

フォトクロミック化合物を用いたフルカラーリライタブルメディア

川島伊久衛・高橋 裕幸・平野 成伸

Full-Color Rewritable Media Using Photochromic Compounds

Ikue KAWASHIMA, Hiroyuki TAKAHASHI and Shigenobu HIRANO

We have developed a photon-mode full-color rewritable media. In this media, three kinds of photochromic compounds are used as rewritable dyes. The compounds are mixed and coated on a white film, and compounds having different colored spectra can be decolored independently. This latter feature is the key point that enabled us to achieve a full-color rewritable media. By irradiating the compounds with three visible light beams (red, green, and blue), we were able to attain wide hue extent, high white reflectance and high contrast ratio. We also found that with this method, full-color image maintain their colors for over an hour under the standard office brightness level (700 lx). This photon-mode imaging technique shows significant promise as a means of developing a full-color rewritable media.

Key words: rewritable media, full-color, photochromism, imaging method, photon-mode

1. 紙を用いた情報媒体の役割の変化

情報の電子化が進むにつれて、紙を用いた情報媒体の役割が変化している。特にオフィス内において、文書が電子化される以前に比べ保管している紙文書の量が少なくなっていることは実感できる。しかし、現実には、オフィスで消費される紙の量は年々増えつづけている。この矛盾は、紙を用いた情報媒体の役割が変化しているためにほかならない。日本事務機械工業会（現：社団法人ビジネス機械・情報システム産業協会）が2001年に行った調査によると、オフィスでプリントされる紙文書の6割が破棄され、破棄される紙文書のうち約半数がプリント当日または翌日には破棄される¹⁾。このことは、文書が電子化される以前は紙文書そのものが原本であったのに対し、現在では電子情報が原本であり、紙文書は電子情報と人間をつなぐためのインターフェイスの役割を担っていることを意味する。筆者らは、この紙文書の役割の変化に注目し、人間との情報インターフェイスとして使いやすく、また廃棄される紙文書を減らすことができる、環境にもやさしいフルカラーの情報

媒体を提案したいと考え、フォトクロミック化合物を用いたフルカラーリライタブルメディアの研究に着手した。

2. なぜ、フォトクロミック化合物に着目したか

紙文書と同様のインターフェイスをもつフルカラー表示材料としては、高い解像度、高い白反射率とコントラストを満たす必要がある。現在、反射型のカラー表示方式としては、カラーフィルターを用いた反射型液晶、コレステリック液晶、電気泳動など数多くの方式が提案されている。しかし、これらの方式では画素をRGB三色に分割したり、特定の偏光面をもつ光を反射させることによってカラーを表現しているため、いずれの方式も高い白反射率と高いコントラストを同時に満たすことはできない。このことから、カラーで高い白反射率とコントラストを満たすには、材料自体が発消色するクロミック現象を利用し、かつ一画素で多色、多階調が表現できる方式でなければならないと考えた。

サーモクロミック材料を用いた書き換え可能な白黒リライタブルプリンターはすでに提案されている²⁾。このシス

(株)リコー中央研究所 (〒224-0035 横浜市都筑区新栄町 16-1) E-mail: ikue.kawashima@nts.ricoh.co.jp

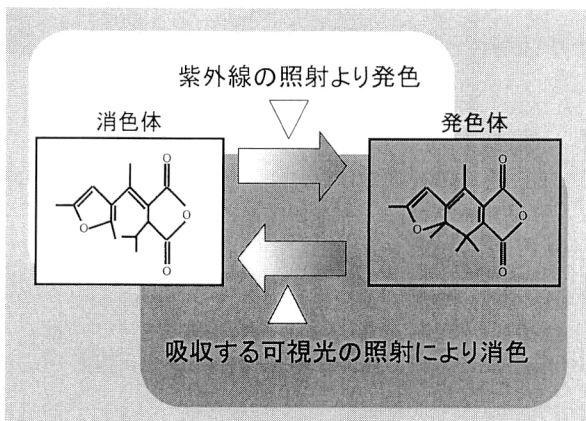


図1 フォトクロミック化合物の発消色現象.

