

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 10 日 (10.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/077145 A1

- (51) 国際特許分類: **G03C 1/035** (WATANABE, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒191-8511 東京都日野市 さくら町 1 番地 コニカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/002353
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003) (81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, IN, JP, KR, MX, PH, PL, RU, SG, US, VN.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ株式会社 (KONICA CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0512 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡辺 泰宏
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC LIGHTSENSITIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: ハロゲン化銀写真感光材料

(57) Abstract: A silver halide photographic lightsensitive material of desirable graininess and high photographic speed. This silver halide photographic lightsensitive material is one comprising a support and, superimposed thereon, silver halide emulsion layers characterized in that at least one of the silver halide emulsion layers comprises two or more types of silver halide grains with different average diameters, and that the difference (ΔDA_g) between average silver development ratio (DA_{gA}) of silver halide grains (A) having minimum average diameter in terms of cube and average silver development ratio (DA_{gB}) of silver halide grains (B) having maximum average diameter in terms of cube is 15% or greater.

(57) 要約: 本発明は、粒状性が良好で、かつ高感度のハロゲン化銀写真感光材料を提供する。このハロゲン化銀写真感光材料は、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層が、平均粒径の異なる 2 種以上のハロゲン化銀粒子を含有し、その中で最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子 A の平均銀現像率 (DA_{gA}) と、最大の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子 B の平均銀現像率 (DA_{gB}) との差 (ΔDA_g) が、15% 以上であることを特徴とする。

WO 2004/077145 A1

明細書

ハロゲン化銀写真感光材料

5 技術分野

本発明は、新規のハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳しくは、粒状性が良好で、かつ高感度のハロゲン化銀写真感光材料に関する。

背景技術

- 10 ハロゲン化銀写真感光材料、とりわけハロゲン化銀カラー写真感光材料は、極めて完成度の高い成熟製品と言われている一方、要求される性能は、高感度、高画質に加えて、保存条件による性能変動が少ない等多岐にわたり、更に今後は現像処理時間を短縮した迅速処理適性を加味する必要がある、その要求レベルは近年益々高まってきている。
- 15 特に、高感度化という点では、昨今のデジタルカメラの技術進歩により、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の優位性を保持するためには、カブリを低く抑えたまま、かつ保存性と両立する更なる高感度化が必要である。

ハロゲン化銀乳剤の高感度化技術、すなわち増感技術はハロゲン化銀乳剤の製造方法に関するもの、ハロゲン化銀乳剤の化学増感に関するもの、ハロゲン
20 化銀乳剤の分光増感に関するもの、ハロゲン化銀写真感光材料の設計方法によるもの、ハロゲン化銀感光材料の現像プロセスに関するもの等々、各種の方法が知られているが、その中でも最も好ましく且つ本質的な方法は、ハロゲン化銀結晶の感光過程での非効率を軽減させ、量子効率を向上させることである。

上記課題に対し、ハロゲン化銀写真感光材料の粒子形状を工夫する方法、ハロゲン化銀乳剤の組成や粒子内の構造（例えば、コアシェル構造を有し、ハロゲン組成を精緻にコントロールした粒子設計）に関し、様々な工夫した方法に関し数多くの提案がなされている。

- 5 例えば、米国特許第4, 434, 226号、同4, 439, 520号、同4, 414, 310号、同4, 433, 048号、同4, 414, 306号及び同4, 459, 353号等には、平板状のハロゲン化銀粒子（以下、単に平板状粒子とも言う）を使用した技術が開示されており、増感色素による色増感効率の向上を含む感度の向上、感度／粒状性の改良、平板状粒子の特異的な光学的
- 10 性質によるシャープネスの向上、カバーリングパワーの向上などの利点が知られている。しかしながら、近年の高水準の要求に応えるには不十分であり、より一層の性能向上が望まれている。

- 一方、ホストのハロゲン化銀粒子と共に、より微小なハロゲン化銀乳剤を併せて、ハロゲン化銀写真感光材料の諸性能を改良する試みがなされている。例
- 15 えば、高アスペクト比の0.5 μm 以上の平板状粒子と、低アスペクト比の0.5 μm 以下とのハロゲン化銀粒子とを混合して用いて、露光ラチチュードを改良する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。また、感光性ハロゲン化銀に対し、非感光性ハロゲン化銀乳剤を3～10モル％添加して、色再現性、保存安定性を改良する方法が提案されている（例えば、特許文献2参
- 20 照。）。

また、ハロゲン化銀乳剤層の他に、隣接する非感光性層等に微粒子ハロゲン化銀粒子を添加する方法が知られている。例えば、ハロゲン化銀乳剤に平均沃化銀含有量が1.2モル％以下で、アスペクト比が3以上のハロゲン化銀粒子

を含有し、隣接する層に平均体積粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下で、全粒子表面の沃化銀含有率が 90 モル% 以上の塩臭化銀微粒子を添加して、高感度で、銀色調が改良されたハロゲン化銀写真感光材料が提案されている（例えば、特許文献 3 参照。）。一方、特に、多層からなるハロゲン化銀カラー写真感光材料において、
5 非感光性の微粒子ハロゲン化銀を、現像処理液の組成の変動による写真性能の変動を抑えるために、保護層に微粒子ハロゲン化銀を含有させることが当業界では知られている（例えば、特許文献 4 参照。）。この方法は、保護層に、 $0.04 \mu\text{m}$ 以下の非感光性微粒子ハロゲン化銀を添加し、その高い表面積により、特に、現像処理液中に存在する抑制剤等の現像抑制成分のカラー感光材料への
10 拡散を防止すると共に、現像反応により発生する抑制成分の現像処理液中への流失、蓄積を防止するものである。

しかし、いずれに提案されている方法についても、高感度化という観点では、未だ十分でなく、また各ハロゲン化銀乳剤の銀現像特性に関しては、いずれも言及がなされていない。

15 よって、本発明の目的は、粒状性が良好で、かつ高感度のハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

（特許文献 1）

特開平 7-152102 号公報（特許請求の範囲）

（特許文献 2）

20 特開平 10-207000 号公報（特許請求の範囲）

（特許文献 3）

特開平 7-311430 号公報（特許請求の範囲）

（特許文献 4）

特開 2000-199932 号公報 (特許請求の範囲)

発明の開示

本発明の上記目的は、以下の各々の構成により達成される。

- 5 (1) 支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層が、平均粒径の異なる 2 種以上のハロゲン化銀粒子を含有し、その中で最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子 A の平均銀現像率 (DAg_A) と、最大の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子 B の平均銀現像率 (DAg_B) との差 (ΔDAg) が、
10 15% 以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

(2) 前記最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子 A と、最大の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子 B との立方体換算平均粒径差が、 $0.3\mu m$ 以上、 $1.2\mu m$ 以下であることを特徴とする (1) に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

- 15 (3) 前記ハロゲン化銀乳剤層に含有される最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子 A の含有量が、該ハロゲン化銀乳剤層に含まれる総銀量の 2.0~15.0% であることを特徴とする (1) または (2) に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(4) 前記最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子 A の平均銀
20 現像率 (DAg_A) が、25% 以上であることを特徴とする (1) 乃至 (3) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(5) 前記ハロゲン化銀粒子 A の最小の立方体換算平均粒径を $r(\mu m)$ 、平均沃度含有率を $I_A(mol\%)$ としたとき、 $r \times I_A < 1.1$ の関係を満たす

ことを特徴とする（１）乃至（４）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

（６） 前記最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Ａの平均沃度含有率を I_A （ $\text{mol}\%$ ）、最大の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀
5 粒子Ｂの平均沃度含有率を I_B （ $\text{mol}\%$ ）としたとき、 $I_B - I_A \geq 6 \text{ mol}\%$ の関係を満たすことを特徴とする（１）乃至（５）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

（７） 前記最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Ａの平均アスペクト比を AR_A 、最大の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Ｂの
10 平均アスペクト比を AR_B としたとき、 $AR_A - AR_B \geq 3.0$ の関係を満たすことを特徴とする（１）乃至（６）のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

