半導体レーザを熱源とするフルカラー サーマルプリンタの染料転写特性*

村田 章^{*1}, 望月 貞成^{*1}
森本 泰正^{*2}, 江頭 典孝^{*3}

Printing Characteristics of Full-Color Thermal Dye-Transfer Printers Using Semiconductor Laser Heat

Akira MURATA, Sadanari MOCHIZUKI,
Yasumasa MORIMOTO and Noritaka EGASHIRA

Experiments and numerical analysis were carried out to investigate the dye transfer phenomenon induced by semiconductor laser irradiation. First, the dye transfer process was modeled by considering heat conduction and molecular diffusion. The validity of this model was verified by a good agreement between experimental and numerical results. Second, two types of printing media composition were proposed and examined. The results showed that dye-donor-layer absorbing type, in which laser energy was converted into heat in the dye-donor layer, was more advantageous in terms of both higher resolution and higher dye-transfer efficiency in printing images as compared to the surface absorbing type, in which the energy conversion occurred on the surface of the base film. Finally, the case of a moving heat source was examined. In this case there existed an optimum moving velocity at which the amount of dye transferred showed the maximum.

Key Words: Mass Transfer, Diffusion, Laser, Heat Conduction, Thermal Printer, Dye Transfer

1. 緒言

近年のカラーハードコピー機やカラープリンタにおいては、高度の階調再現性が要求されている。現在実用に供されつつあるいくつかの方式のうち、熱エネルギーを利用する染料転写型記録方式は高解像度かつ高階調なフルカラー画像形成が可能で、従来の銀塩方式のカラー写真に劣らない高画質のプリントが得られることからその開発が進められ、種々の用途に応用され始めている⁽¹⁾。

染料転写型記録方式は、図1に示すように、画像信号に対応して熱エネルギーを供給し、染料リボンおよび受像紙を加熱し、染料リボン中の染料を受像紙に熱転写させて画像を記録する方式である。イエロー(Y)、マゼンタ(M)およびシアン(C)の3原色そして必要に応じてブラック(Bk)の染料を用い、それらの転写混合比を調整することによりフルカラー画像を得る。この熱エネルギーの供給源としては微小な発熱素子を多数並べたサーマルヘッドの使用が一般的であるが、サーマルヘッド熱源方式で

は画像解像度がサーマルヘッド発熱体の集積度に依存するため、さらなる高解像度化に対しては製作上の限界やサーマルヘッドでの蓄熱による画像不良(にじみ)などの問題が生じる。そこで、熱エネルギーの新しい供給方式としてレーザを熱源とする染料転写型記録方式が検討されている⁽²⁾。レーザを熱源として用いた場合には熱源と印画媒体は非接触であり、かつレーザ光を集光することによって微細画素形成が可能となるため、従来までのサーマルヘッド熱源方式に比較して、さらなる画像の高精細化が期待される。

本研究では、実機での使用が考えられる半導体レーザ

図1 染料転写型プリンタの印画機構

* 原稿受付 平成6年5月31日。

^{*1} 正員, 東京農工大学工学部 (〒184 小金井市中町2-24-16)。

^{*2} シャープ(株) (〒639-11 大和郡山市美濃庄町492)。

^{*3} 正員, 大日本印刷(株) (〒162-01 東京都新宿区市谷加賀町1-1-1)。

図2 印画媒体構成説明図

図3 実験装置概略図

を熱源とした染料転写型記録システムについて、その染料転写特性の把握を目指し、実験と数値解析を行った。サーマルプリンタの性能（印画面質、印画速度等）が熱源から印画媒体に至る非定常伝熱過程と物質（染料）伝達過程により支配されていること⁽³⁾を考慮し、先ず伝熱と染料転写を再現する数値解析モデルを作成し、実験と2次元数値解析結果の比較から解析モデルの妥当性を確認した。次に、レーザー光の吸収位置が異なる2種類の印画媒体構成における染料転写特性の比較を行った。両構成に対する実験と2次元数値解析の結果から、レーザー光吸収位置の違いが微細画素形成に及ぼす影響について検討した。最後に実機への応用を考え、印画媒体と熱源に相対移動速度を与えた実験および3次元数値解析を行い、移動速度が染料転写に及ぼす影響について検討を加えた。

