

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4137348号  
(P4137348)

(45) 発行日 平成20年8月20日 (2008. 8. 20)

(24) 登録日 平成20年6月13日 (2008. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 C 1/09 (2006. 01)

G 0 3 C 1/09

G 0 3 C 1/035 (2006. 01)

G 0 3 C 1/035

C

G 0 3 C 1/035

A

G 0 3 C 1/035

B

請求項の数 5 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2000-176887 (P2000-176887)  
 (22) 出願日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)  
 (65) 公開番号 特開2001-356441 (P2001-356441A)  
 (43) 公開日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)  
 審査請求日 平成17年10月6日 (2005. 10. 6)

(73) 特許権者 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100132986  
 弁理士 矢澤 清純  
 (72) 発明者 大脇 知徳  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写  
 真フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 佐藤 忠伸  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写  
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に少なくとも一層の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中のハロゲン化銀粒子が正常晶粒子であり、かつ塩化銀を90モル%以上含み、臭化銀を0.1モル%以上、10モル%以下含む、又は沃化銀を0.02モル%以上、3モル%以下含むハロゲン化銀粒子であり、さらに該ハロゲン化銀乳剤中にH<sub>2</sub>Oを配位子として有するイリジウム錯体と一般式IIで表されるイリジウム錯体とを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 I I

【化 1】



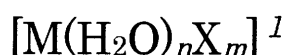
式中のsは2または3である。

【請求項 2】

該H<sub>2</sub>Oを配位子として有するイリジウム錯体が、下記一般式Iで表されることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 I

【化 2】



式中のMは任意のイリジウムまたはイリジウムイオンを表す。Xはハロゲンを表す。また、lは-5から0、mは1から5、nは1から5の範囲から選ばれる整数である。

【請求項3】

一般式IでMがイリジウムイオンであることを特徴とする請求項2に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項4】

前記ハロゲン化銀粒子が純塩化銀層と混晶層とを有し、純塩化銀層よりも混晶層に多くのイリジウムおよび/またはイリジウムイオンを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項5】

前記ハロゲン化銀乳剤に含まれるイリジウムおよび/またはイリジウムイオンの量がハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7}$ モル以上、 $1 \times 10^{-3}$ モル以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。詳しくは、潜像安定性に優れ、かつ相反則不軌特性に優れた高階調の写真特性を有するハロゲン化銀乳剤およびハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ハロゲン化銀粒子を改質し、ハロゲン化銀写真感光材料全体の性能を期待するように改善する技術の一つとして、銀イオンとハライドイオン以外の物質(ドーパント)を組み込む技術(ドーピング技術)がある。特に遷移金属錯イオンのドーピング技術については多くの研究がなされてきた。遷移金属錯イオンはハロゲン化銀粒子中にドーパントして入り込んだ時はその添加量が極めて僅かであっても写真性能を効果的に変えることが一般に認められている。

【0003】

ハロゲン化銀乳剤の相反則不軌改良には主としてハロゲンを配位子としたイリジウム化合物をドーピングすることが有効であることが一般的に知られている。例えば、特公昭43-4935号公報には、ハロゲン化銀粒子の調製時にイリジウム化合物を添加することにより、広い露光時間の範囲で階調の変動が小さいことが開示されている。また、米国特許第4,997,751号明細書には、ハロゲン化銀粒子表面からイリジウムを添加することにより、相反則不軌が改良されることが記載されている。

【0004】

しかしながら、相反則不軌を改良する化合物としてよく知られているイリジウム化合物をドーピングした塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤においては、露光後15秒から約2時間の間に潜像補力が起こることがツウィッキイによって、ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス(Journal of Photographic Science)の33巻、201頁に開示されている。このようなことが起こると、露光から現像処理までの間の時間において感度や階調が変動してしまい、実用上好ましくない。

【0005】

特開平1-105940号公報には、イリジウムを選択的にドーピングした臭化銀富有領域を有する高塩化銀乳剤によって、露光後数時間の潜像安定性を損なうことなく、相反則不軌特性の優れた乳剤が得られることが開示されているが、臭化銀富有領域を形成するときの反応条件を変化させると潜像安定性が悪化することがあり、更なる改良が望まれていた。