（８） 前記最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Ａが、色増感されていないことを特徴とする（１）乃至（７）のいずれか１項に記載のハ
15 ロゲン化銀写真感光材料。

発明を実施するための最良の形態

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層
20 の少なくとも１層が、平均粒径の異なる２種以上のハロゲン化銀粒子を含有し、その中で最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Ａの平均銀現像率（ DAG_A ）と、最大の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Ｂの平均銀現像率（ DAG_B ）との差（ ΔDAG ）が、１５％以上とすることにより、

高感度で、かつ粒状性に優れたハロゲン化銀写真感光材料が得られることを見出し本発明に至った次第である。

すなわち、メイン粒子であるハロゲン化銀粒子 B に対し、それよりも銀現像率の高い、すなわち現像速度の速いハロゲン化銀を併用することにより、溶解
5 物理現像性を促進し、ホストであるハロゲン化銀粒子 B の高感度化を達成するものである。

更に、併用する最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子 A の特性として、ハロゲン化銀粒子 B より小粒径で、その差が $0.3 \mu\text{m}$ 以上、 $1.2 \mu\text{m}$ 以下であること、含有量がハロゲン化銀乳剤層に含まれる総銀量の $2.0 \sim 15.0\%$ であること、平均銀現像率 ($D A g_A$) が 25% 以上であること、
10 ハロゲン化銀粒子 A の最小の立方体換算平均粒径を $r (\mu\text{m})$ 、平均沃度含有率を $I_A (m o 1\%)$ としたとき、 $r \times I_A < 1.1$ の関係を満たすこと、平均沃度含有率として、ハロゲン化銀粒子 B の平均沃度含有率より $6 m o 1\%$ 以上低沃度であること、ハロゲン化銀粒子 B の平均アスペクト比より 3.0 以上高い
15 こと、色増感されていないこと、すなわち粒子表面に増感色素が吸着していないことが好ましく、これらの粒子特性とすることにより、銀現像率が高いハロゲン化銀粒子 A を得ることができ好ましい。

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層が、平均粒径の異なる 2 種以上のハロゲン化銀粒子を含有し、その
20 中で最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子 A の平均銀現像率 ($D A g_A$) と、最大の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子 B の平均銀現像率 ($D A g_B$) との差 ($\Delta D A g$) が、 15% 以上であることが特徴であ

る。

はじめに、本発明で定義する銀現像率の詳細について説明する。

本発明でいうハロゲン化銀粒子の銀現像率とは、対象のハロゲン化銀粒子を用いるハロゲン化銀写真感光材料の指定標準現像条件で処理したときの塗布銀
5 量 A_{g1} (g/m^2) に対する金属銀に還元された現像銀量 A_{g2} (g/m^2) の比率を意味し、下式で求められる。

$$\text{銀現像率} = A_{g2} / A_{g1} \times 100 (\%)$$

指定標準現像とは、カラーネガティブフィルム、カラーリバーサルフィルム、モノクロフィルム、X-レイフィルム、印刷用感光材料等について、それぞれ
10 製造メーカーより指定あるいは推奨されている現像処理条件（例えば、処理液組成、現像時間、現像温度等）をいう。

以下に、ハロゲン化銀粒子をカラーネガティブフィルムの緑感光性層で用いた際の測定方法を例示する。

対象となるハロゲン化銀乳剤を、下記の条件で厚さ $125 \mu m$ の下引層を設
15 けたトリアセチルセルロースフィルム上に、公知の塗布装置を用いて塗布、乾燥して、評価試料を作製する。

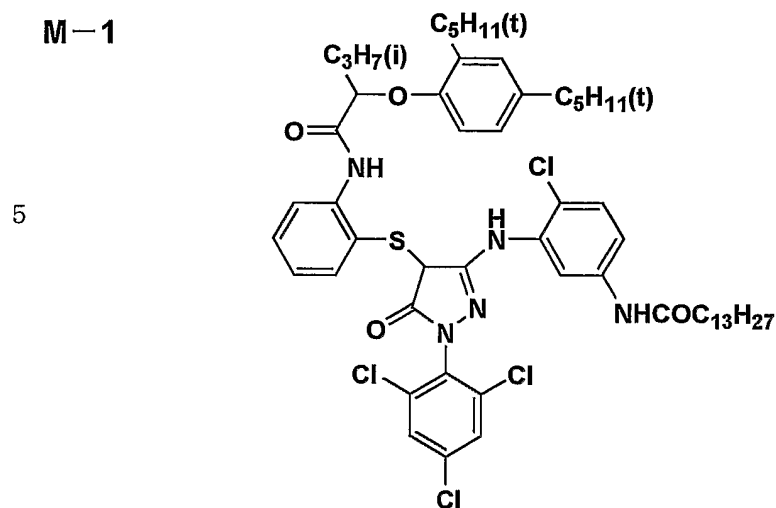
〔塗布液組成〕

ハロゲン化銀乳剤	4.0 g/m^2
マゼンタカプラー (M-1)	6.0 $\times 10^{-4} mol/m^2$
20 高沸点有機溶媒 (OIL-1)	0.42 g/m^2
ゼラチン	4.53 g/m^2

上記各組成物に、界面活性剤 (SU-3)、重量平均分子量：10,000 及び重量平均分子量：100,000 の2種のポリビニルピロリドン (AF-1、

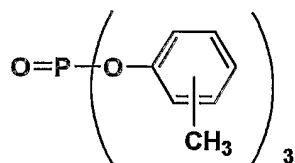
A F-2)、硬膜剤(H-2)を適量添加して、塗布液を調製する。

M-1

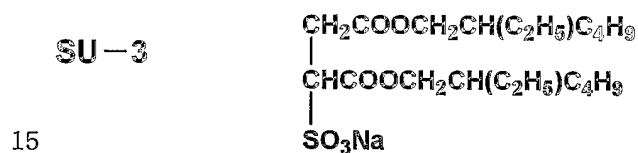


10

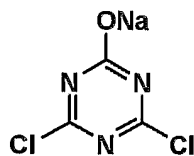
OIL-1



SU-3



H-2



20 上記評価試料に、1 万 $\text{cd} \cdot \text{m} \cdot \text{s}$ で白色光露光を施した後、下記の現像処理を行う。現像処理は、発色現像処理工程で生成した現像銀を残留させるため、漂白工程を除いて行う。なお、現像処理については、明室で行うことも可能ではあるが、外光によるプリントアウト銀の生成を防止し、測定精度を高めるた

めには、半暗室状態で行うことが好ましい。

〔現像処理〕

下記の各処理液組成は、特開平10-123652号公報の段落番号(0220)～同(0227)に記載の処理液を用いる。

5

	処理工程	処理液	処理時間	処理温度
	発色現像工程	発色現像液	*1	38℃
	停止工程	酢酸停止液(*2)	1分00秒	38℃
10	定着工程	定着液	4分20秒	38℃
	安定化工程	安定液	1分05秒	38℃
	水洗工程	水	1分05秒	38℃

*1：現像時間はハロゲン化銀乳剤が使用される感光性層に該当する現像時
15 間とする。

*2：写真工業出版社刊の最新写真処方便覧記載のコダックSB-1

上記現像処理した試料と、未現像処理試料について、銀量を蛍光X線銀量分
析装置(理学電機工業(株)製)により定量し、前記式に従って銀現像率を求
20 めることができる。

本発明においては、上記方法で求めたハロゲン化銀粒子Aの平均銀現像率(D_{AgA})と、ハロゲン化銀粒子Bの平均銀現像率(D_{AgB})との差(ΔD_{Ag})が、15%以上であることが特徴であるが、好ましくは15～30%である。

次いで、ホスト粒子であるハロゲン化銀粒子Bについて説明する。

本発明に係るハロゲン化銀粒子Bは、任意のハロゲン組成のハロゲン化銀、例えば、臭化銀、塩化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれであってもよい。

