
熱応答性材料を用いた電気泳動方式リライタブルメディアの開発

Development of Electrophoretic Rewritable Media Based on Thermoresponsive Materials

田元 望*

Nozomu TAMOTO

山下 大樹*

Daiki YAMASHITA

要 旨

熱応答性材料の一種である熱可逆性ゲル化剤を含有した、電気泳動方式リライタブルメディアを開発した。リライタブルメディアが、今後多様化するニーズに対応するためには、従来のロイコ染料に頼らない新たな方式の実現が望まれる。本メディアは、電気泳動ディスプレイ技術と熱応答性材料技術とを組み合わせることによって、サーマルプリンタによる熱書込みを可能にした。今回、サーマルプリンタを用いて、本メディアに印字を行った結果、明瞭な画像を繰り返し印字できることが確認され、新規リライタブルメディアとしての実現可能性が示された。

ABSTRACT

We have developed electrophoretic rewritable media containing a thermoreversible gelling agent which is a type of thermoresponsive materials. In order to meet the needs of diversifying the rewritable media, the realization of new methods which do not rely on traditional leuco dye is desired. These rewritable media have made it possible to print images using a thermal printer by combining the electrophoretic display technology and the thermoreversible material technology. This is to inform you that clear images could repeatedly be printed on these media using a thermal printer, which proves feasibility of new rewritable media.

* 画像エンジン開発本部 機能材料開発センター

Functional Material Development Center, Imaging Engine Development Division

1. 背景と目的

情報の急速なデジタル化に伴って、紙の一瞥用途としての利用が増加している。これは、ディスプレイを用いて検索、編集、保存を行い、その後紙にプリントして精読、配布、携帯する使い方が一般化したためと考えられる。すなわち、人間は自然にディスプレイと紙の双方のメリットを享受する最良の方法を採択したと言い換えることができる。

このような背景から、ディスプレイと紙の両方の利点を併せ持つ電子ペーパーに注目が集まっている。電子ペーパーは、ディスプレイの概念を継承する内部駆動型のペーパーライクディスプレイと、紙の概念を継承する外部駆動型のリライタブルペーパー（以下、「リライタブルメディア」、単に「メディア」とも称する）を統合したものとして定義される¹⁾。現在、活発に開発が進められているのは、前者のペーパーライクディスプレイである。中でも電界を制御することにより、電気泳動粒子を泳動させ表示を行う電気泳動方式は、電子書籍専用端末として市場に受け入れられ、大きな注目を集めたことは記憶に新しい。

しかし、その後わずか数年で状況は大きく変わりつつある。ICT総研によると、2012年度における電子書籍端末の出荷台数は、タブレット端末が489万台であるのに対し、電子書籍専用端末は60万台に過ぎないことが報告されている²⁾。また、米IHS iSuppli社によると、電子書籍専用端末は2011年をピークに以降減少に転じ、2016年にはその3割程度にまで落ち込むことが予測されている³⁾。この理由として、電子書籍端末は多機能のタブレット端末やスマートフォンが主流となり、単機能の電子書籍専用端末はニッチ市場に向かうことが指摘されている。

これらの現象は、ディスプレイ用途に対しては、1台で何でもできる多機能性のニーズが高く、それを可能にする高精細なフルカラー動画表示機能がより重視された結果と見ることができる。換言すれば、ディスプレイと紙に求められる機能は各々異なって

おり、ディスプレイが紙の一部を代替できたとしても、全てを置き換えることは不可能であることを示唆していると考えられる。

一方、紙は今もなお様々な用途に利用されている万能な記録媒体である。唯一の欠点は、書き換えできないことにあり、近年のデジタル化社会においてそれが顕在化したと言える。ディスプレイや紙が多様化している現在、紙と同じような取り扱いが可能で、しかも書き換えができ、コスト削減と同時に環境負荷低減にも繋がるリライタブルペーパーの重要性が、今後さらに高まるものと考えられる。

リライタブルペーパーは、これまでに多くの開発がなされてきた。例えば、電子写真プロセスやイオンフローヘッドを利用したマイクロカプセル型電気泳動方式^{4,5)}、イオンフローヘッドを利用したゲスト・ホスト型液晶方式⁶⁾、放電電極の加熱によるイオン発生を利用したイオンプリントシステム⁷⁾、低融点白色ワックスと磁性粒子から成る磁気感熱方式⁸⁾、ワックスを用いた電気泳動方式⁹⁾、そしてロイコ染料の可逆発色現象を利用したサーマル方式¹⁰⁾等、優れた技術が提案されている。

