記録材料は、発明当初は透明になる温度幅が狭く実用化しにくいものであった。本格的に研究開発が行われたのは日本である。1986年から筆者らが検討を始め<sup>16)</sup>、その後複数の会社が開発を開始し、材料の工夫による透明化する温度の幅の拡大や繰り返し耐久性の向上により、1991年頃から主にポイントカードの表示に使われるようになった。高分子/長鎖低分子分散型サーマルリライタブル記録材料は加熱される温度の違いによって透明状態と白濁状態に変化でき、他の物理変化タイプのように冷却速度を制御する必要がないため、機器の制御が簡単であり、書き換える時間を短くできるという利点があった。物理変化タイプの中で唯一、高分子/長鎖低分子分散タイプが実用化されたのはこの利点によるものと思われる。

化学変化タイプは感熱紙にも使われているロイコ染料を発消色材料として用いている。ロイコ染料とフェノール系の酸性物質との反応により発色する感熱紙は1968年にNCR社で発明され(USP 3,539,375)、現在も広く利用されている。ロイコ染料の発色反応は可逆反応であるので、油脂、溶剤、可塑剤や塩基性物質等と接すると消色する。感熱紙ではこの消色現象は欠点となるので、顕色剤構造や保護層が改良されて一度形成された画像が消色しにくくなるように改良が進められてきたが、サーマルリライタブル記録はロイコ染料のこの可逆反応を積極的に利用したものである。

ロイコ染料を利用したサーマルリライタブル記録材料は、

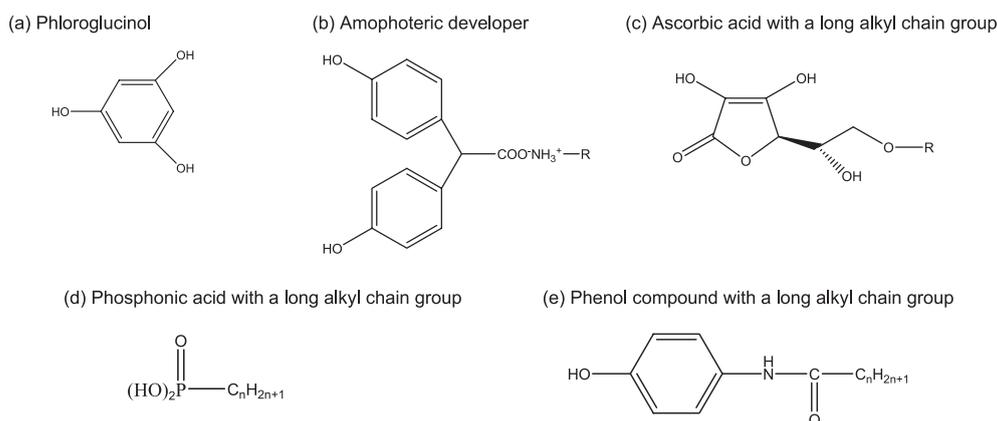


Fig. 1 Developers using with a leuco dye for thermal rewritable marking.

1980年代からいろいろな方式が検討されてきた。材料としては、感熱紙用のロイコ染料を利用し、顕色剤やそれ以外の第三成分に“リライタブル記録”のための工夫がなされてきた。Fig. 1にロイコ染料と組み合わせてサーマルリライタブル記録材料に使われる顕色剤の例を示す。

1983年にアップルトンペーパーのフォックスがフロログルシノール (Fig. 1(a)) を顕色剤に用いてロイコ染料を発色させ、水や水蒸気により消色させる方式を提案した<sup>17)</sup>。次に、1985年にパイロットインキの鬼頭らが感熱紙にも使われるロイコ染料と顕色剤に第三成分として長鎖アルキルアルコールなどの有極性化合物を加え、低温で発色し高温で消色する示温材料から発展させたサーマルリライタブル記録材料を提案した<sup>18)</sup>。これらのうち、水や水蒸気で消去するタイプは画像の保存性に問題が生じるため実用にならず、低温で発色し高温で消色するタイプはリライタブル記録ではなく、書いた後消すことができるボールペン用インクとして実用化されている。

その後、熱エネルギーのみで発色と消色をコントロールできる材料が検討された。1990年に凸版印刷の渡辺らがロイコ染料を発色させる酸性成分と消色させる長鎖アミンなどの塩基性成分の両性質を備えた両性顕減色剤 (Fig. 1(b)) とロイコ染料を組み合わせたリライタブル記録材料を提案した<sup>19)</sup>。短時間の加熱では酸の作用が優先して発色し、長時間の加熱では塩基の作用が優先して消色するため、サーマルヘッドによるミリ秒単位の加熱による発色と数秒程度の加熱による消色を繰り返すことができる。1995年に東芝の内藤がロイコ染料と顕色剤に第三成分としてステロイド化合物を加えたリライタブル記録材料を提案した<sup>20)</sup>。溶融状態から急冷することでステロイド化合物が顕色剤を取り込んだガラス状態を形成して消色状態となり、徐冷ではステロイドが結晶化して顕色剤と分離してロイコ染料と顕色剤が結合した発色状態となる。これらはいずれも冷却速度を制御する必要があり、周囲環境温度が変化したときの冷却速度制御の複雑さおよび徐冷に時間を必要とすることから書き換え時間が短くしにくいという課題を持っていた。

ロイコ染料を用いたサーマルリライタブル記録材料は、長鎖型顕色剤を利用したタイプで実用化された。このタイプは、1986年～1990年にリコーの久保らが高分子/長鎖低分子分散型

リライタブル記録材料の開発の中で長鎖低分子として検討されていた長鎖アルキル基を持つアスコルビン酸 (Fig. 1(c)) やホスホン酸 (Fig. 1(d)) とロイコ染料との組み合わせでリライタブル記録が可能であることを発見したのが最初である<sup>21,22)</sup>。その後、長鎖アルキル基を持つフェノール性化合物 (Fig. 1(e)) を顕色剤として用いることが提案された<sup>23,24)</sup>。ロイコ染料と長鎖型顕色剤を組み合わせたサーマルリライタブル記録材料は1997年頃からポイントカードの表示として使われ始めた。