- 5 また、本発明に係るハロゲン化銀粒子Bの形状は、立方体、八面体、(100)面と(111)面の混合から成る14面体、(110)面を有する形状、球状、平板状等の何れであってもよいが、特に平板状粒子であることが好ましい。ハロゲン化銀粒子の粒径分布は、粒径及び晶癖が揃った単分散乳剤でもよいし、粒径或いは晶癖が揃っていない乳剤でもよいが、粒径及び晶癖の揃った単分散
10 性ハロゲン化銀乳剤が好ましい。

以下、本発明で好ましく用いられる平板粒子について説明する。

平板粒子とは、結晶学的には双晶に分類される。双晶とは、一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶であるが、双晶の形態の分類はクラインとモイザーによる報文フォトグラフィッシュ コレスポンデント (Photographische Korrespondenz) 第99巻、p10
15 0、同第100巻、p57に詳しく述べられている。

本発明における平板粒子は、主平面に平行な双晶面を2枚有する。双晶面は透過型電子顕微鏡により観察することができる。

本発明に係る平板粒子は、アスペクト比(粒径/粒子厚さ)は1~100で
20 あることが好ましい。

本発明における平板粒子の粒径は立方体相当直径で示されるが、0.1~5.0 μm が好ましく、更に好ましくは0.5~3.0 μm である。

本発明に係るハロゲン化銀粒子Bは、単分散粒子であることが好ましい。こ

ここで単分散のハロゲン化銀粒子としては、平均粒径 r を中心に $\pm 20\%$ の粒径範囲内に含まれるハロゲン化銀質量が、全ハロゲン化銀粒子質量の 60% 以上であるものが好ましく、より好ましくは 70% 以上、更に好ましくは 80% 以上である。

5 本発明の高度の単分散乳剤は、

(標準偏差/平均粒径) $\times 100$ = 粒径の変動係数 (%)

によって分布の広さを定義したとき、 20% 以下のものであり、更に好ましくは 16% 以下のものである。ここに平均粒径および標準偏差は、上記定義した粒径 r_i から求めるものとする。

10 本発明に係るハロゲン化銀粒子 B の平均沃化銀含有率は、特に制限はないが、ハロゲン化銀粒子 A に対し $7.0 \text{ mol}\%$ 以上高いことが好ましく、詳しくは $1 \text{ mol}\%$ 以上が好ましく、より好ましくは $1 \sim 20 \text{ mol}\%$ であり、更に好ましくは $2 \sim 10 \text{ mol}\%$ である。

本発明に係るハロゲン化銀粒子 B は沃臭化銀を主として含有する乳剤である
15 ことが好ましく、ハロゲン化銀粒子における沃化銀の分布状態は、各種の物理的測定法によって検知することができ、例えば日本写真学会・ 1981 年度年次大会講演要旨集に記載されているような、低温でのルミネッセンスの測定や EPMA 法、X 線回折法によって調べることができる。

本発明において、個々のハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率及び平均沃化銀含
20 有率は、EPMA 法 (Electron Probe Micro Analyzer 法) を用いることにより求めることが可能である。この方法は、乳剤粒子が互いに接触しないように良く分散したサンプルを作製し、電子ビームを照射する電子線励起による X 線分析より極微小な部分の元素分析が行える。こ

の方法により、各粒子から放射される銀及び沃度の特性X線強度を求めることにより、個々の粒子のハロゲン組成が決定できる。少なくとも50個の粒子についてEPMA法により沃化銀含有率を求めれば、それらの平均から平均沃化銀含有率が求められる。

- 5 本発明に係るハロゲン化銀粒子Bは、粒子間の沃化銀含有率分布がより均一になっていることが好ましい。EPMA法により粒子間の沃化銀含有率の分布を測定した時に、相対標準偏差が30%以下、更に20%以下であることが好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子Bにおいて
10 は、コア／シェル型粒子も好ましく用いることができる。該コア／シェル型粒子とは、コアと該コアを被覆するシェルとから構成される粒子であり、シェルは1層あるいはそれ以上の層によって形成される。コアとシェルの沃化銀含有率はそれぞれ異なることが好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀粒子Bにおいては、転位線を有していることが好
15 ましい。ハロゲン化銀粒子が有する転位線は、例えばJ. F. Hamilton、Photo. Sci. Eng., 11 (1967), 57や、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35 (1972), 213に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察できる。

20 ハロゲン化銀粒子への転位線の導入法としては、例えば、沃化カリウムのような沃素イオンを含む水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェットで添加する方法、もしくは沃化銀を含む微粒子乳剤を添加する方法、沃素イオンを含む溶液のみを添加する方法、特開平6-11781号に記載されているような沃素イ

オン放出剤を用いる方法等の、公知の方法を使用して所望の位置で転位線の起源となる転位を形成することができる。これらの方法の中では、沃化銀を含む微粒子乳剤を添加する方法や沃素イオン放出剤を用いる方法が特に好ましい。

沃素イオン放出剤を用いる場合は、p-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-ヨードエタノール、2-ヨードアセトアミドなどを好ましく用いる事ができる。

本発明に係るハロゲン化銀粒子Bは、潜像が主として表面に形成される粒子あるいは主として粒子内部に形成される粒子のいずれであっても良い。

本発明に係るハロゲン化銀粒子Bは、分散媒の存在下に即ち、分散媒を含む溶液中で製造される。ここで、分散媒を含む水溶液とは、ゼラチンその他の親水性コロイドを構成し得る物質（バインダーとなり得る物質など）により保護コロイドが水溶液中に形成されているものをいい、好ましくはコロイド状の保護ゼラチンを含有する水溶液である。

本発明を実施する際、上記保護コロイドとしてゼラチンを用いる場合は、ゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・グアيس著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン（アカデミック・プレス、1964年発行）に記載がある。

保護コロイドとして用いることができるゼラチン以外の親水性コロイドとしては、例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビ

ニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質がある。

- 5 本発明に係るハロゲン化銀粒子Bは、粒子を形成する過程および／または成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、鉄塩、ロジウム塩、イリジウム塩、インジウム塩（錯塩を含む）から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部及び／又は粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができる。
- 10 本発明に係るハロゲン化銀粒子Bの形成手段としては、当該分野でよく知られている種々の方法を用いることができる。すなわち、シングル・ジェット法、コントロールド・ダブルジェット法、コントロールド・トリプルジェット法等を任意に組み合わせて使用することができるが、高度な単分散粒子を得るためには、ハロゲン化銀粒子の生成される液相中の pAg をハロゲン化銀粒子の成長速度に合わせてコントロールすることが重要である。 pAg 値としては7.0～12の領域を使用し、好ましくは7.5～11の領域を使用することができる。

添加速度の決定にあたっては、特開昭54-48521号、特開昭58-49938号に記載の技術を参考にできる。

- 20 本発明に係るハロゲン化銀粒子Bの調製工程は、核形成工程、熟成工程（核の熟成工程）とそれに続く成長工程に大別される。また、予め造り置いた核乳剤（或いは種乳剤）を別途成長させることも可能である。該成長工程は、第1成長工程、第2成長工程、というようにいくつかの段階を含む場合もある。本

発明の平板粒子の成長過程とは、核（或いは種）形成後から粒子成長終了までの全ての成長工程を意味し、成長開始時とは成長工程の開始時点を言う。

本発明の平板粒子は、粒子外周領域に少なくとも1種以上の多価金属化合物を含有させることができる。

- 5 本発明における平板粒子は、ハロゲン化銀粒子の成長終了後に、不要な可溶性塩類を除去したものであってもよいし、あるいは含有させたままのものでも良い。また、特開昭60-138538号記載の方法のように、ハロゲン化銀成長の任意の点で脱塩を行なう事も可能である。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクローチャー（Research Disclosure）
10 17643号II項に記載の方法に基づいて行なうことができる。また、本発明において、粒子成長過程において限外濾過法による濃縮法を用いることも好ましい。