2. 実験装置および方法

2・1 印画媒体 図2に本研究で用いた2種類の印画媒体構成を示す。2種類ともに印画媒体は染料リボンと受像紙からなり、染料リボンはベースフィルムと染料層、受像紙は受容層とベースシートでそれぞれ構成される。染料リボンはベースフィルムの片側の面に、染料とバインダ樹脂の混合物（質量比1:1）を有機溶媒（トルエンとメチ

ルエチルケトンの体積比1:1の混合物）に溶かした溶液をワイヤバーにより厚さ $1.2\mu\text{m}$ に塗布し、作成した。染料としてはアゾ系またはアントラキノ系染料を、また染料層バインダ樹脂としてはポリビニルブチラールを用いた。受像紙は厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に受容層として塩化ビニル酢酸ビニル共重合体を厚さ $5.5\mu\text{m}$ に塗布したものを用いた。印画媒体には光-熱変換層（図中斜線部分）が必要であるが、図2(a)の構成は厚さ $10\mu\text{m}$ のベースフィルム（材質：ポリイミド）がカーボンを含有しており、レーザー光はベースフィルム表面で吸収される。これに対し、図2(b)の構成では厚さ $6\mu\text{m}$ のベースフィルム（材質：PET）がレーザーの波長 807nm に対して透明であるため、照射レーザー光は染料層に添加された赤外線吸収剤（メチン系色素、吸収ピーク波長 807nm ）によって染料層内で吸収され熱に変換される。以下、図2(a)の構成を表面吸収型、図2(b)を染料層吸収型と呼ぶ。

2・2 温度計測および染料転写量計測の方法 図3に実験装置概略図を示す。印画媒体は真空ポンプによってステッピングモータ駆動のX-Y移動ステージ上に密着保持されている。半導体レーザー（波長 807nm 、最大出力 50mW ）からパルス状に発振されるレーザー光は光学系で直径 $20\sim 100\mu\text{m}$ に集光され、印画媒体を照射加熱する。レーザー光の直径はナイフエッジ法によって計測し、パワーが最大パワーの $1/e^2$ となる点で定義した。照射出力 P_W はレーザー駆動装置（Seastar Optics社製LD-2000）により調整し、光パワーメータにより計測した。また、照射時間 t_r はパルスジェネレータのパルス幅により設定した。レーザー照射部表面の温度変化は赤外線顕微鏡型放射温度計（Burns社製RM-2AS、応答速度 $10\mu\text{s}$ 、測定領域 $\phi 178\mu\text{m}$ ）により測定領域の積分平均値として測定される。また、レーザー照射によって染料リボンから受像紙に転写した染料の質量は以下の様にして求めた。同一照射条件で数千から数万ドットを転写させた受像紙から染料を有機溶媒（前出）に溶かし出して溶液とし、その溶液の吸収ピーク波長における吸光度を分光光度計によって測定し、予め測定しておいた溶液中の染料濃度と吸光度との検定曲線を用いて濃度そして1ドット当りの転写質量を算出した。

3. 数値解析方法

図4に示すように、一定速度 u でレーザー光軸と垂直方向に移動する印画媒体の表面に軸対称ガウス強度分布のレーザー光をパルス状に照射した時の温度変化と染料移動について考えた。円筒座標系 (r, θ, z) の原点は光軸と印画媒体表面の交点とした。印画媒体内の温度 T および濃度