【0006】

イリジウム化合物としては特開平1-285941号、同平3-118583号、同平4-213449号、同平4-278940号、同平5-66511号、同平5-313277号、同平6-82947号、同平7-72569号、特開平7-72576号、同平11-202440号、同平11-295841号各公報等にはアクア、シアノ、ニトロ

10

20

30

40

50

シル、チオニトロシル等の種々の配位子のイリジウム化合物について開示されている。しかしこれら明細書では、イリジウム - アクア錯体やイリジウム - オキソ錯体をドーブすることにより、露光後数時間の潜像安定性を損なうことなく、相反則不軌特性を改良することについては知られていなかった。以上のように、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤で露光後数時間の潜像安定性を損なうことなく、相反則不軌特性の優れた乳剤を得る技術は十分ではなかった。

#### 【 0 0 0 7 】

イリジウム以外の化合物をドーブしても相反則不軌改良には効果があることが知られている。米国特許 4, 8 4 7, 1 9 1 号明細書は 3、4、5 または 6 個のシアノ化物イオンを配位子とするロジウム(III)錯体の存在下で形成したハロゲン化銀粒子を開示している。これらの特許ではドーパントにより高照度不軌が減少することを示している。欧州特許 0 3 3 6 4 2 5 号、同 0 3 3 6 4 2 6 号各明細書および特開平 2 - 2 0 8 5 4 号公報には、4 個以上のシアノ配位子を有するレニウム、ルテニウム、オスミウム、またはイリジウムをドーブしたハロゲン化銀乳剤が開示されている。これらでは感度及び階調の経時安定性の向上、ならびに低照度不軌が改良されることが記載されている。欧州特許 0 3 3 6 4 2 7 号明細書および特開平 2 - 2 0 8 5 2 号公報にはニトロシルまたはチオニトロシル配位子を含む六配位のバナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、オスミウム、レニウムおよびイリジウム錯体を用いたハロゲン化銀乳剤が記載されており、中照度感度を低下させることのない低照度相反則不軌の改良がもたらされる。

#### 【 0 0 0 8 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明では、潜像安定性に優れ、かつ相反則不軌特性に優れたハロゲン化銀写真感光材料を提供することを課題とする。

#### 【 0 0 0 9 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、下記(1)から(5)のハロゲン化銀写真感光材料により達成された。

#### 【 0 0 1 0 】

(1) 支持体上に少なくとも一層の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中のハロゲン化銀粒子が正常晶粒子であり、かつ塩化銀を 9 0 モル% 以上含み、臭化銀を 0 . 1 モル% 以上、1 0 モル% 以下含む、又は沃化銀を 0 . 0 2 モル% 以上、3 モル% 以下含むハロゲン化銀粒子であり、さらに該ハロゲン化銀乳剤中に  $H_2O$  を配位子として有するイリジウム錯体と一般式 I で表されるイリジウム錯体とを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 I

#### 【化 3】



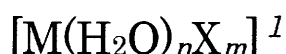
式中の s は 2 または 3 である。

#### 【 0 0 1 1 】

(2) 該  $H_2O$  を配位子として有するイリジウム錯体が、下記一般式 I で表されることを特徴とする前項(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

一般式 I

#### 【化 4】



式中の M は任意のイリジウムまたはイリジウムイオンを表す。X はハロゲンを表す。また、l は - 5 から 0、m は 1 から 5、n は 1 から 5 の範囲から選ばれる整数である。

#### 【 0 0 1 3 】

(3) 一般式 I で M がイリジウムイオンであることを特徴とする前項(2)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【 0 0 1 4 】

( 4 ) 該ハロゲン化銀粒子が純塩化銀層と混晶層とを有し、純塩化銀層よりも混晶層に多くのイリジウムおよび／またはイリジウムイオンを含むことを特徴とする前項 ( 1 ) ~ ( 3 ) のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【 0 0 1 5 】