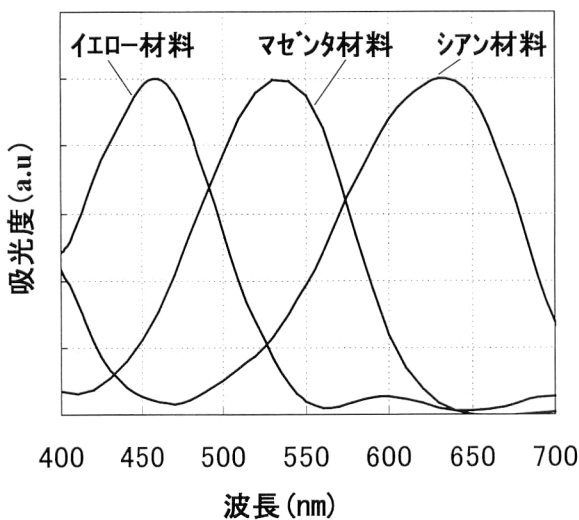


図2 フォトクロミック化合物の吸光スペクトル.

テムで使われるメディアには色素としてロイコ染料が使われ、ロイコ染料が顕色剤との相互作用により繰り返し発消色するメカニズムを利用している。相互作用を制御する手段としては、熱エネルギーを用いている。反射表示でフルカラーを表現する際には、イエロー、マゼンタ、シアンの三原色を独立に制御することが不可欠になるが、熱エネルギーで三色の発消色を選択的に制御するのは技術的にハードルが高い。なぜなら、特定の温度範囲で、特定の色のみの発消色を制御することは難しいからである。また、電気的な制御によって発消色するエレクトロクロミズムについても同様である。

一方、フォトクロミズムにおいては、照射光のエネルギーがフォトクロミック分子の電子状態を変化させるエネルギーに一致するかどうかで発消色が決まるため、選択的に三原色を制御することができる。また、非接触でありながら光を集光することにより、微細な領域の発消色も制御可

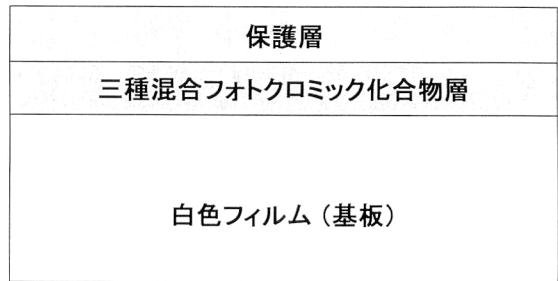


図3 リライタブルメディアの構成.

能である。ただし、フォトクロミック化合物は光の照射によって消色してしまうため、長期間の画像保存性は期待できない。しかし、先に述べたように、紙文書に対する情報の保存性への要求は少なくなってきており、むしろセキュリティの観点からは情報が消えてもらったほうがよいという意見も多い。そうであれば、フォトクロミック化合物を画像形成の色材として検討する価値は大きいと考えた。

3. フォトクロミック化合物を用いた画像形成

フォトクロミック化合物は、紫外線の照射により発色し、発色した化合物が吸収する可視光の照射により消色する(図1)。発消色には分子の立体構造の変化を伴う。筆者らは、フルカラーリライタブル表示メディア用の発色材料として3種類のフルギド化合物を用いた。図2に吸光スペクトルを示す。イエロー材料としては2-[1-{5-methyl-2-(4-pyridyl)-4-oxazolyl}ethylidene]-3-isopropylidene-succinic acid anhydride³⁾を、マゼンタ材料としては2-[1-(2,5-dimethyl-3-thienyl)ethylidene]-3-isopropylidene-succinic acid anhydride⁴⁾を、シアン材料としては2-[1-(1-phenyl-2,5-dimethyl-3-pyrrolyl)ethylidene]-3-isopropylidene-succinic acid anhydride⁵⁾を用いた。図3にメディアの構成を示す。厚さ200 μm の白色PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム上に、3種類のフォトクロミック化合物をバインダーと混合して2 μm の厚みで塗布し、表面に保護層を設けた⁶⁾。フルカラーを表現するのにこのような簡単な構成ですむのは、発色した3種類のフォトクロミック化合物が選択的に消色できることが重要な鍵になっている。図4に画像形成の原理を示す。最初に、メディア全体に紫外線を照射する。その後、赤く発色させたい部分には赤色光を、緑に発色させたい部分には緑色光を、青く発色させたい部分には青色光を照射する。例えば、650 nmの波長をもつ赤色光を照射した場合(図2を参照)、シアン材料はその波長域の光を吸収するため消色するが、イエロー、マゼンタ材料は赤い光に対して透明であるため消色しない。結果として、メディアは赤い光だけを反射する。青色光、緑色光が照射された部分も同様である。