本稿では、現在主流の作像技術として、実用化されている二種類のサーマルリライタブル記録材料、すなわち高分子/長鎖低分子分散型リライタブル記録材料とロイコ染料/長鎖顕色剤型リライタブル記録材料の原理などを説明する。さらに、その他の作像技術として、(1)他の実用化されているリライタブル技術 (磁性体を用いたタイプ)、(2)他用途に展開された技術 (消えるインク)、(3)技術発表はされたがリライタブル作像技術として実用化されていない技術 (液晶タイプ、フォトクロミック) の三方式の技術を紹介する。

## 2. 現在主流の作像技術

### 2.1 作像技術の発明と原理

#### 2.1.1 高分子/長鎖低分子分散型サーマルリライタブル方式

塩化ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂中に脂肪酸などの長鎖低分子を分散した高分子/長鎖低分子分散タイプは、加熱後の冷却速度に依存せず加熱温度の違いだけで透明状態と白濁状態に変化するという特徴を持つ<sup>10,16)</sup>。

高分子中に分散された長鎖低分子は、非常に興味深い熱挙動を示す。すなわち、長鎖低分子の融点より高い温度から冷却した場合には、過冷却現象を起し融点より30～40℃低い温度で結晶化する。一方、長鎖低分子が一部結晶で残る融点直下の温度から冷却した場合には、過冷却現象をほとんど起こさず融点直下で結晶化する。この過冷却現象は、長鎖低分子が高分子中に粒子状に分散された状態でのみ発現する。

この過冷却現象を利用して、透明状態と白濁状態は Fig. 2のように制御される<sup>26,27)</sup>。透明状態(D)から長鎖低分子の融点以上に加熱すると、融解した長鎖低分子と高分子の屈折率に差があるため、半透明状態となる(C)。ここから冷却すると、前

述の過冷却現象により長鎖低分子は高分子の軟化温度よりも低い温度で結晶化する。長鎖低分子粒子は結晶化により体積収縮するが、周囲の高分子は硬くなっているため、その収縮に追従できず、結晶と高分子のあいだに空隙が形成される。長鎖低分子や高分子と空隙の屈折率差は大きいため、光は散乱され、白濁状態となる(A)。白濁状態(A)から融点直下まで昇温すると、長鎖低分子が一部融解して空隙を埋めるため、透明状態になる(B)。ここから冷却すると、過冷却現象は発生せず、高分子が軟化状態で長鎖低分子が結晶化する。このため、低分子粒子の体積収縮に周囲の高分子は追従し、空隙が発生しないので、光は散乱されず透明状態が維持される(D)。

このように長鎖低分子が加熱温度の違いによる2つの結晶化温度を有することとその2つの結晶化温度の間に高分子の軟化温度があることが、高分子と長鎖低分子の2つの材料だけで複雑な可逆変化を引き起こす要因となっている。

高分子/長鎖低分子分散型サーマルリライタブル記録材料が実用化されるためにはいくつかの大きな課題を解決する必要がある。

一番目は、透明化する温度範囲を広げることである。実用化に要求される1~2秒の加熱で透明化するには、10~20℃の温度幅が必要であった。このような温度特性は融点の異なる2種類の長鎖低分子を混合することで達成された<sup>28)</sup>。融点79℃のベヘン酸と融点125℃のエイコサン二酸を混合することにより、透明化温度範囲は20℃以上に拡大された。

二番目は、数百回レベルの繰り返し耐久性を持たせることである。耐久性向上にはサーマルヘッドで加熱される際の熱と圧力に対して長鎖低分子の分散構造が崩れないことが重要である。この課題は高分子を紫外線などにより適度に架橋させることによって、軟化温度を保持したまま高温時にもある程度の硬さを持たせることで解決された<sup>29)</sup>。さらに数百回の繰り返し使用に耐えうよう表面部に硬い保護層を設けることも重要であった<sup>30)</sup>。

三番目は、画像コントラストを向上させることである。高分子/長鎖低分子分散型の白濁状態は10~20 μmの厚みでは光を遮断するほどの性能はなく、入射した光の半分以上が透過して

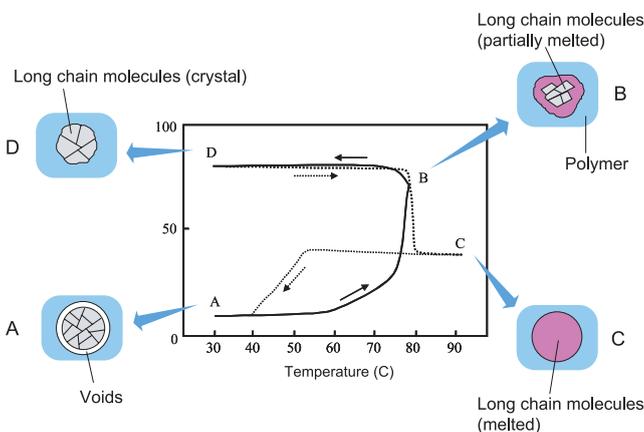


Fig. 2 Thermal reversible mechanism of polymer with dispersed long chain molecules type.

しまう。記録層の背面にアルミ蒸着膜のような光を反射する層を設けることにより、記録層を透過した光を再度記録層に戻し再び光を散乱させることで、散乱する光の量を増加させコントラストを向上させることが可能となった。

以上のような課題を解決した結果、高分子/長鎖低分子分散型サーマルリライタブル記録材料が実用化された。

### 2.1.2 ロイコ染料/長鎖顕色剤型サーマルリライタブル方式

ロイコ染料と長鎖アルキル基を持つ顕色剤を組み合わせたサーマルリライタブル方式は、ロイコ染料の種類により黒、青、赤など任意の発色が得られるという特徴を持つ<sup>31,32)</sup>。

長鎖アルキル基を持つ顕色剤分子は、顕色剤自身の結晶化する力を利用してロイコ染料から顕色剤を引き離すことができ、発色状態と消色状態を制御できる<sup>33)</sup>。この発色状態と消色状態は加熱により Fig. 3 に示すようにロイコ染料と長鎖型顕色剤の結合と分離により制御される。

ロイコ染料/長鎖顕色剤型サーマルリライタブル記録材料の発色・消色プロセスと発色/消色現象の模式的なメカニズムを Fig. 4 に示す。消色状態(A)から顕色剤を融点以上に加熱すると融解してロイコ染料と反応し発色する(B)。ここから徐冷するとロイコ染料と顕色剤が分離して途中で消色状態(A)に戻る

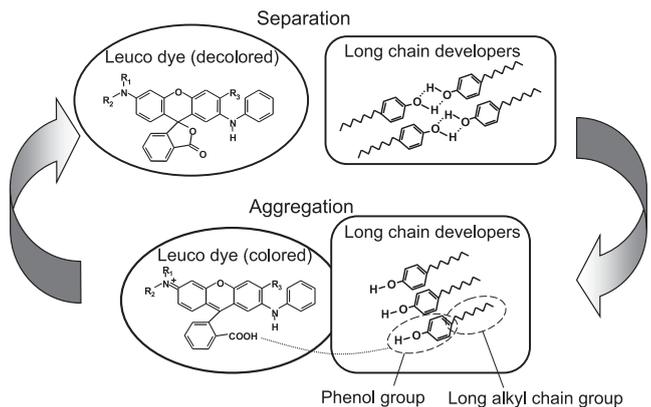


Fig. 3 Reversible color change of cohesive structure of leuco dye and developer.