- 本発明に係るハロゲン化銀粒子Bは、常法により化学増感することができる。すなわち、硫黄増感、セレン増感、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増
15 感法などを単独でまたは組み合わせて用いることができる。

- 本発明に係るハロゲン化銀粒子Bは、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。増感色素は、単独で用いてもよいが2種類以上を組み合わせ用いても良い。増感色素と共にそれ自身分光増感作用をもたない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化
20 合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させても良い。

次いで、本発明に係るハロゲン化銀粒子Aについて説明する。

本発明に係るハロゲン化銀粒子Aは、前述のハロゲン化銀粒子Bに対し、銀

現像率が15%以上高いことが特徴であり、また、ハロゲン化銀粒子Aの平均銀現像率($D A g_A$)としては25%以上であることが好ましく、より好ましくは25~75%、更に好ましくは25~50%である。

加えて、本発明に係るハロゲン化銀粒子Aは、立方体換算平均粒径がハロゲン化銀粒子Bに対し、 $0.3 \sim 1.2 \mu m$ の範囲の微粒子ハロゲン化銀粒子であることが好ましく、またハロゲン化銀粒子Aが存在するハロゲン化銀乳剤層において、総銀量の2.0~15.0%の範囲で使用するが好ましい。

また、ハロゲン化銀粒子Aの最小の立方体換算平均粒径を $r (\mu m)$ 、平均沃度含有率を $I_A (mol\%)$ としたとき、 $r \times I_A < 1.1$ の関係を満たすことが好ましく、より好ましくは $0.1 < r \times I_A < 1.1$ である。

また、ハロゲン化銀粒子Aの平均沃度含有率 $I_A (mol\%)$ は、ハロゲン化銀粒子Bの平均沃度含有率 $I_B (mol\%)$ より6mol%以上低いことが好ましく、より好ましくは6~10mol%以上低いことである。

また、ハロゲン化銀粒子Aの平均アスペクト比 $A R_A$ は、ハロゲン化銀粒子Bの平均アスペクト比 $A R_B$ より3.0以上高いことが好ましく、より好ましくは3.0~10.0である。

また、ハロゲン化銀粒子Aは、色増感されていないことが好ましい。

本発明に係るハロゲン化銀粒子Aの立方体換算平均粒径は、 $1.0 \mu m$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 1.0 \mu m$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu m$ である。

また、 $0.1 \mu m$ 以上の粗大粒子比率は個数にして5%以下が好ましく、より好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.1%以下である。

ここで言うところの立方体換算粒径とは、J. F. Hamilton、Ph

otto, Sci. Eng., 11 (1967), 57やT. Shiozawa, J. Sci. Phot. Sci. Japan, 35 (1972), 213に記載の方法、即ち低温での透過型電子顕微鏡を用いて観察、撮影を行い、米国特許第4, 434, 226号に記載の方法で粒子の投影像を、同体積の立方体に換算したときの直径を測定し、全測定粒子についての平均値をとったものである。

本発明に係るハロゲン化銀粒子Aのサイズ分布は、変動係数（直径の標準偏差を平均直径で割ったもの）が30%以下であることが好ましく、より好ましくは20%以下、更に好ましくは15%以下である。

ハロゲン化銀粒子Aのハロゲン組成としては、沃臭化銀または塩沃臭化銀であることが好ましく、平均沃化銀含有率は10モル%以下であることが好ましく、0モル%以上、5モル%以下であることがより好ましい。粒子内のハロゲン組成は、X線回折法、EPMAによる組成分析法等により調べることができる。

また、本発明に係るハロゲン化銀粒子の製造方法は、前述のハロゲン化銀粒子Bの製造方法と同様の方法で調製することができるが、ハロゲン化銀粒子Aにおいては、核生成及び／または結晶成長終了後の限外濾過において、まず乳剤を濃縮し、その後水洗水を添加し、水洗終了後にさらに目的の容量になるまで乳剤を濃縮し、その後平均分子量8万以上のゼラチンを添加して、乳剤をセツトさせることが好ましい。

ゼラチンの分子量分布および平均分子量は一般的な方法、例えば、ゲル濾過クロマトグラフィー等によって測定する事が出来る。

ゼラチン分子量のコントロールは、酸、アルカリによる加水分解、酵素分解、コアセルベーション法、超音波照射による架橋の切断など一般に知られている

方法で行うことができる。酵素分解は、ゼラチン分子鎖の特定結合位置を切断するため、比較的分子量分布の狭い低分子量ゼラチンを得ることができ、また酵素分解時間で平均分子量を調整できる（時間を長くすれば、低分子量化する）ため好ましい。酵素分解については、R. J. Cox; *Photographic S i c G e l a t i n I I*, Academic Press, London、1976年、233～251頁、335～346頁を、コアセルベーション法については、Pouradir; *J. Chem. Phys.* 47巻、391頁、49巻、85頁などに記載されている方法を参考にできる。

その他写真用ゼラチンの一般的な製法は、例えば日本写真学会編『写真工学
10 の基礎・銀塩写真編』（コロナ社）122～124頁、アーサー・グアيس著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン（アカデミック・プレス、1964年刊）等に詳しく記載されている。

本発明を実施する際、ゼラチンは石灰処理したものでも酸処理したものでもよく、また、フタル化ゼラチン、アセチル化ゼラチンに代表される修飾ゼラチ
15 ンであってもよい。

また、本発明に係るゼラチンは、イオン交換樹脂などにより脱イオン処理されていてもよい。また、本発明に係るゼラチンは、過酸化水素その他の酸化剤により酸化処理されていてもよい。特に粒子保存性、塗膜物性を良好に保つためには、平均分子量8万以上のゼラチンについては、酸化処理されている事が
20 好ましい。過酸化水素の添加により酸化処理する場合、過酸化水素の添加量は25 g / k g . o s 以上が好ましく、より好ましくは50 g / k g . o s 以上である。

本発明の乳剤に含有する微粒子ハロゲン化銀の構造または形態に特に制限は

ないが、平板状粒子であることが好ましい。粒子はコア層とシェル層でハロゲン組成の異なるコア／シェル粒子であってもかまわない。

一般に核生成の際、粒子の凝集を避けるためには保護コロイド性を高めなくてはならない。しかし、保護コロイド性を高めるべくゼラチン量を増加すると、
5 核生成中の反応母液が高粘度化し、かえって粒子は凝集してしまう。

本発明において核生成の際、保護コロイド性を高めつつ反応母液を低粘度に保つために、分子量3万以下のゼラチンを含有した水溶液中で核生成することが好ましい。ゼラチンの含有量は反応母液に対して1.6質量%以上が好ましい。ゼラチンの種類としては、通常アルカリ処理ゼラチンが用いられるが、
10 の他酸処理ゼラチン、イオン交換処理ゼラチン、修飾ゼラチン（フタル化ゼラチン等）、魚から作製したゼラチンも用いる事が出来る。

本発明においてより小粒径の微粒子を得るために、核形成時の温度は25℃以下が好ましい。

一般に、物理熟成を終了したハロゲン化銀乳剤は、フロキュレーション法による脱塩が行われる。しかし、微粒子の場合、粒径が小さくなる程に凝集しやすくなり、現像処理時の現像ムラが発生しやすくなる。本発明においては、限外濾過法で脱塩を行い、微粒子の凝集を防ぐことが好ましい。
15

本発明の限外濾過について説明する。『限外濾過』の用語はM. Cheyan著『Ultrafiltration Handbook』（テクノミック出版社、1986年刊）中に与えられた定義に従って用いた。この濾過法では一般に膜が用いられ、この膜は不要の物質を通過させる。例えば、コロイド銀分散物の精製では、コロイド銀の如き必要な物質は通過させることなく、不要な塩類などを通過させる膜を用いる精製法である。
20