図4 計算モデル説明図

C の計算には以下の式(1)~(3)を用いた。

$$\rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r T)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(u_\theta T)}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{k}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{Q}_c \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r C)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(u_\theta C)}{\partial \theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2)$$

$$D = \alpha \exp\left(-\frac{\beta}{T}\right) \quad (3)$$

ここで、 $\dot{Q}_c$:赤外線吸収剤による染料層内内部発熱量、 D :染料の拡散係数、 u_r :移動速度の半径方向成分($=u \cos \theta$)、 u_θ :移動速度の円周方向成分($= -u \sin \theta$)、 ρ :密度、 c :比熱、 k :熱伝導率である。また式(3)中の定数 α 、 β はアゾ系染料の場合には実測値として、染料層側: $\alpha = 17.3 \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $\beta = 1.35 \times 10^4 \text{ K}$ 、受容層側: $\alpha = 2.50 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $\beta = 1.96 \times 10^4 \text{ K}$ を、またアントラキノンの場合には実験と数値解析の染料転写量における比較より、 β はアゾ系と同じ値を、 α は0.7倍した値を用いた。江頭ら⁽³⁾によれば染料の転写は拡散によって生じており、また染料層および受容層の温度がガラス転移点を越えないと拡散は生じない。そこで本モデルでは、拡散方程式(式(2))における染料の移動は染料層および受容層がガラス転移温度(染料層 368.15K, 受容層 338.15K)に達して潜熱(染料層, 受容層とも $5 \times 10^3 \text{ J/kg}$)分の熱量を吸収した部分についてのみ行われるものとした⁽⁴⁾。また、エネルギー方程式(式(1))における染料の拡散移動に伴う顕熱の移動の寄与は、本研究の照射条件範囲では小さく無視できることを計算上確認し、省略した。

レーザ光は下式で表わされるガウス強度分布 $\dot{q}(r)$ で照射される。

$$\dot{q}(r) = \frac{2P_W}{\pi(d/2)^2} \exp \left[-2 \left(\frac{r}{d/2} \right)^2 \right] \quad (4)$$

照射レーザ光は表面吸収型の場合、ベースフィルム表面において吸収率 ε の割合で吸収される。よってレーザ照射部表面での熱流束 $\dot{q}_{z=0}(r)$ は、放射と自然対流⁽⁵⁾による放熱を考慮し下式で表わされる。

$$\dot{q}_{z=0}(r) = \varepsilon \dot{q}(r) - \varepsilon \sigma (T_{z=0}^4 - T_\infty^4) - h(T_{z=0} - T_\infty) \quad (5)$$

ここで σ :ステファン・ボルツマン定数、 h :自然対流熱伝達率、 T_∞ :室温である。染料層吸収型の場合、レーザ光は染料層内で吸収され、単位時間・単位体積当りに下式で示される吸収熱量を発生する⁽⁶⁾。

$$\dot{Q}_c(r, z) = \mu \dot{q}_{z=0}(r) \exp[-\mu(z - z_1)] \quad (6)$$

ここで、 μ :染料層内での吸収係数($= 3.2 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$)、 z_1 :ベースフィルムと染料層の界面の z 座標である。レーザ照射部以外の温度境界条件は断熱条件とした。拡散方程式に対しては染料層と受容層内でのみ染料の移動が生じることとし、染料層と受容層界面以外では質量流束が零(濃度勾配が零)とした。また、染料層-受容層の接触面では接触熱抵抗および接触拡散抵抗⁽⁷⁾を考慮し、その値は染料転写量における実験と計算結果の比較により決定した。初期条件は全領域を室温($T_\infty = 293.15 \text{ K}$)とし、染料層には初期濃度(635 kg/m^3)を与えた。レーザ照射表面吸収率 ε は表面吸収型では表面温度変化が実験結果と合うように $\varepsilon = 0.95$ とした。また、染料層吸収型ではPETフィルムの分光光度計による実測値から $\varepsilon = 0.85$ とした。