( 5 ) 該ハロゲン化銀乳剤に含まれるイリジウムおよび／またはイリジウムイオンの量がハロゲン化銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-7}$  モル以上、 $1 \times 10^{-3}$  モル以下であることを特徴とする前項 ( 1 ) ~ ( 4 ) のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【 0 0 2 4 】

## 【 発明の実施の形態 】

6 配位八面体構造を持った錯体がドーパントとしてハロゲン化銀粒子に組み込まれる際には J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 3227-3240 をはじめとする文献や特許に記載される様に、ハロゲン化銀粒子中の  $[AgX_6]^{5-}$  ユニット ( $X =$  ハロゲンイオン) と錯体分子が置き換わり、中心金属が  $Ag^+$  イオンの格子位置を占め、それぞれの配位子がハロゲン化物イオンの格子位置を占めるとされている。ハロゲン化銀に取り込まれた錯体の  $e_g$  軌道 (錯体の最低空軌道となる) がハロゲン化銀の伝導帯の底より低いエネルギーに位置するようになると、ハロゲン化銀粒子内で電子トラップとして機能することが知られている。適切なエネルギー位置に導入された光電子トラップは、生じた光電子の一時的なバッファとなり、高照度相反則不軌の改良効果、露光後の潜像安定をもたらすと考えられる。

## 【 0 0 2 5 】

$e_g$  軌道のエネルギー位置は錯体の配位子による配位子場効果によって変化すると考えられる。シアン化物イオンのように強い配位子場効果をもたらすものでは、 $e_g$  軌道 (錯体の最低空軌道となる) はハロゲン化銀の伝導帯の底より高いエネルギーを持ち、電子捕獲とは無関係な準位となる。塩化物イオンのように弱い配位子場効果をもたらすものでは、 $e_g$  軌道 (錯体の最低空軌道となる) はハロゲン化銀の伝導帯の底よりかなり低いエネルギーに位置するようになり、錯体は捕獲した光電子を長い時間保持するようになると考えられる。

## 【 0 0 2 6 】

遷移金属錯体の d 軌道の配位子の配位による配位子場分裂の大きさは配位子の種類により分光化学系列に従うことが知られている。本発明者は、金属錯体の配位子場分裂の大きさに着目し、これが写真感光材料の高照度相反則不軌の改良効果、露光後の潜像安定と相関があるとの着想のもとに検討した結果、最適な配位子場分裂を起こす金属錯体を含有するハロゲン化銀乳剤では、露光後の潜像安定性が優れていることを見出した。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の金属錯体の中心金属としては、J. Phys.: Condens. Matter 9 (1997) 3227-3240 をはじめとする多くの文献や特許に記載される様に、6 配位八面体錯体がドーパントとしてハロゲン化銀粒子に組み込まれる時には、ハロゲン化銀粒子中の  $[AgX_6]^{5-}$  ( $X =$  ハロゲンイオン) を一つのユニットとして粒子の一部とドーパントが置き換わると考えると、金属周りの配位構造が 4 配位構造をとるもの、または、6 配位構造をとるものが好ましい。より好ましくは、金属または金属イオンが不対電子を持たないもの、もしくは、金属の d 軌道が配位子場分裂を起こした時に安定化した軌道に全て電子が満たされているものが好ましい。具体的には、イリジウム、イリジウムイオンである。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の金属錯体のハロゲン配位子としては F、Cl、Br、I 等が用いられるが、好ましくは Cl または Br である。また、一般式 I で表される配位子の数  $n$  と  $m$  は、いずれも 1 から 5 の範囲から選ばれる整数であればよいが、 $n+m$  が 4 あるいは 6 となるような  $n$  と  $m$  の組み合わせであることが好ましい。特に好ましくは  $n$  と  $m$  が  $(n, m) = (1, 3), (1, 5), (2, 2), (2, 4)$  の各組み合わせである。また、一般式 II で表される配位子の数  $q$  と  $r$  についても、いずれも 1 から 5 の範囲から選ばれる整数であればよいが、 $q+r$  が 4 あるいは 6 となるような  $q$  と  $r$  の組み合わせであることが好ましい。特に好ましくは  $q$  と  $r$  が  $(r, q) = (1, 3), (1, 5), (2, 2), (2, 4)$  の各組み合わせである。

