



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 208 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 03 C 1/485

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

|      |                                                                                                                                                                  |      |          |      |          |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | DD G 03 C / 338 273 6                                                                                                                                            | (22) | 01.03.90 | (44) | 22.08.91 |
| (71) | Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE                                                                                      |      |          |      |          |
| (72) | Haefke, Henry, Dipl.-Chem., DE; Eneva, Janka, Dr. Dipl.-Chem., BG; Kitova, Snejana, Dr. Dipl.-Chem., BG; Panov, Asparuch, Dipl.-Chem., BG                        |      |          |      |          |
| (73) | Institut für Festkörperphysik und Elektronenmikroskop, O - 4050 Halle, DE; Bulgarische Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für Photoprozesse, Sofia, BG |      |          |      |          |
| (74) | Institut für Festkörperphysik und Elektronenmikroskopie, Weinberg 2, O - 4050 Halle, DE                                                                          |      |          |      |          |
| (54) | Photographisches Material für direktpositive Bilder und ein Verfahren zur Herstellung des photographischen Materials                                             |      |          |      |          |

(55) photographisches Material; direktpositive Bilder; Verfahren; Haftschiicht; Lichthofschuttschiicht; Silbersulfidschiicht; Deckschiicht; Simultanverdampfung; vorbekeimtes Substrat; bildweise und gleichförmige Belichtung; photographische Verarbeitung

(57) Die Erfindung betrifft ein photographisches Material für direktpositive Bilder auf der Basis von Silbersalzen und ein Verfahren zur Herstellung des photographischen Materials. Das photographische Material besteht aus einem Substrat mit einer Haft- und Lichthofschuttschiicht, einer 3 bis 65 nm dicken optisch homogenen Silbersulfidschiicht sowie gegebenenfalls einer Deckschiicht. Nach dem Verfahren wird auf einem mit einer Haft- und Lichthofschuttschiicht versehenen, vorbekeimten und einer Schwefelatmosphäre ausgesetzten Substrat durch Simultanverdampfung der Elemente eine Silbersulfidschiicht abgeschieden. Eine bildweise und gleichförmige Belichtung sowie eine photographische Verarbeitung werden durchgeführt. Das photographische Material ermöglicht es, kontrastreiche direktpositive Bilder herzustellen und gewährleistet eine gute Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität.

## Patentansprüche:

1. Photographisches Material für direktpositive Bilder auf der Basis von Silbersalzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß das photographische Material aus einem Substrat mit einer Haft- und Lichthofschuttschicht, einer 3 bis 65 nm dicken, optisch homogenen Silbersulfidschicht sowie gegebenenfalls einer Deckschicht besteht.
2. Verfahren zur Herstellung des photographischen Materials, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein mit einer Haft- und Lichthofschuttschicht versehenes Substrat vorbekeimt und einer Schwefelatmosphäre ausgesetzt wird und durch Simultanverdampfung der Elemente eine Silbersulfidschicht abgeschieden wird sowie gegebenenfalls eine Deckschicht aufgebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Vorbekeimung durch Aufdampfung von Silber im Vakuum (etwa  $10^{-4}$  Pa) bei Substrattemperaturen zwischen 50 und 60°C, mit einer Rate zwischen 0,01 und 2 nm/s und Schichtdicken zwischen 0,5 und 4 nm durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Silberschicht vor der Silbersulfidabscheidung bei Raumtemperatur einer Schwefelatmosphäre ausgesetzt wird.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein photographisches Material, das für direktpositive Bilder geeignet ist sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Verfahren zur Herstellung von direktpositiven Bildern unter Verwendung von lichtempfindlichen Materialien, wie z. B. Silberhalogenide, Metalloxide, Photoleiter und Azoverbindungen sind bekannt (DE-AS 1547762, BG-AS 20711, BG-AS 31604). Diese Methoden arbeiten mit Hilfe von innerer Diffusion, Diffusionsübertragung oder negativer Silberausbleichung und Fixieren mit anschließender Wiederbelichtung und schleierbildender Reduktion des Hintergrundsilbers. Die Nachteile der bekannten photographischen Materialien bestehen in den großen Schichtdicken und besonders bei den Emulsionsmaterialien in der optischen Inhomogenität, die eine starke Lichtstreuung bewirken. Die Lichtstreuung sowie die Ausnutzung des latenten Oberflächenbildes und die chemische Oberflächenentwicklung bewirken eine Verringerung des Auflösungsvermögens. Besonders nachhaltig ist die geringe Lagerstabilität der direktpositiven lichtempfindlichen Materialien. Von Nachteil sind außerdem die aufwendigen Herstellungsmethoden.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein photographisches Material, das bei geringer Dicke und optischer Homogenität eine gute Lagerstabilität aufweist und nach einem vereinfachten Verfahren herzustellen ist.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein photographisches Material zu entwickeln, mit dem durch eine einfache Verarbeitung ein hohes Auflösungsvermögen und eine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung anzugeben. Diese Aufgabe wird durch ein photographisches Material für direktpositive Bilder auf der Basis von Silbersalzen gelöst, wobei erfindungsgemäß das photographische Material aus einem Substrat mit einer Haft- und Lichthofschuttschicht, einer 3 bis 65 nm dicken, optisch homogenen Silbersulfidschicht sowie gegebenenfalls einer Deckschicht besteht.