これらの中で、サーマル方式は解像度やコントラストが高く、磁気カードやICカード、物流管理用途に実用化された数少ない技術である。しかし、ロイコ染料を用いているが故に、耐光性や耐久性に課題を有し、適用できる用途は限られていた。リライタブルペーパーが多様化するニーズに対応するためには、ロイコ染料に頼らない新たな方式を開発し、用途拡大を図る必要がある。

現在、電子ペーパーをリードしている電気泳動方式について改めて注目すると、薄型・軽量、フレキシブル、反射型表示、表示中の電力が不要といった多くの特長を有している。これらの特長は、ディスプレイとしてよりもむしろ、リライタブルペーパーに対して、高い適性を有するものと考えられる。

そこで、電気泳動方式を応用した新規リライタブルメディアの開発を行った。本稿では、メディアにサーマルプリンタを用いて印字した画像特性の評価

結果から、新規リライタブルメディアとしての実現可能性を検討することを目的とする。

2. 原理

2-1 キー技術

本メディアのキー技術は、電気泳動粒子を含む分散媒に含有した熱可逆性ゲル化剤にある。熱可逆性ゲル化剤とは、分散媒に含有させることにより、分散媒を温度によって可逆的にゾルゲル転移させることが可能な熱応答性材料の一種である。

熱可逆性ゲル化剤を含む分散媒に、ゾル化温度以上の熱を与えると、分散媒は瞬時にゾル化、すなわち液状に相転移し、電気泳動粒子は分散媒中を自由に移動することが可能になる。一方、ゲル化温度以下に冷却させると、分散媒は瞬時にゲル化、すなわち固体状に相転移し、電気泳動粒子の移動が抑制される。

熱可逆性ゲル化剤による分散媒の可逆的なゲル化現象は、ゲル化剤分子同士が水素結合によって繊維状会合体を形成し、これらの集合体がvan der Waals力によって三次元網目構造を形成し、この中に分散媒が取り込まれることに由来する¹⁾。これらの網目構造は、結合力が弱い非共有結合で架橋され、熱によって容易に結合が切れるため、温度に対し可逆的なゾルゲル転移を示す。これらは物理ゲルと称され、強固な共有結合によって架橋され、不可逆な転移を示す化学ゲルと区別される。

Fig.1に、分散液のゾル化状態とゲル化状態の写真を示す。液状の分散液が、ゲル化温度以下に冷却することによって、固化している様子を確認することができる。

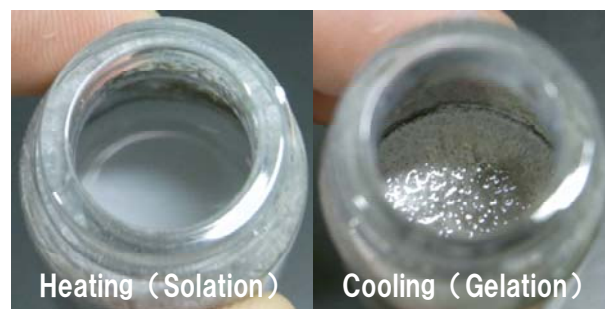


Fig.1 Dispersion containing a gelling agent.

2-2 印字原理

Fig.2に、熱可逆性ゲル化剤を含む本メディアにおける初期化（消去）および画像形成（印字）の原理図を示す。本メディアは、正および負に帯電した黒粒子および白粒子と、透明な絶縁性の分散媒、さらに熱可逆性ゲル化剤を封入したマイクロカプセルの層を2枚の導電膜間に挟み込み、導電膜はメディアの外部に設けられた電極と導通させる構造とした。

一方、プリンタはサーマルヘッド上に導電層を形成し、対向電極には導電性のプラテンローラを配置し、その間にメディアが搬送されるように設計した。さらに、メディアが搬送される際、サーマルヘッド上の導電層および導電性のプラテンローラが、メディアに設けられた電極や導電膜と接触することで、マイクロカプセル層に外部から電界を生じさせる構成とした。