10

20

30

40

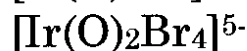
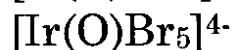
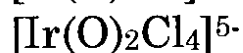
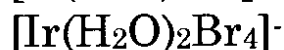
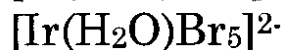
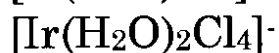
50

## 【 0 0 2 9 】

以下に本発明の錯体の具体例を示すが、発明の金属錯体はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 3 0 】

## 【 化 7 】



10

## 【 0 0 3 1 】

本発明の金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を成した時にはその対陽イオンとしては、水に溶解しやすくハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、以下に示す一般式ⅠⅤで表されるアルキルアンモニウムイオンを用いることが好ましい。

20

一般式ⅠⅤ

## 【 0 0 3 2 】

## 【 化 8 】



30

## 【 0 0 3 3 】

式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ は、メチル基、エテル基、プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基等のアルキル基から任意に選んだ置換基を表す。そのなかで、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ がすべて等しい置換基であるテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオンおよびテトラ(n-ブチル)アンモニウムイオンが好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の一般式ⅠⅠⅠで記載される金属錯体の0配位子はオキソアニオン( $\text{O}^{2-}$ )である。オキソアニオンでないと18電子則を満たさないことになる。また、0配位子が乳剤粒子中に取り込まれていることは、日本写真学会2000年度年次大会講演D01において水野等が開示したように、赤外吸収測定を行うことによって確認できる。

40

## 【 0 0 3 5 】

本発明の金属錯体は、水の他に水と混合しうる適当な有機溶媒(例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等)との混合溶媒に溶かして添加することが出来る。

## 【 0 0 3 6 】

本発明の金属錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に含有させるのが好ましい

50

。さらにこれらの方法を組み合わせてハロゲン化銀粒子内へのドーブを行ってもよい。

【0037】

本発明の金属錯体をハロゲン化銀粒子にドーブする場合、粒子内部に均一に存在させてもよいし、特開平4 - 208936号、特開平2 - 125245号、特開平3 - 188437号各公報に開示されている様に、粒子表面層にドーブしてもよく、粒子内部のみに化合物をドーブし粒子表面にはドーブなしの層を付加してもよい。また、米国特許第5,252,451号および5,256,530号明細書に開示されているように、ドーブさせた微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質してもよい。また、金属錯体をドーブした微粒子を調製し、その微粒子を添加し物理熟成することにより、ハロゲン化銀粒子に金属錯体をドーブさせる方法も好ましい。さらに、上記ドーブ方法を組み合わせて用いてもよい。

10

【0038】

本発明の金属錯体のドーブ量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ モル以上 $1 \times 10^{-2}$ モル以下が適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-7}$ 以上 $1 \times 10^{-3}$ モル以下である。

【0039】

本発明の金属錯体をハロゲン化銀粒子にドーブする場合には、本発明の金属錯体を単独で用いても良いが、一般式ⅠⅠで記載される金属錯体と併用することが好ましい。併用する場合にはそれぞれの金属錯体のドーブ位置は同じでもよく、異なっても良い。好ましくは一般式ⅠⅠで記載される金属錯体が本発明の金属錯体よりも粒子表面に位置にドーブされているのがよい。また、好ましくは一般式ⅠⅠで記載される金属錯体がドーブされるハロゲン化銀層は塩臭化銀または塩沃化銀からなることがよい。一般式ⅠⅠで記載される金属錯体のドーブ量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-12}$ モル以上 $1 \times 10^{-5}$ モル以下で使用するが、好ましくは $1 \times 10^{-10}$ 以上 $1 \times 10^{-7}$ モル以下であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-9}$ 以上 $1 \times 10^{-7}$ モル以下である。

20

【0040】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において、種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。使用する化合物の例としては、鉄、ルテニウム、オスミウム、レニウム、ロジウム、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、タリウム等の塩、もしくは錯塩を併用して用いることができる。本発明においては、少なくとも4つのシアノ配位子を有する鉄、ルテニウム、オスミウム、レニウム等の金属化合物が高照度感度を更に高め、潜像増感も抑制する点で、特に好ましい。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して $10^{-9} \sim 10^{-2}$ モルが好ましい。