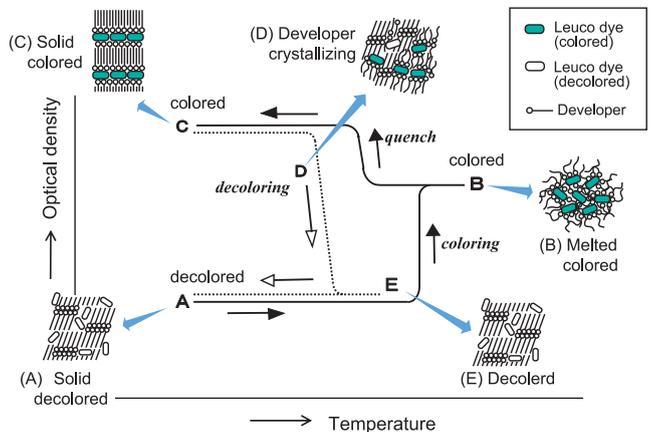


Fig. 4 Thermal reversible mechanism of leuco dye/long chain developer type.

が、急冷すると顕色剤がロイコ染料との結合を維持したまま規則性をもって凝集し、発色状態が固定される(C)。発色状態(C)から昇温すると、発色温度より低い温度でこの凝集構造が崩れ始め(D)、さらに昇温すると顕色剤単独で結晶をつくりロイコ染料をはじき出して消色する(E)。この温度では顕色剤は結晶状態で存在でき、それがもっとも安定な状態である。この状態から冷却すると元の消色状態(A)に戻る。

サーマルヘッドやレーザでの加熱は小さなエネルギーで瞬間的に加熱した後、その熱が急速に周囲に拡散するため急冷となるので、画像形成が可能となる。また、消色は冷却速度にあまり影響を受けないため、いろいろな加熱方式で画像の消去が可能であるが、一定の温度範囲に加熱する必要があるので均一に消去するために比較的時間をかけて加熱するセラミックヒータなどが使われることが多い。

ロイコ染料/長鎖顕色剤型サーマルリライタブル記録材料が実用化されるためには高分子/長鎖低分子分散タイプと同様にいくつかの課題を解決する必要がある。

一番目は消色の時間短縮と発色安定性の両立である。発色状態の安定性を高めるためにはロイコ染料と顕色剤の反応性を高める必要があるが、消色を短時間でを行うにはロイコ染料と顕色剤を速やかに分離する必要がある、これらを両立するために長鎖型顕色剤の構造の検討が行われた<sup>34)</sup>。

二番目は耐光性の向上である。ロイコ染料は一般的に光に対して弱く、感熱紙でも地肌の黄変や画像が茶色に変色する現象が見られるが、より長期に使用するリライタブル記録材料ではこの変色を防ぐことが重要となり、さらに形成した画像を消そうとしても薄く残ってしまうというリライタブル記録材料特有の現象が発生する。特に紫外線によるロイコ染料の分解を防ぐため、記録層の上部に紫外線吸収剤を含有させた層を設けることにより耐光性を実用レベルまで向上させることができた。

三番目は高分子/長鎖低分子分散タイプと同じく繰り返し耐久性の向上である。記録層の主材料であるロイコ染料と長鎖型顕色剤を保持するマトリックス樹脂を架橋することにより記録層自体の耐久性を向上させ、さらにサーマルヘッドで加熱される際の熱と圧力に対して表面を保護するための硬い保護層を設けることにより繰り返し耐久性を向上させた。その結果、画像形成と消去を300回繰り返しても良好な印字品質と消去性能を保つことができるようになった。

## 2.2 現在の用途

現在のリライタブル記録は、磁気やICなどのメモリに蓄えられた情報の一部をカード状に表示するカード表示用途が主用途である。商品を買うごとに購入価格に応じて与えられるポイントを加算して表示するポイントカード<sup>5)</sup>と定期券の期限を表示する期限表示カード<sup>6)</sup>が代表例である。

ロイコ染料/長鎖顕色剤タイプは視認性の良さを生かし、非接触ICカード定期券の乗降駅と期限の表示<sup>6)</sup>や工程管理用途<sup>25)</sup>などに用途が広がりつつある。

## 2.3 主流となれた理由

種々のサーマルリライタブル記録材料の中で、高分子/長鎖低分子分散タイプとロイコ染料/長鎖型顕色剤タイプが実用化されたのは、他の物理変化タイプ、化学変化タイプのサーマル

リライタブル記録材料に比較し、これらの画像形成/消去が冷却速度にあまり依存せず温度変化のみで画像の形成/消去が可能であることがポイントであることに今回整理してみて改めて再認識できた。そのことは感熱紙用途で大量に生産されてきて安価になったサーマルヘッドやサーマルヘッドの加熱を制御する技術を大きな変更なしに使用することを可能とし、サーマルリライタブルメディアに適用可能なリライタブルプリンタを短期間に安価に開発できたことにつながった。また、これらのリライタブル作像方式の開発時期は、ポイントシステムが市場に導入される時期とほぼ同時期だったことも普及につながった。

以上のような、基本的な材料としての特性と既存の装置技術の適用性に加え、この技術に適した市場用途が広がるタイミングに開発できたことが、これらのサーマルリライタブル記録材料の実用化につながったと考えられる。

## 2.4 将来の方向性

上記のようなカード分野にリライタブル記録が使われているといってもまだまだ市場規模が小さく、新たな技術を開発することにより、さらに用途を広げ市場を広げる試みが提案されている。