移動速度が零の場合には θ 方向に現象は変化しないので軸対称2次元問題として、また移動速度が存在する場合には3次元問題として陽解法のコントロールボリューム法⁽⁸⁾で解析を行った。計算領域はレーザ直径 $100 \mu\text{m}$ の場合、半径方向に $600 \mu\text{m}$ (2次元問題)または $1200 \mu\text{m}$ (3次元問題)とし、中心部 $200 \mu\text{m}$ を20分割、その周囲を10分割にした。レーザ直径を変化させた場合には r 方向の計算領域もそれに適応させた。深さ方向には図2に示す印画媒体のベースシートの下に厚さ $300 \mu\text{m}$ の基板(材質:ベークライト)を置き、ベースフィルム、染料層、受容層、ベースシート、基板それぞれを深さ方向に5, 5, 5, 10, 5分割とした。また3次元問題の場合、移動速度と垂直な幅方向には現象が対称であるので θ 方向には半分の領域を18分割した。この格子条件は、分割数によって結果が変化しない条件として予備計算より決定したものである。計算に用いた物性値を表1に示す。染料層および受容層では染料とバインダ樹脂の物性値から質量比で補間した値を用いた。また表中 δ は各層の z 方向厚さを表す。

4. 結果および考察

4.1 表面吸収型の印画媒体構成における数値解析モ

表 1 計算に用いた物性値等一覧

	ρ [kg/m ³]	c [kJ/(kg·K)]	k [W/(m·K)]	δ [μm]
Base film (type a)	$\times 10^3$ 1.28	1.05	2.50	10
(type b)	1.40	1.10	0.17	6
Dye donor layer (dye)	1.50	2.58	0.58	1.2
(binder)	1.10	2.30	0.12	
Dye receiving layer (dye)	1.50	2.58	0.58	5.5
(binder)	1.30	1.20	0.17	
Base sheet	1.40	1.10	0.17	100
Substrate	1.45	1.17	0.23	300

図 6 レーザ照射時間と染料転写質量との関係

図 5 レーザ照射による表面温度の時間的変化

図 7 照射エネルギーと染料転写質量との関係

デルの検証 ここではアゾ系染料を用いて表面吸収型構成での実験を行った。図5はレーザ照射部表面の温度変化測定結果と数値解析結果の比較である。§2で述べたようにここでの温度は $\phi 178\mu\text{m}$ 内での積分平均温度を表わす。温度上昇は一次遅滞的な変化を示し、実験結果と数値解析結果は良く一致している。図6は各レーザ照射条件における1ドット当りの染料転写量 M について実験と計算を比較した結果である。図中、 $P_W = 35\text{ mW}$ の95%包括度の不確かさ⁽⁹⁾をエラーバーで示す。各照射出力 P_W について照射時間 t_r を長くすると、実験値が計算値に比べ小さくなる傾向がみられる。照射時間が大きな条件では実験において印画媒体受容層の熱による損傷が確認されており、このために十分な転写が行えなかったことが低い実験値の原因と考えられる。各照射出力における最大照射時間の場合を除けば実験と計算結果の一致は良好であり、本計算モデルが染料転写挙動を表わすモデルとして妥当であると考えられる。