30

【0041】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、一般式Ⅰの錯体を含む場合には塩化銀を90モル%以上含むハロゲン化銀粒子からなるものを用いる。より好ましくは、臭化銀を0.1モル%以上、10モル%以下含み、塩化銀を90モル%以上含むハロゲン化銀粒子、または沃化銀を0.02モル%以上、3モル%以下含み、塩化銀を90モル%以上含むハロゲン化銀粒子からなる乳剤である。さらに好ましくは、臭化銀を0.1モル%以上、10モル%以下含み、塩化銀を90モル%以上含むハロゲン化銀粒子、または沃化銀を0.02モル%以上、3モル%以下含み、塩化銀を90モル%以上含むハロゲン化銀粒子からなり、一般式ⅠⅠで記載される金属錯体を含む乳剤である。最も好ましくは臭化銀を0.1モル%以上、10モル%以下含み、または沃化銀を0.02モル%以上、3モル%以下含むハロゲン化銀粒子層に一般式ⅠⅠで記載される金属錯体を含み、さらに塩化銀を90モル%以上含むハロゲン化銀粒子からなる乳剤である。

40

【0042】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀としては、一般式ⅠⅠⅠの錯体を含む場合には特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、沃塩化銀、沃臭化銀を用いることができる。好ましくは塩化銀を50モル%以上含むハロゲン化銀粒子からなる乳剤であることがよい。より好ましくは、臭化銀を0.1モル%以上、10モル%以下含み、塩化銀を90モル%以上含むハロゲン化銀粒子、または沃化銀を0.02モル%以上

50

、3モル%以下含み、塩化銀を90モル%以上含むハロゲン化銀粒子からなる乳剤である。さらに好ましくは、臭化銀を0.1モル%以上、10モル%以下含み、塩化銀を90モル%以上含むハロゲン化銀粒子、または沃化銀を0.02モル%以上、3モル%以下含み、塩化銀を90モル%以上含むハロゲン化銀粒子からなり、一般式ⅠⅠで記載される金属錯体を含む乳剤である。最も好ましくは臭化銀を0.1モル%以上、10モル%以下含み、または沃化銀を0.02モル%以上、3モル%以下含むハロゲン化銀粒子層に一般式ⅠⅠで記載される金属錯体を含み、さらに塩化銀を90モル%以上含むハロゲン化銀粒子からなる乳剤である。

#### 【0043】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子のサイズに制限はないが、球相当径で0.01～3 mmの粒子であれば好ましい。ハロゲン化銀粒子の形状は、規則的な結晶系（正常晶粒子）でも、不規則な結晶系でもよいが、正常晶粒子であることがより好ましい。正常晶粒子には立方体、八面体、十二面体、十四面体、二十面体及び四十八面体が含まれる。不規則な結晶形には、球状およびじゃがいも状が含まれる。また、本発明の錯体をドーブするには双晶面を一枚以上有する形状の粒子を用いてもよく、平行な双晶面を二枚あるいは三枚有する角形平板粒子及び三角形平板状粒子が好ましく用いられる。さらに平板状粒子においては、その粒子サイズ分布が単分散であればより好ましい。単分散平板状粒子の調製については特開昭63-11928号公報に記載がある。単分散六角形平板状粒子については、特開昭63-151618号公報に記載がある。円形単分散平板状粒子乳剤については、特開平1-131541号公報に記載がある。また、特開平2-838号公報には、全投影面積の95%以上が主平面に平行な二枚の双晶面を持つ平板粒子で占められており、かつ該平板状粒子のサイズ分布が単分散である乳剤が開示されている。欧州特許514742A号明細書には、ポリアルキレンオキサイドブロックポリマーを用いて調製された粒子サイズの変動係数が10%以下の平板状粒子乳剤が開示されている。これらの技術を用いることで本発明で好ましい単分散粒子を調製することが出来る。