限外濾過法で濃縮、脱塩を行う際、温度は60℃以下が好ましく、より好ましくは20℃以上50℃以下である。

また、限外濾過法で濃縮、脱塩を行った際、濃縮／脱塩開始から終了までにかかる時間は合計210分以下が好ましく、より好ましくは190分以下である。その際、余分な塩類を含む濾過液が取り出されるが、その排液速度は銀1molに対し毎分15ml以上が好ましく、より好ましくは毎分17ml以上、さらに好ましくは毎分20ml以上である。

ハロゲン化銀粒子Aの製法としては、例えば、同時混合法、ダブルジェット法、同時混合法のひとつの形式であるハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保ついわゆるコントロールダブルジェット法、異なる組成の可溶性ハロゲン化銀をそれぞれ独立に添加するトリプルジェット法も用いる事ができる。順混合法を用いることもでき、また粒子を銀イオン過剰の下において形成する方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。必要に応じてハロゲン化銀溶剤を用いることができる。しばしば用いられるハロゲン化銀溶剤としては、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素類を挙げることができる。チオエーテルに関しては、米国特許第3,271,157号、同3,790,387号、同3,574,628号等を参考にすることができる。また、混合法としては特に限定はなく、アンモニアを使わない中性法、アンモニア法、酸性法などを用いることができる。

20 本発明に係るハロゲン化銀粒子Aは、沃素イオンを含有するが、この場合粒子成長において、沃素イオンの添加方法に特に限定はなく、反応母液中に沃化物イオンを含有させてもよく、添加溶液中に沃化物イオンを含有させて添加してもよい。

本発明に係るハロゲン化銀粒子Aは、粒子を形成する過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩（錯塩を含む）、ロジウム塩（錯塩を含む）及び鉄塩（錯塩を含む）から選ばれる少なくとも1種の金属イオンを添加し、粒子内部に及び／または粒子表面層にこれらの金属元素を含有させることができる。

ハロゲン化銀粒子を成長させる場合（種粒子の製造も含む）に、反応釜内のpH、pAg、温度などをコントロールし、例えば、特開昭54-48521号に記載されているようなハロゲン化銀粒子の成長速度に見合った銀イオン、ハライドイオンを、逐次同時に注入混入するなどの調整法が用いられる。

- 10 本発明においては、微粒子の粒径ならびに粒径分布を安定化させる為に、結晶成長時のpAgの下限が7.8以上8.5以下であるよう制御するのが好ましい。成長終了後水洗前のpAgは8.6以上9.3以下に調整するのが好ましく、更に好ましくは8.8以上9.1以下である。

所定の粒子条件を備え終わった仕上がり乳剤については、ハロゲン化銀粒子形成後ゼラチンを母液とする凝集ゼラチン剤などの高分子凝集剤を用いて凝析水洗、あるいは限外濾過による水洗が行われる。

次いで、本発明のハロゲン化銀写真感光材料の感光性層のその他の構成要素について、以下説明する。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤の調製については、Research Disclosure（以降、RDと略す）No. 308119に記載されている各項目に記載されているものを用いることができる。

以下に記載箇所を示す。

〔項目〕

〔RD308119の頁〕

	沃度組成	9 9 3	I - A 項
	製造方法	9 9 3	I - A 項 及び 9 9 4 E 項
	晶癖 正常晶	9 9 3	I - A 項
	晶癖 双晶	9 9 3	I - A 項
5	エピタキシャル	9 9 3	I - A 項
	ハロゲン組成一様	9 9 3	I - B 項
	ハロゲン組成一様でない	9 9 3	I - B 項
	ハロゲンコンバージョン	9 9 4	I - C 項
	ハロゲン置換	9 9 4	I - C 項
10	金属含有	9 9 4	I - D 項
	単分散	9 9 5	I - F 項
	溶媒添加	9 9 5	I - F 項
	潜像形成位置 表面	9 9 5	I - G 項
	潜像形成位置 内部	9 9 5	I - G 項
15	適用ハロゲン化銀写真感光材料ネガ	9 9 5	I - H 項
	ポジ (内部カブリ粒子含)	9 9 5	I - H 項
	乳剤を混合している	9 9 5	I - J 項
	脱塩	9 9 5	II - A 項

本発明においては、ハロゲン化銀乳剤に関して、物理熟成、化学熟成及び分
 20 光増感を行ったものを使用する。この様な工程で使用される添加剤は、R D N
 o. 1 7 6 4 3、N o. 1 8 7 1 6 及び N o. 3 0 8 1 1 9 に記載されている。
 以下に記載箇所を示す。

〔項目〕 〔R D 3 0 8 1 1 9 の頁〕 〔R D 1 7 6 4 3〕〔R D 1 8 7 1 6〕

	化学増感剤	9 9 6	III-A 項	2 3	6 4 8
	分光増感剤	9 9 6	IV-A-A、 B、C、D、 H、I、J 項	2 3 ~ 2 4	6 4 8 ~ 6 4 9
5	強色増感剤	9 9 6	IV-A-E、J 項	2 3 ~ 2 4	6 4 8 ~ 6 4 9
	カブリ防止剤	9 9 8	VI	2 4 ~ 2 5	6 4 9
	安定剤	9 9 8	VI	2 4 ~ 2 5	6 4 9
本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料に使用できる公知の写真用添加剤					
10	も、上記 R D に記載されている。以下に関連のある記載箇所を示す。				
	〔項目〕 〔R D 3 0 8 1 1 9 の頁〕〔R D 1 7 6 4 3 〕〔R D 1 8 7 1 6 〕				
	色濁り防止剤	1 0 0 2	VII-I 項	2 5	6 5 0
	色素画像安定剤	1 0 0 1	VII-J 項	2 5	
	増白剤	9 9 8	V	2 4	
15	紫外線吸収剤	1 0 0 3	VIII-I 項、 XIII-C 項	2 5 ~ 2 6	
	光吸収剤	1 0 0 3	VIII	2 5 ~ 2 6	
	光散乱剤	1 0 0 3	VIII		
	フィルター染料	1 0 0 3	VIII	2 5 ~ 2 6	
20	バインダー	1 0 0 3	IX	2 6	6 5 1
	スタチック防止剤	1 0 0 6	XIII	2 7	6 5 0
	硬膜剤	1 0 0 4	X	2 6	6 5 1
	可塑剤	1 0 0 6	XII	2 7	6 5 0

潤滑剤	1 0 0 6 XII	2 7	6 5 0
活性剤・塗布助剤	1 0 0 5 XI	2 6 ～ 2 7	6 5 0
マット剤	1 0 0 7 XVI		
現像剤（ハロゲン化銀カラー写真感光材料に含有）			

5 1 0 0 1 XXB項

本発明に係る感光性層には、種々のカップラーを使用することが出来、その具体例は、上記RDに記載されている。以下に関連のある記載箇所を示す。

〔項目〕		〔RD 3 0 8 1 1 9の頁〕	〔RD 1 7 6 4 3〕
	イエローカップラー	1 0 0 1 VII-D項	VIIC～G項
10	マゼンタカップラー	1 0 0 1 VII-D項	VIIC～G項
	シアンカップラー	1 0 0 1 VII-D項	VIIC～G項
	カラードカップラー	1 0 0 2 VII-G項	VIIG項
	D I Rカップラー	1 0 0 1 VII-F項	VIIF項
	B A Rカップラー	1 0 0 2 VII-F項	
15	その他の有用残基放出	1 0 0 1 VII-F項	
	カップラー		
	アルカリ可溶カップラー	1 0 0 1 VII-E項	

上記各添加剤は、RD 3 0 8 1 1 9 XIVに記載されている分散法などにより、添加することが出来る。

- 20 本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料には、前述RD 3 0 8 1 1 9 VII-K項に記載されているフィルター層や中間層等の補助層を設けることも出来る。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料は、前述RD 3 0 8 1 1 9 VII-K項に記載されている順層、逆層、ユニット構成等の様々な層構成をとることが出