リライタブル作像技術の今後の新しい方向を示唆する二つの提案がある。一つはカラー化であり、もう一つは高出力レーザを用いて離れた位置から記録する方式である。これらはいずれもレーザを用いて記録する方式である<sup>35)</sup>。

Fig. 5にカラーリライタブル方式の記録原理を示す<sup>36)</sup>。ロイコ染料/長鎖顕色剤型リライタブル記録材料を用い、染料の選択によりいろいろな色が得られるというロイコ染料の特徴と選択的に特定の層を発熱させるためにそれぞれの層に含有された光熱変換材料の吸収波長に対応した波長を選択できるという半導体レーザの特徴を生かした方式である。イエロー、シアン、マゼンダに発色する記録層を積層し、それぞれの異なる波長の光を吸収し発熱する近赤外吸収色素を含有させ、800 nm、860 nm、940 nmの3種類のレーザを用いて各層を個別に発色させるようにした。ロイコ染料/長鎖顕色剤タイプのリライタブル記録材料は、加熱温度の違いにより中間の濃度の画像を形成することも可能なため、この方式によりフルカラーの画像を得ることができる。

高出力半導体レーザを用いたリライタブル作像方式が提案されている<sup>37)</sup>。ロイコ染料は、耐光性に弱く直射日光があたるオープン環境では使用できないという課題があった。従来のサー

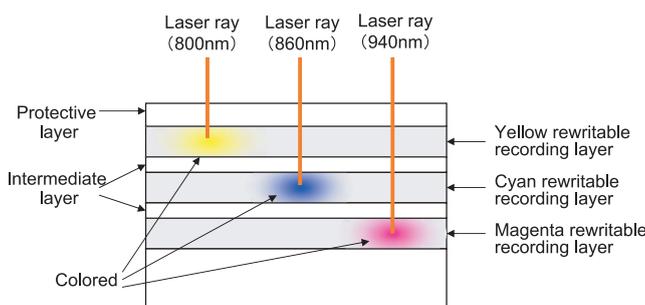


Fig. 5 Color rewritable recording of leuco dye/long chain developer type by using lasers of various wavelength.

マルヘッド (TPH) を用いた媒体の外側の発熱源から記録層に熱が伝わって記録される TPH 記録プロセスから、半導体レーザー記録プロセスに変更することにより、記録層の上部にレーザーが透過する厚い層を設けても記録および消去可能になり、ロイコ染料を劣化させる紫外線や酸素を遮断する層を厚みの制限を受けることなく設けることが可能になり直射日光などがあたるオープン環境でも使用可能になった。Fig. 6 にレーザー用媒体と TPH 用媒体の耐光性の違いを示す。TPH 用媒体は数十時間で画像濃度の低下と消去部の消え残りがみられるのに対して、レーザー用媒体はキセノン光が数百時間照射されても劣化が少ないのがわかる。これは一般的な物流用途を想定すると5年以上の使用に相当する。

レーザー記録のもう一つの課題として、高出力レーザーを用いて文字を効率的に描画するベクタースキャン方式では文字の交点や折り返し部などで過剰に熱がかかり部分的に繰り返し耐久性が低下するということがあった。これは交点のように先に描かれた線分上に重ねて線を描く際に、先の線分の線幅だけ後の線を描かないようにするレーザー制御技術を確立することにより、1000回レベルの繰り返し耐久性を実現した。

Fig. 7 にこの高出力レーザーを用いたリライタブル作像装置を物流用途で使用する例を示す。約 20 W の高出力レーザーを用いることにより 10~20 cm 離れた位置に 1 秒以下の時間で画像形成でき、ベルトコンベア上を流れる箱などにリライタブル記録材料を貼ったまま書換えできる。これにより行先などを表示したラベルを使用後剥がす手間がなく、また剥がし忘れによる誤配送の心配がなくなり、物流分野や流通分野でリライタブル作像技術が広く使われる可能性が高まった。

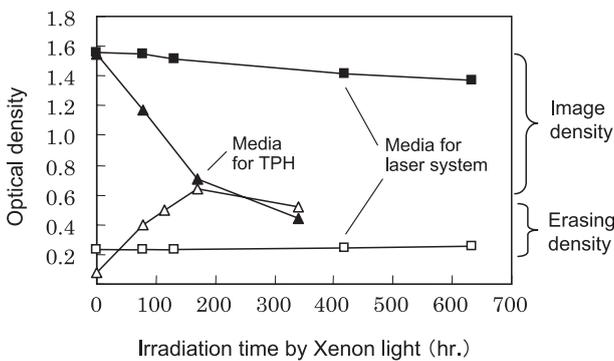


Fig. 6 Light durability of thermal rewritable media of leuco dye/long chain developer type for laser marking system.

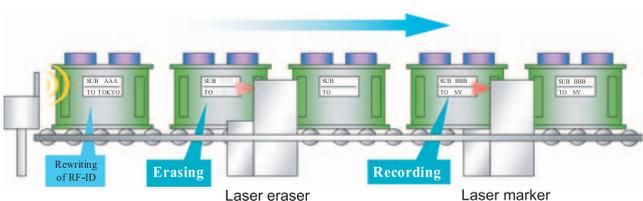


Fig. 7 Illustration of rewritable recording using a laser for a physical distribution.

### 3. その他の作像技術

本章では、その他の作像技術として、3.1 にて他の実用化されているリライタブル技術 (磁性体を用いたタイプ)、3.2 にて他用途に展開された技術 (消えるインク)、3.3 にて技術発表はされたがリライタブル作像技術として実用化されていない技術 (液晶タイプ、フォトクロミック) について紹介する。

#### 3.1 他の実用化された技術 (磁性体を用いたタイプ)

サーマルリライタブル記録の実用化より前から、磁性体を用いたリライタブル記録がカード表示用途として実用化されていた。磁性体を用いたリライタブル記録には、磁気カプセルタイプと磁気粉タイプの二つの種類がある。磁気カプセルタイプの基本構成を Fig. 8 に示す<sup>38)</sup>。黒色層上に反射率の高いフレーク状磁性体金属粉を含有させたマイクロカプセルを並べ、記録用の磁場を近づけるとマイクロカプセルの中の磁性体が磁場によって磁力方向に配向する。磁性体が基材に対して平行に配向すると光を反射し、磁場に垂直に配向すると背面の黒色が見えることにより画像として観察される。磁気粉タイプは袋状の中に磁性粉を入れ、その背面に画像状に磁化できるシートを設置し磁性粉が磁化された部分に引き寄せられることによって画像が形成されるものである。