#### 【0044】

また、平板状粒子はその主平面が(100)と(111)のものが知られており、前者については、臭化銀に関して米国特許4,063,951号明細書および特開平5-281640号公報に記載があり、塩化銀に関して欧州特許0534395A1号および米国特許5,264,337号各明細書に記載がある。後者の平板状粒子は上記の双晶面を一枚以上有する種々の形状を有する粒子であり、塩化銀に関しては米国特許4,399,215号、同4,983,508号、同5,183,732号各明細書、特開平3-137632号および同3-116113号各公報に記載がある。本発明のドーパントは主平面が(100)の平板粒子に対しても(111)の平板粒子に対しても好ましく適応することが出来る。

#### 【0045】

ハロゲン化銀粒子は、転位線を粒子内に有してもよい。ハロゲン化銀粒子中に転位をコントロールして導入する技術に関しては、特開昭63-220238号公報に記載がある。この公報によれば、平均粒子径/粒子厚み比が2以上の平板状ハロゲン化銀粒子内部に特定の高ヨード相を設け、その外側を該高ヨード相よりもヨード含有率が低い相で覆うことによって転位を導入することが出来る。この転位の導入により、感度の上昇、保存性の改善、潜像安定性の向上、圧力カブリの減少等の効果が得られる。この公報記載の発明によれば、転位は主に平板粒子のエッジ部分に導入される。また、中心部に転位が導入された平板粒子については、米国特許5,238,796号明細書に記載がある。さらに、特開平4-348337号公報には、内部に転位を有する正常晶粒子が開示されている同公報には正常晶粒子に塩化銀または塩臭化銀のエピタキシーを生成し、そのエピタキシーを物理熟成および/またはハロゲンによるコンバージョンによって転位を導入出来ることが開示されている。本発明におけるハロゲン化銀粒子には高ヨード相を設ける方法でも塩臭化銀エピタキシーを生成する方法でも転位を導入することが出来、これらの様な転位の導入によって、感度の上昇および圧力カブリの減少という効果が得られた。ハロゲン化銀粒子

中の転位線は、例えば、J. F. Hamilton, Photo. Sci. Eng. 1967, 11, 57や、T. Shiozawa, J. Soc. Photo Sci. JAPAN, 1972, 35, 213によって記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接法により観察することが出来る。すなわち、乳剤から転位が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型（0.25  $\mu$ mの厚さに対し200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。この様な方法により得られた粒子の写真により、主平面に対し垂直な面から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることが出来る。本発明は、ハロゲン化銀粒子のうち、50%以上の個数の粒子が一粒子当たり10本以上の転位線を含む場合に効果がある。

10

#### 【0046】

ハロゲン化銀乳剤の調製において、粒子形成時から塗布時までに添加することの出来る添加剤について特に制限はない。結晶形成課程で成長を促進するために、また、粒子形成時および/または化学増感時に化学増感を効果的にならしめるためにハロゲン化銀溶剤を用いることができる。好ましいハロゲン化銀溶剤としては、水溶性チオシアン酸塩、アンモニア、チオエーテルやチオ尿素類が利用可能である。ハロゲン化銀溶剤の例としては、チオシアン酸塩（米国特許2222264号、同2448534号、同3320069号各明細書記載）、アンモニア、チオエーテル化合物（米国特許3271157号、同3574628号、同3704130号、同4297439号、同4276347号明細書記載）、チオン化合物（特開昭53-144319号、同53-82408号、同55-77737号各公報記載）、アミン化合物（特開昭54-100717号公報記載）、チオ尿素誘導体（特開昭55-2982号記載）、イミダゾール類（特開昭54-100717号公報記載）および置換メルカプトテトラゾール（特開昭57-202531号公報記載）を挙げることができる。