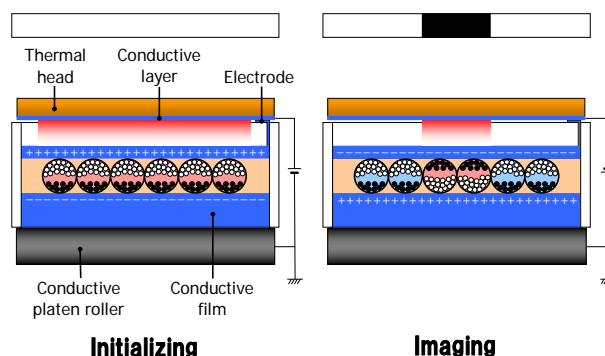


Fig.2 Principle diagram of initializing and imaging.

画像を初期化する場合は、サーマルヘッド上の導電層および導電性プラテンローラに電圧を印加し、視認する側に白粒子が泳動するようにマイクロカプセル層に電界を生じさせ、同時にサーマルヘッドによりマイクロカプセル層全面に加熱を行う。その結果、マイクロカプセルは全て白反転し、初期化される。

一方、画像を印字する場合は、マイクロカプセル層に初期化の場合とは反対の電界を生じさせ、同時にサーマルヘッドにより画像を印字する領域にのみ加熱を行う。その結果、加熱されたマイクロカプセルのみが黒反転し、メディアに画像が印字される。

3. 実験

3-1 ゾルゲル転移の特性評価

最初に、分散媒として用いたイソパラフィン系溶剤に適用可能な熱可逆性ゲル化剤を絞り込み、これらのゲルサンプルについて、動的粘弾性測定（以下、「DMA」と略す）および示差走査熱量測定（以下、「DSC」と略す）を実施し、ゾルゲル転移の特性評価を行った。ゲルサンプルは、分散媒にゲル化剤を適量添加し、ゾル化温度以上に加熱しながら攪拌し、その後ゲル化温度以下に冷却することによって得た。

DMAは、平行プレートを用い、乾燥を防ぐためにプレートの周囲をシリコンオイルで覆う構造とした。また、降温および昇温の順に測定を行い、降温速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、昇温速度は $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、角振動数は $6.28\text{rad}/\text{sec}$ に設定した。一方、DSCは、昇温、降温および昇温の順に測定を行い、昇温データは2回目を採用した。昇温および降温速度は、ともに $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ に設定した。

3-2 マイクロカプセル化

白色の電気泳動粒子にはあらかじめ樹脂被覆した酸化チタンを、黒色の電気泳動粒子にはあらかじめ樹脂被覆したカーボンブラックを、分散媒には絶縁性液体であるイソパラフィン系溶剤を用いた。

これらを超音波分散して得られた分散液に、熱可逆性ゲル化剤を適量添加し、ゾル化温度以上に加熱した後攪拌し、その後ゲル化温度以下に冷却すると分散液はゲル化した。分散液を再び加熱してゾル化させた後、あらかじめゾル化温度以上に加熱したゼラチン水溶液中に投入し、ゼラチン-アラビアゴムによるコアセルベーション法を用いて、分散液のマイクロカプセル化を行った。その後、篩による分級を行い、所望のサイズのマイクロカプセルスラリーを得た。

3-3 メディアの作製

メディアの作製は、全て液体塗布プロセスを用いて行った。得られたマイクロカプセルスラリーに、水溶性のバインダー樹脂を適量混合し、ITOフィルム上にアプリケーターを用いて塗布および乾燥を行い、マイクロカプセル層を形成した。その上に絶縁性樹脂を同様に塗布し、マイクロカプセル層が覆われる程度に薄く塗布し、乾燥を行った。得られた絶縁膜上に導電性コーティング剤を用い、同様に塗布および乾燥を行って、導電膜を形成した。

最後に、ITO面とメディアの外部に形成した電極とを導通させ、メディアの端部を絶縁することによってメディアを完成させた。Fig.3に、作製したメディア構造の概略図を示す。

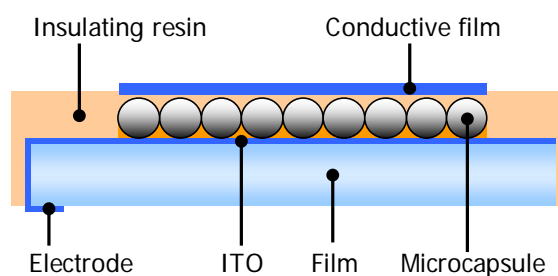


Fig.3 Structure diagram of the rewritable medium.