これらはサーマルリライタブル記録材料にくらべ繰り返し耐久性に優れるが、画像コントラストと解像度が劣るため、サーマルリライタブル方式が実用化された後、急減し現在ではごく一部のカード用途に使われているに過ぎない。

#### 3.2 他用途に展開された技術 (消えるインク)

ロイコ染料と顔色剤に第三成分として長鎖アルキルアルコールなどの有極性化合物を加え、低温で発色し高温で消色する示温材料から発展させたサーマルリライタブル記録材料が提案されている<sup>18, 39)</sup>。

この材料は、初めに温度変化で色が変わるインクとして 1975 年に発明され、チケットの偽造防止や温度の変化で色が変わる玩具などに利用された。その後、Fig. 9 に示すような昇温時と降温時の履歴のずれを制御できる技術が開発され、リライタブル記録材料として提案された。0℃以下に全面を冷却して発色させたメディアの地肌部分を数十度以上に加熱することによって消色させ、発色が残った部分が画像となり、Fig. 9 に示す画像が維持できる温度範囲に保つことによりその画像は維持され、再度冷却することにより全面が発色し画像は消去され、画像の形成と消去を繰り返すことができる。この材料は

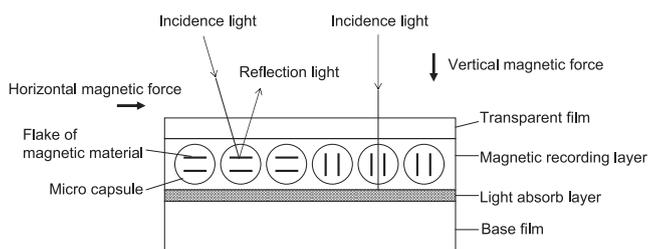


Fig. 8 Magnetic reversible mechanism of micro capsules containing magnetic flakes.

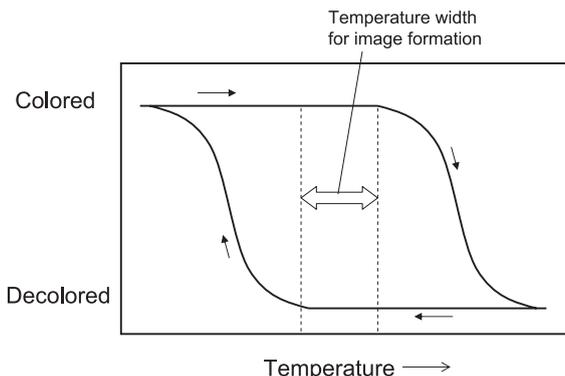


Fig. 9 Heat cycle of thermal rewritable media of leuco dye/developer/polar organic compound.

-20℃で発色, 65℃で消色できるまで改良され, 真夏や真冬でも発色状態と消色状態が保持できるまでになっている。しかしながらリライタブル記録としては, 加熱と冷却の両方プロセスが必要となり, 装置が大きく複雑になるという欠点を有するため, 利用は広がっていない。

その後, この技術は消える筆記具用のインキとして使われることとなった。ロイコ染料と顕色剤と有極性化合物を含むマイクロカプセルを含有したインキを発色状態でインキとして使って, 書かれた文字などを筆記具の後端部に付けられたラバーでこすることによって65℃以上の摩擦熱が発生してインキが消えると言われている。この筆記具は2006年にボールペンとして商品化され, その後, 色鉛筆などにも展開されている。

### 3.3 実用化されていない技術 (液晶を利用した技術とフォトクロミズム)

ここでは技術発表はあったが, いまだ実用化されていない技術として液晶を利用したタイプとフォトクロミズムを利用したタイプを紹介する。

#### 3.3.1 液晶を利用した技術

リライタブル記録技術のうち液晶を利用した技術としてはTable 1に示したように, 高分子液晶タイプ<sup>12,13)</sup>, 高分子中に液晶を分散したタイプ<sup>14)</sup>, 液晶中分子タイプ<sup>15)</sup>がある。このうち高分子液晶タイプの一種類と液晶中分子タイプは加熱制御によりカラー化が可能であり, 他は光散乱性の変化を示す。ここではカラー画像形成可能な液晶中分子と熱ではなく光を利用して書き換える光アドレス液晶を紹介する。

##### (1) 液晶を用いたカラー化の原理<sup>40)</sup>

液晶を用いたリライタブル記録材料の一番大きな特徴は液晶のらせん構造の光の選択散乱を利用することによりカラー化が可能なことである。コレステリック液晶の光の選択散乱の原理をFig. 10に示す。コレステリック液晶はピッチ ( $P$ ) の右巻きないしは左巻きのらせん構造からなっており, ピッチの大きさが可視光の波長のオーダーのとき, 光の選択散乱, 円偏光2色性および非常に大きな旋光分散を示す。これらのコレステリック液晶特有の光学特性は, らせん軸が垂直に配列した薄膜 (プラナー組織) において最も大きく典型的な形で現れる。

Fig. 10に示すようにピッチ  $P (=2S)$  の配向したコレステリック液晶に入射角  $2S \cos \theta = \lambda/n$  ( $n$  は液晶の平均屈折率)

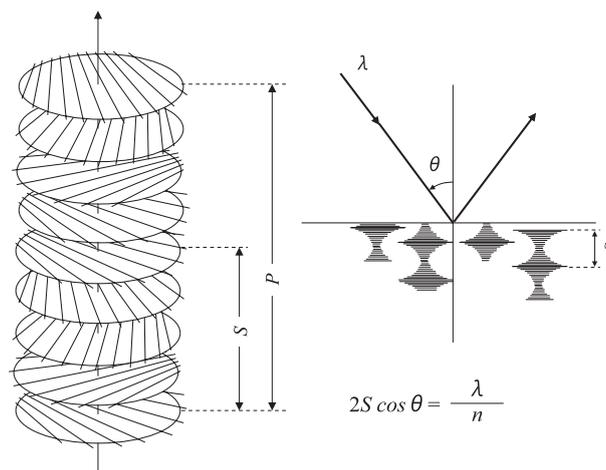


Fig. 10 Principle of elective scattering of cholesteric liquid crystal.