来る。

本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料を現像処理するには、例えば、T. H. ジェームズ著、セオリイ オブ ザ ホトグラフィック プロセス第4版 (The Theory of The Photographic Process Forth Edition) 第291～334頁及びジャーナル オブ ザ アメリカン ケミカル ソサエティ (Journal of the American Chemical Society) 第73巻、No. 3、100頁(1951)に記載されている公知の現像剤を使用することができる。また、前述のRD17643の28～29頁、RD18716の6
10 15頁及びRD308119XIXに記載された通常の方法によって、現像処理することができる。

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

15 《ハロゲン化銀乳剤の調製》

特開平11-119359号公報の実施例1に記載の乳剤EM-1の調製方法に準じて、下記の特性からなるハロゲン化銀乳剤A-1、A-2、B-1、B-2、B-3を調製した。また、ハロゲン化銀乳剤A-3は、特開平11-
212201号公報の実施例1に記載の乳剤EM-1の調製(核形成工程及び
20 熟成工程)に従って調製した。また、ハロゲン化銀乳剤A-4は、特開2000-199932号公報の実施例1に記載の乳剤Em-1の調製方法に準じて調製した。なお、下表に記載の銀現像率は、前述の方法に従って、発色現像工程の現像時間2分50秒で行って測定した。

	ハロゲン化銀 乳剤	平均粒径 r (μm)	アスペクト 比	平均沃度 I ($\text{mol}\%$)	$r \times I$	銀現像率 (%)
5	A-1	0.45	5.6	3.7	1.67	20
	A-2	0.27	1.2	2.0	0.54	31
	A-3	0.23	5.1	2.0	0.46	34
	A-4	0.05	1.0	2.0	0.10	38
	B-1	1.00	7.0	3.6	3.60	9
10	B-2	0.70	6.5	3.6	2.52	15
	B-3	0.70	6.5	9.6	6.72	11

《ハロゲン化銀写真感光材料の作製》

〔試料101の作製〕

- 15 上記調製したハロゲン化銀乳剤B-1を用いて、下記の構成からなる塗布液を、下引き層を施した厚さ $125\mu\text{m}$ のトリアセチルセルロースフィルム支持体上に形成してハロゲン化銀写真感光材料である試料101を作製した。

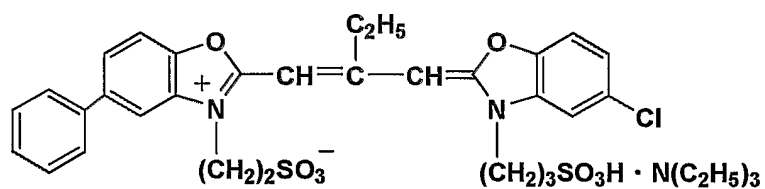
下記の各素材の添加量は 1m^2 当たりのグラム数で表す。但し、ハロゲン化銀とコロイド銀は銀の量に換算し、増感色素(SDで示す)は銀1モル当たりの
20 モル数で示した。なお、ハロゲン化銀乳剤A-1は、下表に記載の増感色素及びチオ硫酸ナトリウム五水塩 5.0×10^{-6} モル、トリフェニルフォスフィンセレニド 6.0×10^{-6} モル、塩化金酸 3.2×10^{-5} モルとチオシアン酸カリウム 3.5×10^{-4} モルの混合液を用いて化学増感を施した。

(塗布液組成)

	ハロゲン化銀乳剤 B-1	0.50
	SD-4	1.00×10^{-4}
	SD-5	3.50×10^{-5}
5	SD-6	6.00×10^{-6}
	M-1	0.058
	CM-1	0.029
	AS-2	0.001
	X-2	0.015
10	AS-3	0.007
	OIL-1	0.141

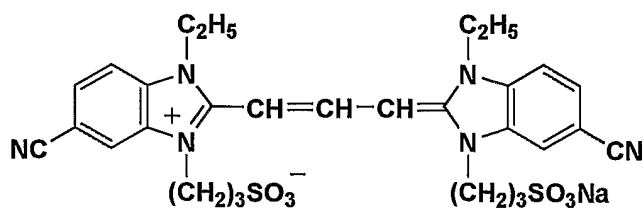
また、上記の組成物の他に、塗布助剤 SU-2、SU-3、分散助剤 SU-4、粘度調整剤 V-1、安定剤 ST-1、重量平均分子量：10,000 及び重量平均分子量：100,000 の 2 種のポリビニルピロリドン (AF-1、
 15 AF-2)、塩化カルシウム、抑制剤 AF-3、AF-4、AF-5、AF-6、AF-7、硬膜剤 H-1、H-2 及び防腐剤 Ase-1 を適宜添加した。

SD-4

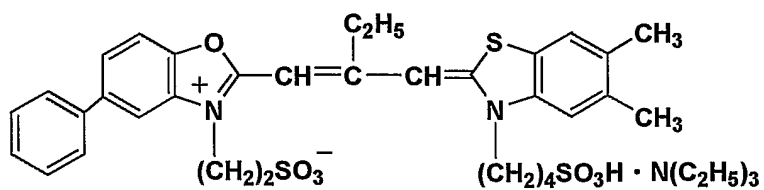


20

SD-5

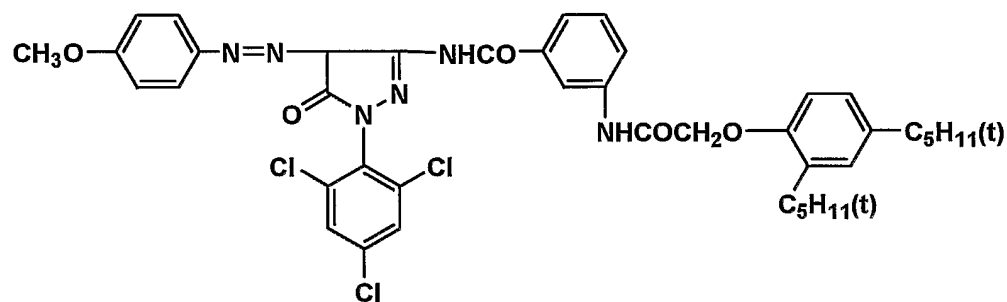


SD-6



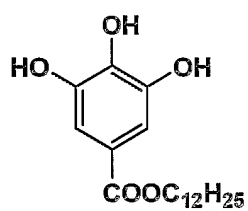
CM-1

5



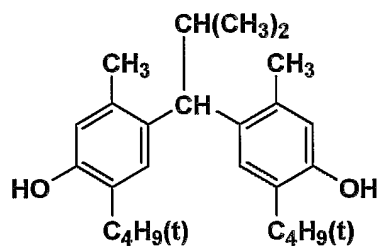
10

AS-2



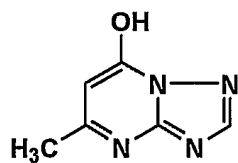
15

AS-3

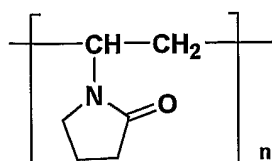


20

ST-1



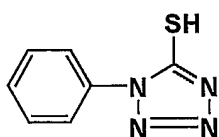
AF-1,2

AF-1 $M_w \approx 10,000$ AF-2 $M_w \approx 100,000$

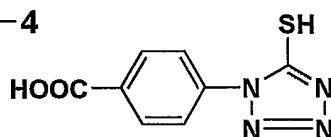
n:重合度

AF-3

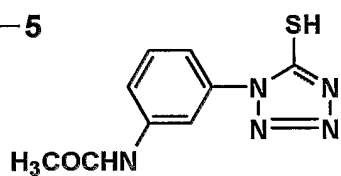
5



AF-4

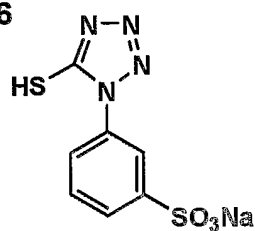


AF-5

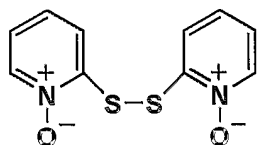


10

AF-6

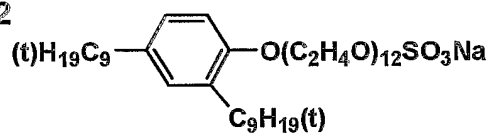


AF-7

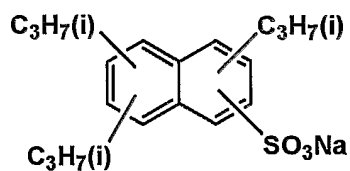


SU-2

15

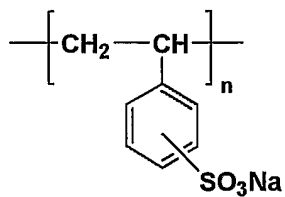


SU-4

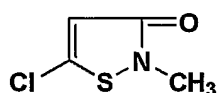


20

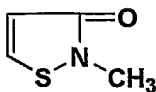
V-1



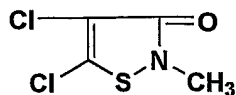
n:重合度

Ase-1(下記3成分の混合物)