3-4 画像評価

メディアの開発と並行して、サーマルヘッドを備えたリライタブルメディア専用プリンタの開発も行った。本プリンタを用いて、メディアに印字を行い、得られた画像について評価を行った。

画像評価は、初期画像特性、繰り返し耐久性および画像保持性について行った。プリンタのバイアス電圧は±20～±60V、ラインスピードは10msec/lineに設定した。反射率の測定には、反射分光濃度計X-Rite939（X-Rite製）を用い、波長550nmの値を採用した。

4. 結果および考察

4-1 ゾルゲル転移の特性評価

イソパラフィン系溶剤および熱可逆性ゲル化剤によるゲルサンプルのDMA結果をFig.4に、DSC結果をFig.5に示す。

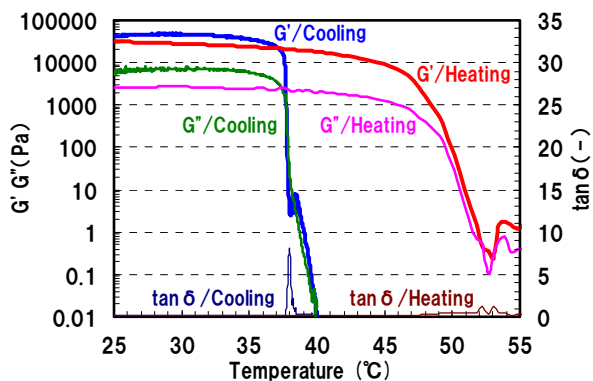


Fig.4 Temperature dependency of G' , G'' and $\tan\delta$.

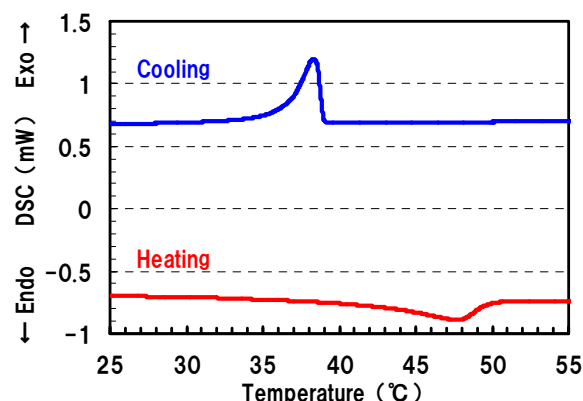


Fig.5 DSC curves of the gel sample.

Fig.4において、室温から昇温させる過程では、貯蔵弾性率 (G') が損失弾性率 (G'') を上回っていたのに対し、48°C付近から急激に低下し、 G' と G'' はほぼ等しい値を示した。一方、降温過程では、ほぼ等しかった G' と G'' が、40°C付近から急激に立ち上がり、38°Cより低温になると G' が G'' を大きく上回った。

G' が G'' を上回った状態は、粘性的性質より弾性的性質が支配的であり、ゲル状態にあることが示唆される。また、 G' と G'' がクロスする点は、ゲル化温度として解釈される¹²⁾。以上の結果から、ゲルサンプルのゾル化温度は約48°C、ゲル化温度は約38°Cと特定することができる。

また、これらのゾル化温度およびゲル化温度は、Fig.5におけるDSCカーブの吸熱ピークおよび発熱ピークとほぼ一致することも確認された。

Fig.4およびFig.5におけるもう1つの重要な結果は、昇温過程と降温過程においてヒステリシスが観察されたことである。このヒステリシスは、一度ゾル化させればゲル化温度以下に冷却されるまでは、安定にゾル状態が維持されることを示している。これは、メディアに対する印字の余裕度を高める上で、メリットとして捉えることができる。

4-2 初期画像特性

今回試作したメディアの外観写真をFig.6に、実体顕微鏡による観察結果をFig.7に示す。



Fig.6 Resulting image of the rewritable medium.