のBraggの反射条件にしたがって選択散乱が起こる。低分子のコレステリック液晶では熱, 電界などによってピッチ  $P$  が変化するが, 高分子になることにより, コレステリック液晶高分子は同様の光学効果を有したまま液晶構造 (ピッチ  $P$ ) を固定することができる。

##### (2) 中分子液晶<sup>15)</sup>

以前からサーモトロピック・コレステリック高分子液晶を利用した提案があったが, 色変化には数十分以上必要であるため通常の記録には適さなかった<sup>12)</sup>。コレステリック液晶性中分子を用いることにより秒単位での色変化が可能となった。この液晶性中分子は, 87℃から115℃の間の温度に加熱後急冷することで赤, 青, 緑などの色を記録することができる。コレステリック液晶の光の選択散乱はいわゆる玉虫色の綺麗な色が得られるが通常の印刷物やプリンタからの出力物の色と異なる色調のため, 見る者にとっては違和感を覚えることは否めない。

##### (3) 光アドレス液晶<sup>41)</sup>

液晶を用いた光アドレス電子ペーパーもコレステリック液晶のらせん構造の変化による光の選択散乱性を利用したものであり, 各色の層を積層することによりカラーフィルタを使用せずにカラー化が可能である。表示体側には, 駆動ICやTFTは不要であり, 低コスト, 軽量, ラフハンドリング可能な表示体の実現を狙いとしている。また, アドレス方法に光を用いることにより, サーマルリライタブル記録と比較して, 書き換え時間が短く, 繰り返し書き換え回数が多いという特長をもつ。

Fig. 11に表示媒体の断面構造を示す。光アドレス・リライタブル記録メディアは, 透明電極を有するフレキシブルな基板の間に, 光吸収層を介してコレステリック液晶 (ChLC) からなる表示層と有機光導電層 (OPC層) を積層する。表示層は, コレステリック液晶を高分子中に分散させる高分子分散液晶 (PDLC) 構造もしくはマイクロカプセル化することで, 基板変形による画像劣化を防止している。有機光導電層は, 電荷輸送層 (CTL) の上下に電荷発生層 (CGL) を配置する独自構造を採用することで, 交流駆動を可能としている。表示体は, 電極以外の層が全て簡易な塗布プロセスで作製できる点を特長

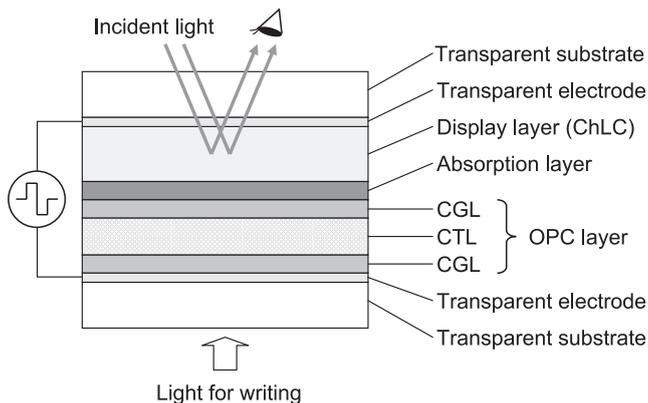


Fig. 11 Schematic cross-section structure of photo-addressable electronic paper.

としている。この方式を用いたカラー表示方法が提案されており、前述の中分子液晶と比較して光選択散乱特有の違和感の少ない画像が得られている。

液晶を利用したリライタブル作像技術は、カラー化可能という特徴から将来に対する期待はあるが、光選択散乱という独特のカラー化の方法が通常の印刷物の質感と異なることや画像形成/消去のために独自の装置が必要なことなどから、いまだ実用にいたっていない。

### 3.3.2 フォトクロミズム

フォトクロミック分子は、光の照射により可逆的に分子構造を変える性質をもち、さまざまな分子物性が光により変化し、分子一個の光応答が機能を支配するという特長をもつ。言い換えると、分子一つ一つの光反応性を制御することが、そのまま材料の機能の制御につながる。

1980年代から1990年代にかけて、フォトクロミズムがPHB現象とともに未来の超高密度光記録の原理として位置付けられ、基礎的な研究分野では大きな進展があった<sup>42)</sup>。しかしながら、フォトクロミック材料は、実用化では伸び悩みの状況にある。

これは第1に、上述の「分子一個の光応答が機能を支配する」というフォトクロミック材料の特長に起因し、リライタブル記録の最終製品に要求されるさまざまな性能がフォトクロミック分子固有の性質によって決まるため、あらゆる要求性能をフォトクロミック分子が背負わねばならず、その実現が容易ではないためである。

第2に、フォトクロミックであるがゆえに、不必要な光の作用によって色変化を起こすというジレンマがある。光ディスク記録のように機械の眼で読み出しを行う場合にはいろいろな策の立てようがあるが、フォトクロミック材料の情報を肉眼で読むためには周囲に光が必要であり、この環境の光による消色は情報媒体としての信頼性を低下させることになる。

リライタブル作像技術としてフォトクロミック材料は、各種の色が分子設計により容易に発現させられることが魅力である。しかし一般的には、紫外線を照射して発色し、可視光照射により消色するため、いわゆるメモリ性がなく、記録材料としては使いづらいものであった。その欠点を解消し、メモリ性をもたせるため、J会合体などを用いてロック機構を導入する提

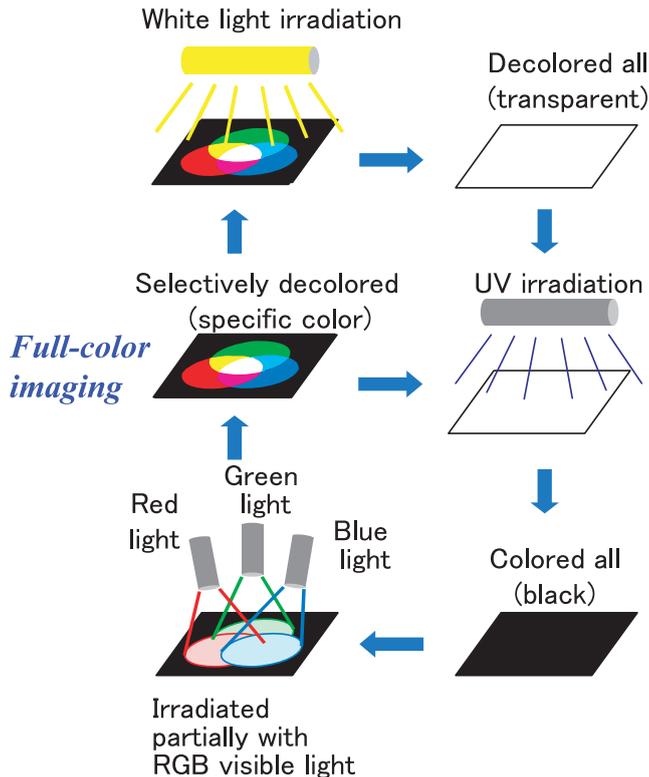


Fig. 12 Principle of full-color imaging of medium composed of three fulgide compounds.