4・2 光-熱変換位置の違いが染料転写特性に及ぼす影響 染料層吸収型の場合、アゾ系染料はベースフィルム-染料層界面での反射率が高いので、以下アントラ

キノ系染料を用いて表面吸収型と染料層吸収型の比較を行った。図は省略するがアントラキノ系染料についても図6と同様の結果を得ている。また、赤外線吸収剤の添加量が染料に対し12wt%の場合に染料転写量が最大になることを実験によって確かめたので、この添加量のもとで以下の実験を行った。この条件では、染料層に照射されるエネルギーの97.9%が染料層に吸収される。図7はレーザ直径一定($d = 100\mu\text{m}$)の実験における1ドット当りの照射エネルギー($Q = P_W \cdot t_r$)と1ドット当りの転写量 M の関係を表わす。以下、図中type aは表面吸収型を、type bは染料層吸収型を表す。表面吸収型では同じ照射エネルギーでも照射出力 P_W が大きい方が転写量も大きくなる。これは、表面吸収型ではベースフィルム表面での発熱による温度上昇が熱伝導によってベースフィルム、染料層と伝わるために低照射出力の場合には半径方向への熱伝導による熱の逃げによって熱エネルギーが効率的に染料層の温度上昇に使われないためと考えられる。これに対し染料層吸収型では染料層自体が直接加熱されるために、照射出力による差はそれほどみられない。図中線で結んだ $P_W = 30\text{ mW}$ の場合をみると、照射エネルギー

図8 数値解析による染料転写濃度分布

図10 染料転写率と相対転写直径の関係

図9 照射エネルギー密度と染料転写率の関係

図11 レーザ直径と転写時間の関係

ギーの小さい範囲では、染料層吸収型の転写量が表面吸収型のそれよりも大きい、照射エネルギーが大きく（照射時間が長く）なると、表面吸収型の転写量の方が大きくなる。これは染料層吸収型で染料層を直接加熱する効果と表面吸収型がベースフィルム表面からの熱伝導で染料層を加熱するために高温領域が半径方向に拡大し、より広い面積領域に転写する効果を考えることで理解できる。 $P_w = 40 \text{ mW}$ でも同様に type a, b のデータは交差する。また、 $P_w = 20 \text{ mW}$ では交差はしないが、高照射エネルギー領域で type a, b のデータが接近する。実機においては階調（転写質量）を照射エネルギー（照射時間）で制御するが、この図より染料層吸収型でも転写ドットの階調制御が可能であることがわかる。

図8は両印刷媒体について全染料転写量をそろえて計算した場合の単位面積当たり染料転写量 m の半径方向分布であり、左右の図はそれぞれレーザー直径 $d = 100 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ の場合である。図より染料層吸収型は表面吸収型に比べ、半径方向の狭い領域に集中して染料転写し、転写に要する時間も短いことがわかる。さらにその傾向はレーザー直径の小さい方（図8右）が顕著である。図9に両印刷媒体に

ついてレーザー直径を変えて転写実験を行った結果を示す。横軸 E はレーザー照射単位面積当たりの平均照射エネルギー密度（ $E = Q/(\pi d^2/4)$ ）であり、縦軸 M^* は転写率（初期状態でレーザー径内に存在する染料質量に対して転写した染料質量の割合）を表す。染料層吸収型は同一照射エネルギー密度でもレーザー直径を小さくして高パワー密度化するのにもとない転写率 M^* は向上するが、表面吸収型ではレーザー直径の微細化に伴う M^* の顕著な向上は見られず、飽和している。これは表面吸収型では、レーザー径を小さくするほどベースフィルムにおける半径方向への熱移動の効果が顕著となり、染料層吸収型に比べて染料転写に必要な温度上昇に熱エネルギーが有効に使用されないことが原因である。以上の結果より、微細画素を少ない照射エネルギーで形成するには、染料層吸収型の方が有利といえる。

さらに詳細に両構成の高解像度化への可能性を探るためにいくつかの条件で数値解析を行った。図10は染料転写率と染料転写直径 Φ の関係を表わしたものである。ここで転写直径は転写量 M のうち $(1 - 1/e^2)$ の割合の質量が含まれる直径位置で定義し、図ではレーザー直径で無次元