(成分A)



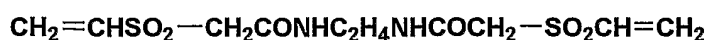
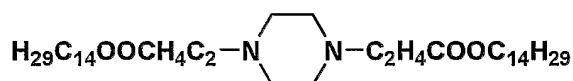
(成分B)



(成分C)

成分A:成分B:成分C=50:46:4(モル比)

5

H-1**X-2**

10 [試料102～111の作製]

上記試料101において、下表に従ってハロゲン化銀乳剤の種類及び組み合わせを変更した以外は同様にして、試料102～112を作製した。なお、ハロゲン化銀乳剤A-1～A-4については、ハロゲン化銀乳剤調製後、化学熟成及び色増感を施さないで、そのまま使用した。

15 《各試料の評価》

(露光及び現像)

以上のようにして作製した各試料を、JIS K 7614-1981に準じて、ウェッジを介して露光を行った後、特開平10-123652号公報の段落番号〔0220〕～同〔0227〕に記載の現像処理方法に従ってカラー
20 発色現像処理を行った。なお、発色現像工程の現像時間は、2分50秒で行った。

(特性評価)

上記方法でカラー発色現像処理を行った各試料について、透過型濃度計であ

る X-r i t e 社製濃度計によりマゼンタの透過 S t a t u s M 濃度の測定を行い、各写真用 D-L o g E 特性曲線を作成した。

〈感度の測定〉

上記作成した写真用 D-L o g E 特性曲線において、最小濃度から +0. 1 5 0 の濃度を得るのに要する露光量の逆数を感度と定義し、試料 1 0 1 の感度を 1 0 0 とする相対感度を求めた。

〈粒状性の評価〉

粒状性は、R M S 粒状度により評価した。R M S 粒状度は、緑色光を用い、試料の最小濃度 +0. 2 の部分を被測定部とし、開口走査面積 $1800\ \mu\text{m}^2$ (スリット巾 $10\ \mu\text{m}$ 、スリット長 $180\ \mu\text{m}$) のマイクロデンストメーターで走査し、濃度測定サンプリング 1 0 0 0 以上の濃度値の変動の標準偏差の 1 0 0 0 倍値を求め、試料 1 0 1 を 1 0 0 とした相対値で示した。数値が小さいほど粒状性が優れていることを示す。

以上により得られた結果を、下表に示す。

試料 番号	乳剤 A		乳剤 B		感度	粒状性	備考
	種類	添加量	種類	添加量			
5 1 0 1	—	—	B-1	1 0 0	1 0 0	1 0 0	比較例
1 0 2	—	—	B-1	1 0 5	1 0 5	1 0 5	比較例
1 0 3	A-1	5	B-1	1 0 0	1 0 1	9 8	比較例
1 0 4	A-2	5	B-1	1 0 0	1 2 0	9 1	本発明
1 0 5	A-3	5	B-1	1 0 0	1 3 0	8 8	本発明
10 1 0 6	—	—	B-2	1 0 0	1 0 5	1 0 8	比較例
1 0 7	—	—	B-2	1 0 5	1 0 7	1 1 2	比較例
1 0 8	—	—	B-3	1 0 5	9 2	9 5	比較例
1 0 9	A-1	5	B-2	1 0 0	1 0 7	1 0 6	比較例
1 1 0	A-3	5	B-2	1 0 0	1 3 0	8 2	本発明
15 1 1 1	A-4	5	B-2	1 0 0	1 4 0	7 7	本発明
1 1 2	A-4	5	B-3	1 0 0	1 3 8	7 4	本発明

なお、表中に記載の添加量は、試料 1 0 1 のハロゲン化銀乳剤 B-1 の添加量 (0.50 g/m²) を 1 0 0 とした相対値として記載した。

実施例 2

《ハロゲン化銀乳剤の調製》

特開平 5-173272 号公報の実施例 1 に記載の乳剤 EM-1 の調製方法

に準じて下記の特性からなる A-5、B-4 を、また特開平 11-65015 号公報の実施例 1 に記載のハロゲン化銀乳剤の調製方法に準じて下記の特性からなる A-6 を調製した。なお、下表に記載の銀現像率は、前述の方法に従って発色現像工程の現像時間 3 分 15 秒で行って測定した。

5

	ハロゲン化銀 乳剤	平均粒径 r (μm)	アスペクト 比	平均沃度 I ($\text{mol}\%$)	r $\times$ I	銀現像率 (%)
	A-5	0.60	3.1	8.0	4.80	31
10	A-6	0.44	6.3	4.0	0.54	43
	A-3	0.23	5.1	2.0	0.46	48
	B-4	1.20	2.6	8.5	3.60	18

《ハロゲン化銀写真感光材料の作製》

15 [試料 201 の作製]

上記調製したハロゲン化銀乳剤 B-4 を用いて、下記の構成からなる塗布液を、下引き層を施した厚さ 125 μm のトリアセチルセルロースフィルム支持体上に形成してハロゲン化銀写真感光材料である試料 201 を作製した。

下記の各素材の添加量は 1 m^2 当たりのグラム数で表す。但し、ハロゲン化銀
20 とコロイド銀は銀の量に換算し、増感色素 (SD で示す) は銀 1 モル当たりの
モル数で示した。なお、ハロゲン化銀乳剤 B-4 は、下表に記載の増感色素及
びチオ硫酸ナトリウム五水塩 5.0×10^{-6} モル、トリフェニルフォスフィン
セレニド 6.0×10^{-6} モル、塩化金酸 3.2×10^{-5} モルとチオシアン酸カ

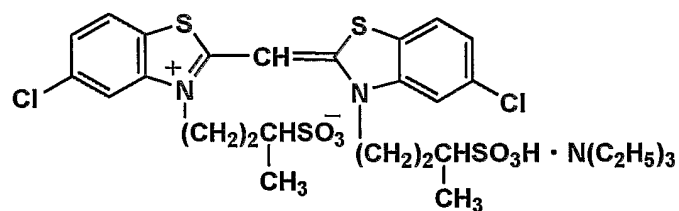
リウム 3.5×10^{-4} モルの混合液を用いて化学増感を施した。

(塗布液組成)

	ハロゲン化銀乳剤 B-4	0.28
	SD-7	2.78×10^{-5}
5	SD-8	1.83×10^{-5}
	Y-1	0.078
	AS-2	0.001
	D-4	0.038
	OIL-1	0.047
10	ゼラチン	0.61

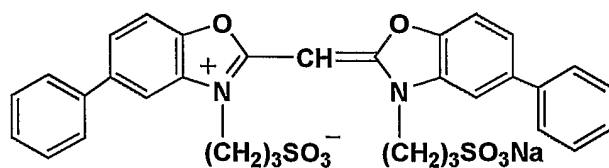
また、上記の組成物の他に、塗布助剤 SU-2、SU-3、分散助剤 SU-4、粘度調整剤 V-1、安定剤 ST-1、重量平均分子量：10,000 及び重量平均分子量：100,000 の 2 種のポリビニルピロリドン (AF-1、AF-2)、塩化カルシウム、抑制剤 AF-3、AF-4、AF-5、AF-6、
15 AF-7、硬膜剤 H-1、H-2 及び防腐剤 Ase-1 を適宜添加した。