案があるが<sup>43)</sup>いまだ実用にいたっていない。

イエロー、シアン、マゼンダに発色する三種類のフルギド化合物を用いて数時間のメモリ性を達成したフルカラー表示可能なりライタブル表示メディアの提案がある<sup>44)</sup>。Fig. 12にその表示原理を示す。三種類のフルギド化合物から構成された表示層を有するメディアに紫外光（中心波長：366 nm）を照射すると、表示層中のフルギド化合物が3種とも発色して黒色に変化する。この状態のサンプルに、特定の波長域の可視光すなわち青、緑、赤の光を照射すると、その波長域に強い吸収成分を持つフルギド化合物（青の光に対してはイエロー発色材料、緑の光に対してはマゼンタ発色材料、赤の光に対してはシアン発色材料）が選択的に消色されて、結果として表示層はそれぞれ青、緑、赤に変化する。また青、緑、赤の光をすべて照射すると表示層中のフルギド化合物が3種とも消色して表示層は無色となる。さらに照射する可視光：青、緑、赤の組み合わせ（同時照射でも順次照射でも同様）やそれぞれの光の照射量の制御により、全ての色の表示が可能となる。この記録材料は鮮やかな色調の画像を形成することができるが、通常のオフィスの中の光でも徐々に消色していくという特性から記録材料としては使いづらく、フォトクロミックによるリライタブル記録実現の壁を越えられていない。

## 4. おわりに

リライタブル作像技術は、1980年代から1990年代にかけていろいろな方式が発表され、1990年代から2000年代にかけてカード用途に実用化された。

しかしながら、その市場はまだ小さく、“リライタブル”の魅力を世の中にもう一度再認識してもらえるようにするためにさらなる技術を開発し、環境保護などの観点や顧客の新たな使い方を提案することにより用途を広げ市場が拡大することを期待したい。