化した相対転写直径 Φ/d として整理した。表面吸収型の場合(②-④)には、レーザ径の微細化とともに同一転写率では相対転写直径が増大している。また照射出力を半分にした場合(①)をみると、照射出力の低下も相対転写直径の増加をもたらす。これに対し、染料層吸収型の場合(⑤-⑦)にはレーザ径の微細化によって若干ではあるが逆に相対転写直径が減少していることが分かる。さらに図11に同一転写率 $M^* = 0.1$ を得るために必要なレーザ直径と照射時間との関係を示す。レーザ直径を微細化した場合に表面吸収型(①-③)では照射時間の減少に飽和がみられるが、染料層吸収型(④-⑥)の場合にはグラフ上ほぼ直線的に減少する。染料層吸収型ではレーザ径を1桁小さくした場合に、照射時間は2桁以上減少するので、高解像度化した場合の同一面積での画像印刷時間を短縮することが可能と考えられる。

4・3 熱源移動速度が染料転写に及ぼす影響 図12に表面吸収型の印画媒体を一定速度 u で移動させながら、パルス的にレーザ照射した時の転写染料濃度分布を示す。照射条件はレーザ直径 $d = 100\mu\text{m}$ 、照射出力 $P_W = 30\text{ mW}$ 、照射時間 $t_r = 20\text{ ms}$ であり、図12(a),(b)はそれぞれ移動速度 $u = 3\text{ mm/s}$ 、 6 mm/s の場合である。図中の左側は計算結果で $2.0 \times 10^{-4}\text{ kg/m}^2$ ほどの等濃度線分布を表しており、右側は顕微鏡写真である(フレームサイズ $200\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$)。図12(a),(b)を比較すると移動速度の大きい方(図12(b))が、染料転写濃度は低くなる傾向にあるが、染料転写は広い領域に生じている。

染料転写量を考えた場合、移動速度が小さい場合の方が印画媒体の温度上昇が大きく、拡散係数の温度依存性により転写量は増大すると考えられる。しかし一方、移動速度を大きくした場合には同一時間内にレーザ照射を受ける面積が増大するため、転写面積の増大による転写量の増加が起こり得る。すなわち、移動速度の増加に対し、1ドット当りの転写量では転写量減少と増加の両効果が共存することになる。このことは図13の移動速度と転写量の関係に明確にみられる。実験結果と計算結果にはずれがあるものの、1ドットの染料転写量を最大にする移動速度が存在し、照射時間が長くなるにつれ転写量の最大値がより明確にみられるという定性的な挙動は一致している。

5. 結論

半導体レーザを熱源として用いた染料転写型記録方式の印画特性を把握するための実験と数値解析を行い、以下の知見を得た。

(1) 染料転写機構を熱伝導と分子拡散の連成とした数値解

図12 熱源移動の場合の転写染料濃度分布

図13 熱源移動速度と1ドット当り染料転写質量の関係

析モデルは、実験結果を定量的に再現することが出来る。(2) 照射レーザ光の光-熱変換位置の違いにおいては、染料層を直接加熱する染料層吸収型の印画媒体構成が微細画素形成に有利であり、印刷時間を考慮しても高解像度化に適している。

(3) 熱源と印画媒体に相対移動がある場合には、1ドット当りの染料転写量を最大にする移動速度が存在する。

文献

- (1) 武笠, 機械学会誌, 91-836(1988), 46.
- (2) 江頭・望月, 第88回印刷学会春期研究発表会予稿集(1992), 65.
- (3) 江頭・望月・森本, 機論, 59-560, B(1993), 234.
- (4) 森本ら, 第30回日本伝熱シンポジウム講演論文集(1993), 715.
- (5) 甲藤, 伝熱概論, 第23版, (1984), 76, 養賢堂.
- (6) 大村ら, 機論, 50-458, B(1984), 2436.
- (7) Holman, J.P., Heat Transfer, SI Metric Edition, (1989), 55, McGraw-Hill.
- (8) Patankar, S.V., 水谷・香月 訳, コンピュータによる熱移動と流れの数値解析, (1985), 42, 森北出版.
- (9) アメリカ機械学会編(日本機械学会訳), 計測の不確かさ, (1987), 丸善.