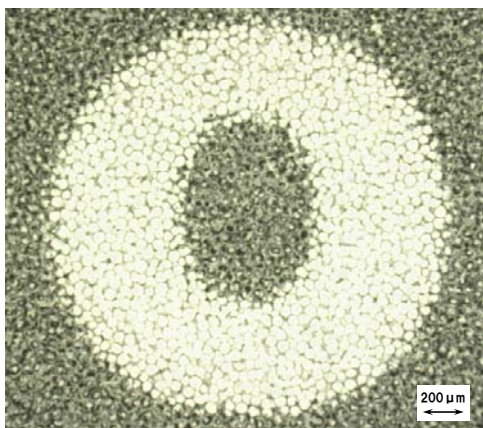


Fig.7 Magnified image of the rewritable medium.

薄くて軽く、フレキシブル性を有するペーパーライクメディアは、サーマルプリンタにより画像が明瞭に印字されていることが確認された。文字の大き

さが1~2mm幅の小さな文字でも、十分に判読可能であった。顕微鏡観察の結果、サーマルプリンタによって外部から反転させても、画像の境界における滲みは比較的少ないものと判断できる。

メディアに印字されたこれらの画像について、反射率の測定を行った。新聞紙およびレーザープリンタによるプリント紙についても同様に測定し、比較を行った。Table 1に結果を示す。

Table 1 The values of image characteristics.

	Reflectance(%)		Contrast ratio
	White	Black	
Rewritable media	54	8.0	6.7
Newspaper	56	7.1	7.8
Printed paper (EP)	79	2.5	31.6

サーマルプリンタによって印字された画像は、白反射率が54%、コントラスト比が6.7を示し、新聞紙に近い特性を有することが確認された。

4-3 繰り返し耐久性

プリンタを用いて、初期化（白反転）と画像印字（黒反転）を1セットとして200回繰り返し反転させ、経時の反射率を測定することによって、繰り返し耐久性の評価を行った。Fig.8に結果を示す。

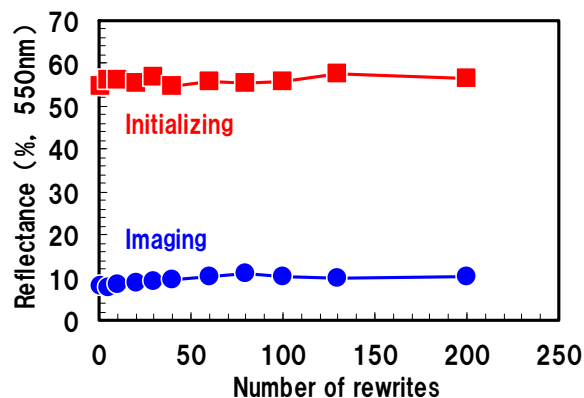


Fig.8 Repetitive durability of the rewritable medium.

繰り返し反転を行うと、反射率はわずかにばらつきが見られるものの、比較的安定していると判断される。この結果から、本メディアはプリンタによる書き換えが可能であることが確認され、現状で少なくとも200回の繰り返し耐久性を有することが明らかとなった。

4-4 画像保持性

プリンタを用いて、白反転および黒反転させた各々のメディアを常温常湿環境下で保存し、経時の反射率を測定することによって、画像保持性の評価を行った。Fig.9に結果を示す。

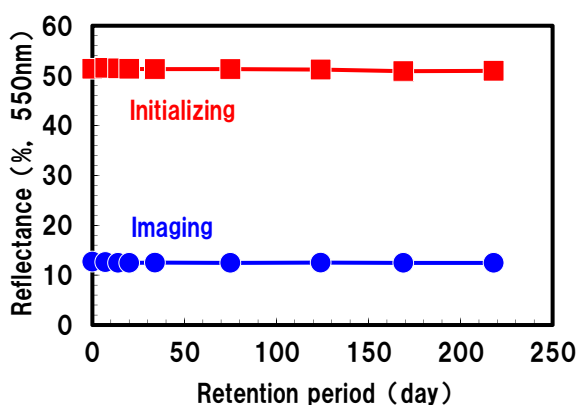


Fig.9 Temporal stability of the rewritable medium.