### 参 考 文 献

- 1) Gijutsu iinkai houkoku, “Rewritable Marking Technology (1)”, Journal of the Imaging Society of Japan, **34**, p. 441 (1995) [in Japanese].
- 2) J. Jacobson, etc., “Electronic Ink and Electronic Paper”, Proceedings of Pan-Pacific Imaging Conference/Japan Hardcopy 1998, pp. 81-82.
- 3) Y. Hotta, “Technology of Electronic Paper”, Journal of the Imaging Society of Japan, **47**, pp. 267-273 (2008) [in Japanese].
- 4) K. Seki, “New Chromic Materials: Design, Functions and Applications”, CMC Shuppan (2005), pp. 3-13 [in Japanese].
- 5) Y. Okada, “Rewritable Card Market”, Proceeding of 4<sup>th</sup> Technical Meeting 1996 of the Imaging Society of Japan, pp. 43-48 [in Japanese].
- 6) A. Shiihashi, “IC Card (Suica) shukkaishatsu system”, Proceeding of 2nd Technical Meeting 2001 of the Imaging Society of Japan, pp. 43-48 [in Japanese].
- 7) Y. Hotta, “Recent Trend of Rewritable Marking Technology”, Journal of the Imaging Society of Japan, **35**, pp. 148-154 (1996) [in Japanese].
- 8) Edited by the Imaging Society of Japan, “Electronic Paper”, Tokyodenkidaigaku shuppanyoku (2008), pp. 75-88 [in Japanese].
- 9) Seitetsu Kagaku, Nikkei Sangyou Shinbun, 8. June, 1967.
- 10) W.H. Dabisch, P. Kung, S.R. Muller, and K. Narayanan (Tipp-Ex), DP 2, 907, 352 (1980).
- 11) K. Maeda and A. Kawada, (Central Glass), Japan Patent Application S61-2588653 (1986).
- 12) J. Watanabe and M. Goto, T. Nagase, “Thermotropic Polypeptides 3. Investigation of Cholesteric Mesophase Properties of Poly ( $\gamma$ -benzyl L-glutamate-co- $\gamma$ -dodecyl L-glutamates) by Circular Dichroic Measurements”, *Macromolecules*, **20**, pp. 298-304 (1987).
- 13) R. Akashi and A. Inoue, “Copolymerization Effects of Non-Mesogenic Components on the characteristics of Liquid Crystalline Side-Chain Polymers”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **250**, p. 269 (1994).
- 14) Y. Takahashi, N. Tamaoki, Y. Komiya, Y. Hieda, K. Koseki, and T. Yamaoka, “Thermo-optics effects of 4-alkoxy-3-chlorobenzoic acids in polymeric matrices”, *J. Appl. Phys.*, **74**, pp. 4158-4162 (1993).
- 15) N. Tamaoki, A.V. Perfenov, A. Masaki and, H. Matsuda, “Rewritable Full-Color Recording on a Thin Solid Film of a cholesteric Low-Molecular-Weight Compound”, *Adv. Mater.*, **9**(14), 1102 (1997).
- 16) Y. Hotta and K. Kubo, “Thermochromic Recording Materials and Recording Characteristics”, Proceeding of 4<sup>th</sup> Non-Impact Printing Technology Symposium: Annual Conference of the Imaging Society of Japan, The Imaging Society of Japan, pp. 57-60 (1987) [in Japanese].
- 17) R.E. Fox (Appleton Papers), Japan Patent Application S58-191190 (1983).
- 18) T. Kitoh, K. Nakasuiji, T. Kataoka, K. Inagaki and H. Shibata (Pilot Ink), Japan Patent Application S60-264285 (1985).
- 19) Y. Hino and N. Watanabe, “Rewritable Leuco-Thermal Recording Medium”, Proceeding of Japan Hardcopy 1990: Annual Conference of the Imaging Society of Japan, The Imaging Society of Japan, pp. 147-150 [in Japanese].
- 20) K. Naito, “Amorphous-Crystal transition of organic dye assemblies: Application to rewritable color recording media”, *Applied Physics Letter* **67**, pp. 211-213 (1995).
- 21) K. Maruyama and K. Kubo (Ricoh), Japan Patent Application S63-173684 (1988).
- 22) E. Kawamura, H. Gotoh, M. Shimada, K. Maruyama, and K. Kubo (Ricoh), Japan Patent Application S64-247985 (1989).
- 23) M. Shimada, K. Tsutsui, E. Kawamura, H. Gotoh, K. Maruyama, K. Kubo, H. Ema, T. Yamaguchi, H. Kuboyama, I. Sawamura, and K. Taniguchi (Ricoh), Japan Patent Application H5-124360 (1993).
- 24) M. Ikeda, Y. Yokota, and S. Hiraishi (Mitsubishi Paper Mill), Japan Patent Application H6-210954 (1994).
- 25) T. Saitoh, “Development and Application of RFID Tag Sheet with Rewritable Display”, Proceeding of 2<sup>nd</sup> Frontier Seminar, The Imaging Society of Japan, pp. 108-113 (2004) [in Japanese].
- 26) Y. Hotta, K. Morohoshi, K. Tsutsui, and T. Yamaoka, “Thermoreversible Mechanism of Thermoreversible Imaging Media (TRIM) Complexing Organic Low Molecular Weight Material and Polymer”, Proceeding of IS & T’s NIP Technologies/Japan Hardcopy 1993, pp. 405-408.
- 27) Y. Hotta, K. Morohoshi, T. Amano, K. Tsutsui, and T. Yamaoka, “Mechanistic Study of Thermoreversible Recording Media Composed of Polymeric Films with Dispersed Fatty Acids”, *Chemistry of Materials*, **7**, pp. 1793-1799 (1995).
- 28) Y. Hotta and K. Kubo (Ricoh), Japan Patent Application H2-1363 (1990).
- 29) Y. Hotta, T. Yamaoka, and T. Amano, “Improvement in Durability against Repetition of Imaging Formation and Deletion by Cross-linking of Polymer in Thermoreversible Recording Media”, *Journal of Imaging Science and Technologies*, **41**, 5, pp. 542-549 (1997).
- 30) Y. Hotta (Ricoh), Japan Patent Application H2-566 (1990).
- 31) K. Tsutsui and T. Yamaguchi, *Polymer Preprint of Japan*, **42**, pp. 2736-2738 (1993) [in Japanese].
- 32) Y. Yokota, M. Ikeda, and S. Hiraishi, “Reversible Thermal Recording Media”, Proceeding of IS & T’s NIP Technologies/Japan Hardcopy 1993: Annual Conference of the Imaging Society of Japan, The Imaging Society of Japan, pp. 413-416.
- 33) K. Tsutsui, T. Yamaguchi, and K. Satoh, “Effects of Alkyl-Chain Length of Alkylphosphonic Acids on Thermochromic Behavior of Fluoran Dye”, *Nippon kagaku kaishi*, **1**, pp. 68-73 (1995) [in Japanese].
- 34) M. Torii, H. Furuya, T. Tatewaki, and K. Tsutsui, “Control of coloring and decoloring of Rewritable Thermal Recording Medium”, Proceeding of Japan Hardcopy 1999: Annual Conference of the Imaging Society of Japan, The Imaging Society of Japan, pp. 213-216 [in Japanese].
- 35) Y. Hotta, A. Suzuki, K. Kitamura, and T. Yamaoka, “Laser Recording on Thermorewritable Marking Media”, *Journal of the Imaging Society of Japan*, **35**, No. 3, pp. 168-174 (1996) [in Japanese].
- 36) H. Tsuboi, K. Kurihara, and N. Kishii, “Study of Full-Color Rewritable Media and Recording Method”, Proceeding of Japan Hardcopy 2003 Fall Meeting: The Conference of Japan Hardcopy for the Imaging Society of Japan, The Imaging

- Society of Japan, pp. 17-20 [in Japanese].
- 37) T. Asai, F. Hasegawa, M. Tsuchiya, S. Kawahara, K. Yamamoto, T. Ishimi, T. Furukawa, and Y. Hotta, "Improvement of Light Durability and Repetition Durability of Thermal Rewritable Media by a Recording Process using Laser Diode", Ricoh Technical Report, No. 36, pp. 68-76 (2010) [in Japanese].
- 38) M. Sumimoto, "Jiseitai niyoru Rewritable Houshiki", Proceeding of 2<sup>nd</sup> Technical Meeting 1994 of the Imaging Society of Japan, pp. 33-41 [in Japanese].
- 39) <http://www.pilot.co.jp/friction/info/>[Friction Kaihatsu made-no Ayumi (Pilot Corporation)].
- 40) T. Tsutsui, Hyoumen, **22**, pp. 538-547 (1984) [in Japanese].
- 41) Edited by the Imaging Society of Japan, "Electronic Paper", Tokyodenkidaigaku shuppankyoku (2008), pp. 48-51 [in Japanese].
- 42) Edited by E. Irie, "Photo-reactive Materials for Ultrahigh Density Optical Memory", Elsevier (1994).
- 43) T. Yamaoka, "Rewritable Recording Materials Based on

- Polymeric Films", Proceeding of 2<sup>nd</sup> Technical Meeting 1994 of the Imaging Society of Japan, pp. 1-10 [in Japanese].
- 44) H. Takahashi, "Full Color Rewritable Media using Photochromic compounds", Proceeding of 4<sup>th</sup> Technical Meeting 2005 of the Imaging Society of Japan, pp. 25-30 [in Japanese].



堀田 吉彦

1978年名古屋大学工学部応用物理学科卒業。同年株式会社リコーに入社。熱記録材料、リライタブル記録材料および記録プロセスの研究開発に従事。1997年博士(工学)(千葉大学)。1993年電子写真学会(現日本画像学会)研究奨励賞, 1994年同技術賞受賞「高分子/低分子複合型熱可逆記録材料の開発」。1998年より技術委員会第7部会(現電子ペーパー部会)主査。日本画像学会会員。