SD-7

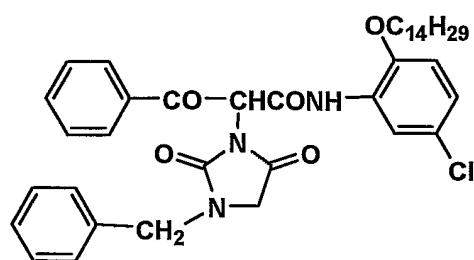


20

SD-8

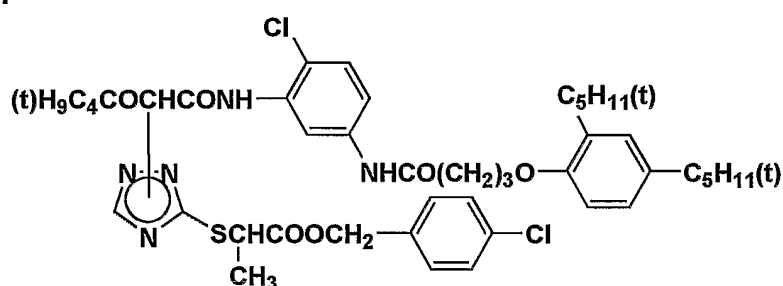


Y-1



5

D-4



10

〔試料 202～205 の作製〕

上記試料 201 において、下表に従ってハロゲン化銀乳剤の種類及び組み合わせを変更した以外は同様にして、試料 202～205 を作製した。

《各試料の評価》

15 (露光及び現像)

以上のようにして作製した各試料を、J I S K 7614-1981 に準じて、ウェッジを介して露光を行った後、特開平 10-123652 号公報の段落番号〔0220〕～同〔0227〕に記載の現像処理方法に従ってカラー発色現像処理を行った。なお、発色現像工程の現像時間は 3 分 15 秒で行った。

20 (特性評価)

上記方法でカラー発色現像処理を行った各試料について、透過型濃度計である X-r i t e 社製濃度計によりイエローの透過 S t a t u s M 濃度の測定を行い、各写真用 D-L o g E 特性曲線を作成した。

〈感度の測定〉

上記作成した写真用 D-L o g E 特性曲線において、最小濃度から + 0. 1
0 の濃度を得るのに要する露光量の逆数を感度と定義し、試料 2 0 1 の感度を
1 0 0 とする相対感度を求めた。

5 〈粒状性の評価〉

粒状性は、R M S 粒状度により評価した。R M S 粒状度は、青色光を用い、
試料の最小濃度 + 0. 2 の部分を被測定部とし、開口走査面積 1 8 0 0 μm^2 (ス
リット巾 1 0 μm 、スリット長 1 8 0 μm) のマイクロデンシトメーターで走
査し、濃度測定サンプリング 1 0 0 0 以上の濃度値の変動の標準偏差の 1 0 0
10 0 倍値を求め、試料 2 0 1 を 1 0 0 とした相対値で示した。数値が小さいほど
粒状性が優れていることを示す。

以上により得られた結果を、下表に示す。

試料 15 番号	乳剤 A		乳剤 B		感度	粒状性	備考
	種類	添加量	種類	添加量			
2 0 1	—	—	B-4	1 0 0	1 0 0	1 0 0	比較例
2 0 2	—	—	B-4	1 1 0	1 0 6	1 0 4	比較例
2 0 3	A-5	1 0	B-4	1 0 0	1 0 1	9 7	比較例
20 2 0 4	A-6	1 0	B-4	1 0 0	1 2 6	8 8	本発明
2 0 5	A-3	1 0	B-4	1 0 0	1 4 5	7 9	本発明

なお、表中に記載の添加量は、試料 2 0 1 のハロゲン化銀乳剤 B-4 の添加

量 (0.28 g/m^2) を 100 とした相対値として記載した。

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明の構成により、粒状性が良好で、かつ高感度のハロゲン化銀写真感光材料を提供することができた。

請求の範囲

1. 支持体上にハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、平均粒径の異なる2種以上の
5 ハロゲン化銀粒子を含有し、その中で最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Aの平均銀現像率(DAg_A)と、最大の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Bの平均銀現像率(DAg_B)との差(ΔDA_g)が、15%以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。
2. 前記最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Aと、最大の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Bとの立方体換算平均粒径差が、
10 $0.3\mu m$ 以上、 $1.2\mu m$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
3. 前記ハロゲン化銀乳剤層に含有される最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Aの含有量が、該ハロゲン化銀乳剤層に含まれる総銀量の2.
15 $0\sim 15.0\%$ であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
4. 前記最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Aの平均銀現像率(DAg_A)が、25%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
- 20 5. 前記ハロゲン化銀粒子Aの最小の立方体換算平均粒径を $r(\mu m)$ 、平均沃度含有率を $I_A(mol\%)$ としたとき、 $r \times I_A < 1.1$ の関係を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

6. 前記最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Aの平均沃度含有率を I_A (mol %)、最大の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Bの平均沃度含有率を I_B (mol %)としたとき、 $I_B - I_A \geq 6 \text{ mol \%}$ の関係を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
7. 前記最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Aの平均アスペクト比を AR_A 、最大の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Bの平均アスペクト比を AR_B としたとき、 $AR_A - AR_B \geq 3.0$ の関係を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。
8. 前記最小の立方体換算平均粒径を有するハロゲン化銀粒子Aが、色増感されていないことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第7項のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03C1/035

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G03C1/035

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 11-212199 A (Konica Corp.), 06 August, 1999 (06.08.99), Claims; Par. Nos. [0002], [0029] to [0041], [0065] to [0072], [0099]; table 1 (Family: none)	1-3, 5 4, 6-8
Y A	JP 2001-5128 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 12 February, 2001 (12.02.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0007] to [0010], [0031] to [0035], table 1; Par. No. [0047], table 2 (Family: none)	1-3, 5 4, 6-8
Y A	JP 11-174608 A (Konica Corp.), 02 July, 1999 (02.07.99), Claims; Par. Nos. [0001], [0030] to [0037], [0120], table 1 (Family: none)	1-3, 5 4, 6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 May, 2003 (27.05.03)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2003 (10.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02353

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 5932403 A1 (Eastman Kodak Co.), 03 August, 1999 (03.08.99), Claims; FIELD OF THE INVENTION, SUMMARY OF THE INVENTION; Column 5, lines 22 to 55, Column 11, table 1 & GB 2335995 A & JP 11-316431 A	1-3, 5 4, 6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03C 1/035

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03C 1/035

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 11-212199 A (コニカ株式会社) 1999.08.06, 特許請求の範囲, [0002], [0029] ~[0041], [0065]~[0072], [0099]【表1】 (ファミリー無し)	1-3, 5 4, 6-8
Y A	JP 2001-5128 A (三菱製紙株式会社) 2001.02.12, 特許請求の範囲, [0001], [0007] ~[0010], [0031]~[0035]【表1】, [0047]【表 2】 (ファミリー無し)	1-3, 5 4, 6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.05.03

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
磯貝 香苗

2H

9607

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 11-174608 A (コニカ株式会社) 1999.07.02, 特許請求の範囲, [0001], [0030] ~[0037], [0120] 【表1】 (ファミリー無し)	1-3, 5 4, 6-8
Y A	US 5932403 A1 (Eastman Kodak Company) 1999.08.03, Claims, FIELD OF THE INVENTION, SUMMARY OF THE INVENTION, Column5 Line22-55, Column11 Table1 & GB 2335995 A & JP 11-316431 A	1-3, 5 4, 6-8