Das Verfahren zur Herstellung des photographischen Materials für direktpositive Bilder wird erfindungsgemäß so durchgeführt, daß ein mit einer Haft- und Lichthofschuttschicht versehenes Substrat vorbekeimt und einer Schwefelatmosphäre ausgesetzt wird und durch Simultanverdampfung der Elemente eine Silbersulfidschicht abgeschieden wird sowie gegebenenfalls eine Deckschicht aufgebracht wird.

Nach zunächst bildweiser Belichtung wird ein feinkörniges Silberbild erzeugt, ein Ausbleichen des Silberbildes und danach eine gleichförmige Belichtung sowie photographische Verarbeitung durchgeführt.

Die polymere Haftschicht wird nach Methoden hergestellt, wie sie beispielsweise aus der BG-AS 40455 bekannt sind. Demgemäß wird auf das Substrat eine wäßrige Gelatinelösung aufgebracht und mittels Zentrifuge trockengeschleudert. Die Gelatinelösung enthält 20 bis 100 g/l Gelatine, Latexteilchen, organische Silikonverbindungen, oberflächenaktive Substanzen und weitere Zusätze. Die beschichteten Substrate werden bei Temperaturen zwischen 90°C und 140°C für einige Stunden getempert. Die als die Lichthofschuttschicht verwendeten Substanzen werden nach bekannten Verfahren, wie Gießen, Stäuben, Schleudern u. a. aufgetragen und so ausgewählt, daß eine Absorption des verwendeten aktinischen Lichtes gewährleistet ist. Die optische Dichte der Lichthofschuttschicht soll etwa 1 betragen. Die Silbersulfidschicht mit einer Dicke zwischen 3 und 65 nm wird durch Simultanverdampfung der Elemente aus zwei separaten Verdampferquellen im Vakuum (etwa  $10^{-4}$  Pa) auf einem entsprechenden Substrat zwischen 20°C und 80°C aufgedampft. Dabei wird eine Aufdampftrate zwischen 0,04 und 1,6 nm/s

eingehalten. Mit Vorteil wird das Substrat durch Aufdampfen einer geringen Silbermenge im Vakuum (etwa  $10^{-4}$  Pa) bei Substrattemperaturen zwischen 20°C und 60°C, mit einer Rate zwischen 0,01 und 2 nm/s und einer Schichtdicke zwischen 0,5 und 4 nm vorbekeimt.

Vorteilhafterweise wird die Silberschicht vor der Silbersulfidabscheidung bei Raumtemperatur einer Schwefelatmosphäre ausgesetzt. Durch die Vorbekeimung wird eine Silbersulfidschicht von gleichmäßiger Dicke und optischer Homogenität erzielt. Zum Auftragen der Deckschicht nach konventionellen Verfahren, wie Tauchen, Gießen, Schleudern u. a., wird eine wäßrige Polymerlösung verwendet, die 2 bis 10 g/l eines hydrophilen Polymers und oberflächenaktive Substanzen enthält; mit Vorteil können Salze der schwefligen, salpetrigen oder phosphorigen Säure der Lösung zugesetzt werden.

In der durch Simultanaufdampfung erhaltenen Silbersulfidschicht von gleichmäßiger Dicke und optischer Homogenität wird durch bildweise Belichtung ein direktpositives Bild in der Art erzeugt, daß in den belichteten Bereichen das Silbersulfid zersetzt und nur noch disperses, feinkörniges Silber vorhanden ist.

Anschließendes Entfernen des feinkörnigen Silbers aus den belichteten Bereichen durch Eintauchen der Proben für einige Minuten in einen konventionellen photographischen Abschwächer liefert das positive Bild. Um die optische Dichte der auf dem Substrat verbleibenden Silbersulfidschicht zu erhöhen, wird eine gleichförmige Belichtung und anschließend eine photographische Verarbeitung durchgeführt. Es ist von Vorteil, wenn die bildweise Belichtung 4 bis 10mal energiereicher als die anschließende gleichförmige Belichtung durchgeführt wird.