メディアに印字した後、半年以上経過しても白黒ともに反射率に変化は認められず、高い画像保持性を有することが明らかとなった。さらに、本メディアを別途±5kV印加したコロナ放電下に曝し、画像に及ぼす影響について確認を行ったが、反射率に変化は認められなかった。

本メディアが持つ高い画像保持性は、熱可逆性ゲル化剤の作用により、分散媒がゲル化したことに由来するが、ゲル化した分散媒は、コロナ放電のような高電界下であっても、粒子の固定化に十分な性能を有することが確認された。

印字された画像を保持する期間は、ユーザーが決めるべきことである。書き換えが可能であっても、必要とされる期間は紙のようにしっかりと画像を保

持することは、多様化するニーズに対応するために不可欠なものと考えられる。

5. 結論

熱応答性材料を用いた電気泳動方式リライタブルメディアを開発した。本メディアの特長は、薄くて軽く、フレキシブル性を有するペーパーライクメディアであること、画素電極やTFT基板が不要で、かつ液体塗布プロセスによる生産が可能であり、コストの削減やメディアの大面积化に有利であること、サーマルヘッドによる熱書込みが可能であり、プリンタの軽量小型化や低コスト化に有利であること等が挙げられる。

今回、サーマルプリンタを用いてメディアに印字を行った結果、新聞紙に迫る反射率ならびにコントラスト比を有することが確認された。また、書き換えが可能であり、画像保持性に優れることも明らかにされた。これらの結果から、新規リライタブルメディアとしての実現可能性が示された。

なお、本稿は、一般社団法人日本画像学会主催のImaging Conference Japan 2013にて発表した内容に基づき加筆、再構成したものである¹³⁾。

謝辞

本開発を遂行するにあたり、熱可逆性ゲル化剤の検討に多大なるご協力を頂きました。信州大学の英謙二教授に深く感謝致します。また、プリンタの開発および製作にご尽力頂きました株式会社ウェッジ、ならびにサーマルヘッドをご提供頂きました京セラ株式会社の関係者各位に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 面谷信: デジタルペーパーのコンセプトと動向, 日本画像学会誌, 128号, pp.115-121 (1999).
- 2) ICT総研: 2013年度電子書籍コンテンツ市場の需要予測, レポート (2013).

- 3) IHS iSuppli: Ebook Readers: Device to Go the Way of Dinosaurs?, Market Watch (2012).
- 4) 川居秀幸, 金江宣彦: マイクロカプセルを用いた電気泳動ディスプレイ, Japan Hardcopy論文集, pp.237-240, 日本画像学会 (1999).
- 5) 小倉一哉ほか: イオンフローヘッドを利用したマイクロカプセル型電気泳動表示体の検討, Japan Hardcopy論文集, pp.241-244, 日本画像学会 (1999).
- 6) 吉川宏和, 面谷信, 高橋恭介: ゲスト・ホスト型液晶の表面電荷駆動によるデジタルペーパーの検討, Japan Hardcopy論文集, pp.245-248, 日本画像学会 (1999).
- 7) 新美則明, 葛谷麻子, 松添久宜: 熱制御方式イオンプリントシステムの開発, 静電気学会講演論文集, pp.75-78, 静電気学会 (2008).
- 8) 眞島修: リサイクル・カラー化可能な磁気感熱式電子ペーパー・サーモマグ, 月刊ディスプレイ, Vol.10, No.3, pp.41-48 (2004).
- 9) T.Hasegawa et al.: Electrophoretic Characteristic of TiO₂ Particle in Melted Wax, NIP22, pp.477-480 (2006).
- 10) 古屋浩美ほか: 発色型リライタブル感熱記録媒体の発色・消色特性の向上, Ricoh Technical Report, No.25, pp.6-14 (1999).
- 11) 英謙二: 有機ナノファイバーの創製と応用に関する研究, 繊維と工業, Vol.58, No.8, pp.213-216 (2002).
- 12) H.Yoshioka et al.: A Synthetic Hydrogel with Thermoreversible Gelation. I. Preparation and Rheological Properties, Journal of Macromolecular Science:Pure and Applied Chemistry, A31(1), pp.113-120 (1994).
- 13) 田元望, 山下大樹: 熱応答性材料を用いた電気泳動方式リライタブルメディアの開発, Imaging Conference Japan 2013論文集, pp.279-282, 日本画像学会 (2013).

注1) X-Riteは、X-Rite社の米国およびその他の国における登録商標です。