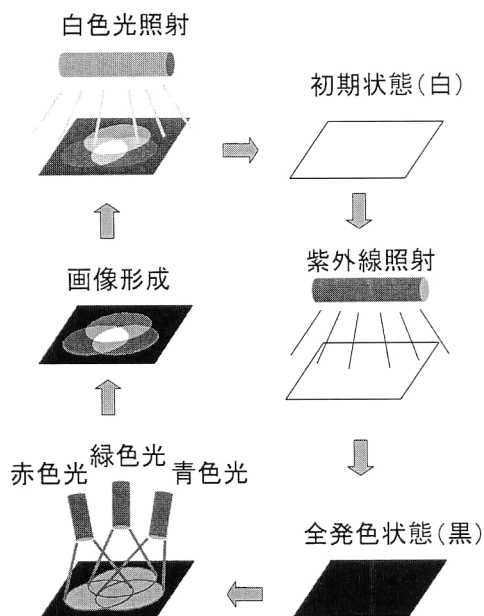


図4 フルカラー画像の形成原理。(カラー口絵参照)

つまり、照射する光の波長および強度によって広い色相範囲を画素ごとに制御できるため、フルカラー画像を形成することができる。画像形成後、強い白色光を照射することにより、メディアは初期の状態に戻ることができる。

4. フルカラー画像の特性

メディアの反射率は、BaSO₄ 標準白色板をリファレンスに用いて 30° 照射/0° 受光で測定した。白反射率（フォトクロミック化合物を3種とも消色させて表示層を無色にした状態）は81.5%、黒反射率（フォトクロミック化合物を3種とも発色させた状態）は1.78%であり、80%以上の高い白反射率と45以上の高いコントラスト比が得られた。

図5に形成した画像の一例を示す。特定の波長と強度をもつ光をメディアに照射する手段として、カラーポジフィルムを用いた。まず、サンプルに紫外線を照射して黒色にし、カラーポジフィルムを密着させ、蛍光管を用いて青(425 nm)、緑(555 nm)、赤(658 nm)の光を照射した。形成した画像を図5(a)に示す。次に、その画像に再び紫外線を照射して黒色にした後、別のカラーポジフィルムを密着させ、同様に青、緑、赤の光を照射して画像を書き換えた。その画像を図5(b)に示す。

オフィス照明下(700 lx)で1時間程度であれば、顕著な

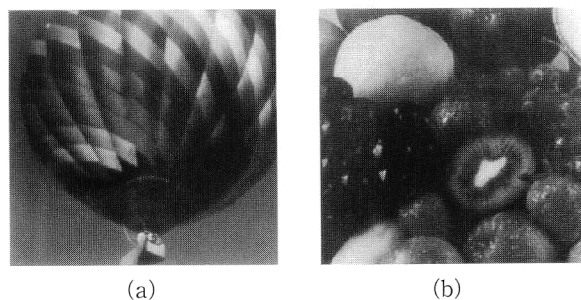


図5 フルカラー画像の形成例。(カラー口絵参照)

画像の変化はない。また、100回の繰り返しによっても大きな劣化はみられなかった。今回は画像形成にカラーポジフィルムを用いたが、今後はレーザースキャン技術などを用いた画像形成方法を検討する予定である。

フォトクロミック化合物の開発にご協力いただいた静岡大学工学部松島良華教授に感謝いたします。

文 献

- 1) 社団法人日本事務機械工業会：OA 機器インテリジェント化に関する調査報告書（平成13年3月）。
- 2) H. Hattori and K. Tsutsui: "Development of paper-like rewritable recording media and systems," *Proceeding of the 21st International Display Research Conference in Conjunction with the 8th International Display Workshop* (2001) pp. 15-18.
- 3) R. Matsushima, H. Morikane and Y. Kohno: "Oxazolylfulgides as yellow photochromic dyes," *Chem. Lett.*, **32** (2003) 302-303.
- 4) A. P. Glaze, S. A. Harris, H. G. Heller, W. Johncock, S. N. Oliver, P. J. Strydom and J. Whittall: "Photochromic heterocyclic fulgides. Part 4. The thermal and photochemical reactions of (E)-isopropylidene-[α -(2-and-(3-thienyl)) ethylidene] succinic anhydrides and related compounds," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1985) 957-961.
- 5) A. Kaneko, A. Tomoda, M. Ishizuka, H. Suzuki and R. Matsushima: "Photochemical fatigue resistances and thermal stabilities of heterocyclic fulgides in PMMA films," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61** (1988) 3569-3573.
- 6) I. Kawashima, H. Takahashi, S. Hirano and R. Matsushima: "Photon-mode full-color rewritable image using photochromic compounds," *Digest of Technical Paper, Society for Information Display 2003 International Symposium* (2003) pp. 851-853.

(2003年7月4日受理)