Das erfindungsgemäße photographische Material ermöglicht es, kontrastreiche, direktpositive Bilder herzustellen und gewährleistet eine gute Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität. Als günstig erweist sich seine geringe Schichtdicke, wodurch störende Lichtstreuung praktisch ausgeschlossen ist und ein hohes Auflösungsvermögen gewährleistet wird. Besonders vorteilhaft ist die einfache Herstellungstechnologie, die eine Sensibilisierung des photographischen Materials und eine aufwendige photographische Verarbeitung vermeidet. Die eingesetzten Silbersulfid-Schichten zeichnen sich durch eine gleichmäßige Dicke aus und enthalten bis zu 1000mal weniger Silber als entsprechende Emulsionsmaterialien.

#### Ausführungsbeispiel

Gereinigte Glasplatten (Substrate) mit den Abmessungen 100 mm × 100 mm × 1,5 mm werden horizontal in einer Zentrifuge gehalten und mit der folgenden Lösung

|                                              |           |
|----------------------------------------------|-----------|
| Gelatine                                     | 4 g       |
| 4%ige Lösung von Saponine in Wasser          | 2 ml      |
| 5%ige Lösung von Epoxilan in Ethanol         | 1,7 ml    |
| 20%ige Lösung von Polyethylacrylat in Wasser | 6 ml      |
| Wasser                                       | zu 100 ml |

begossen und anschließend trockengeschleudert. Zur Härtung der Gelatineschicht werden die Substrate für 90 Minuten bei 100°C getempert. Die so vorbereiteten Substrate werden mit einer schwarzen Lichthofschuttschicht aus Nitrosin-Nitrocellulose-Lack, deren optische Dichte etwa 1 ist, in eine Vakuumkammer eingebaut. Nach dem Erreichen des Arbeitsvakuums von etwa  $2 \times 10^{-4}$  Pa werden die Substrate bei Raumtemperatur durch Aufdampfen von 2 nm Silber mit einer Rate von 1,1 nm/s vorbekeimt. Anschließend werden die Substrate für 10 Minuten einem Schwefeldampfstrahl ausgesetzt. Dazu wird der Schwefeldampf mit einer Rate von 0,02 nm/s direkt auf das vorbekeimte Substrat geleitet. Danach erfolgt in der gleichen Vakuumkammer die Aufdampfung einer 5 nm dicken Silbersulfidschicht mit einer Rate von 0,15 nm/s. Das so hergestellte photographische Material besteht aus einem Substrat, einer Haftschrift, einer Lichthofschuttschicht und einer etwa 7 nm dicken Silbersulfidschicht. Die bildweise Belichtung des photographischen Materials erfolgt für 5 Minuten mit einer Halogenlampe (1000 W) in einem Kontaktkopiergerät durch einen Wärmefilter, einen RG-Filter ( $\lambda > 600$  nm) sowie eine Chromtestschablone. Zum Entfernen des feinkörnigen Silbers wird die Probe für 2 Minuten in einen photographischen Abschwächer getaucht. Der Abschwächer wird durch das Vermischen einer 5%igen Kaliumferricyanidlösung und einer 10%igen Natriumthiosulfatlösung im Verhältnis 1:1 unmittelbar vor der Verwendung hergestellt. Nach dem Ausbleichen wird die Probe gewaschen, mit der gleichen Halogenlampe für 30 Sekunden gleichförmig belichtet, danach für 8 Minuten in eine 40%ige Silbernitratlösung getaucht und anschließend erneut in deionisiertem Wasser gut gespült.

Zur Entwicklung des latenten Bildes werden die Proben in einen stabilisierten physikalischen Entwickler mit folgender Zusammensetzung

|                                                                            |            |
|----------------------------------------------------------------------------|------------|
| $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 25 g       |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$                       | 5 g        |
| Zitronensäure                                                              | 20 g       |
| Dodecylaminacetat                                                          | 0,002 g    |
| Nonylphenolethoxylat                                                       | 0,002 g    |
| $\text{AgNO}_3$                                                            | 2 g        |
| Wasser                                                                     | zu 1000 ml |

für 5 Minuten bei 20°C eingebracht, danach gut gewässert und trockengeschleudert. Die Beurteilung des Auflösungsvermögens mittels Lichtmikroskop zeigt, daß die 0,3-µm-Linie (Auflösungsvermögen: 1600 Linien/mm) mit guter Qualität wiedergegeben wird. Die erhaltene Schwärzungsdichte beträgt 1,5.