20

#### 【0047】

ハロゲン化銀乳剤の製造方法については特に制限はない。一般に、ゼラチン水溶液を有する反応溶液に、効率のよい攪拌のもとに銀塩水溶液およびハロゲン塩水溶液を添加する。具体的方法としては、P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Dufin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Forcal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Forcal Press 刊、1964年)等に記載された方法を用いて調製することが出来る。すなわち 酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせ等のいずれを用いても良い。本発明では同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を好ましく用いる。また硝酸銀やハロゲン化アルカリ水溶液の添加速度を粒子成長速度に応じて変化させる方法（英国特許1535016号明細書、特公昭48-36890号および同52-16364号各公報に記載）や水溶液濃度を変化させる方法（米国特許4242445号明細書および特開昭55-158124号に記載）を用いて臨界過飽和度を超えない範囲において早く成長させることが好ましい。これらの方法は、再核発生を起こさず、ハロゲン化銀粒子が均一に成長するため、好ましく用いることが出来る。

30

40

#### 【0048】

反応容器に銀塩溶液とハロゲン溶液を添加する代わりに、あらかじめ調製された微粒子を反応容器に添加して、核形成および/または粒子成長を起こさせて、ハロゲン化銀粒子を得る方法を使うこともまた好ましい。この技術に関しては、特開平1-183644号、同1-183645号、同2-44335号、同2-43534号、同2-43535号各公報および米国特許4879208号明細書に記載されている。この方法によれば、乳剤粒子結晶内のハロゲンイオンの分布を完全に均一にすることが出来、好ましい写真特性を得ることが出来る。さらに本発明においては、種々の構造を持った乳剤粒子を用いるこ

50



とができる。粒子内部（コア部）と外側（シェル部）から成る、いわゆるコア／シェル二重構造粒子、さらに三重構造粒子（特開昭60-222844号公報に記載）や、それ以上の多層構造粒子が用いられる。乳剤粒子の内部に構造を持たせる場合、上述のような包み込む構造だけでなく、いわゆる接合構造を有する粒子を作ることにも出来る。これらの例は、特開昭58-108526号、同59-16254号、同59-133540号、特公昭58-24772号各公報および欧州特許199290A2号明細書に記載されている。接合する結晶は、ホストとなる結晶と異なる組成をもってホスト結晶のエッジやコーナー部、あるいは面部に接合して成長させることが出来る。この様な接合結晶は、ホスト結晶がハロゲン組成に関して均一であっても、あるいはコア・シェル型の構造を有するものであっても形成させることができる。接合構造の場合には、ハロゲン化銀同士の組み合わせは当然可能であるが、ロダゲン銀、炭酸銀などの岩塩構造でない銀塩化合物をハロゲン化銀と組み合わせて接合粒子をとることが可能であれば用いてもよい。

10

#### 【0049】

これらの構造を有するヨウ臭化銀粒子の場合、例えばコア・シェル型の粒子において、コア部のヨウ化銀含有量が高く、シェル部のヨウ化銀含有率が低くても、また逆にコア部のヨウ化銀含有率が低く、シェル部のヨウ化銀含有率が高い粒子でもよい。同様に接合構造を有する粒子についても、ホスト結晶のヨウ化銀含有率が高く、接合結晶のヨウ化銀含有率が相対的に低い粒子であっても、その逆の粒子であってもよい。また、これらの構造を有する粒子の、ハロゲン組成の異なる境界部分は明確な境界であっても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であってもよく、また積極的に連続的な構造変化を付けたものでもよい。本発明に用いるハロゲン化銀乳剤は、粒子に丸みをもたらす処理（欧州特許0096727B1号および同0064412B1号各明細書に記載）、あるいは表面の改質処理（独国特許2306447C2号明細書および特開昭60-221320号公報に記載）を行ってもよい。ハロゲン化銀乳剤は表面潜像型が好ましい。ただし、特開昭59-133542号公報に開示されている様に、現像液あるいは現像の条件を選ぶことにより内部潜像型の乳剤も用いることが出来る。また、うすいシェルをかぶせる浅内部潜像型乳剤も目的に応じて用いることが出来る。

20

#### 【0050】

ハロゲン化銀乳剤は、通常分光増感される。分光増感色素としては、通常メチン色素を用いることが好ましい。メチン色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。これらの色素類には、塩基性ヘテロ環としてシアニン色素類に通常利用される環のいずれをも適用できる。塩基性ヘテロ環の例としては、ピロリン環、オキサゾリン環、チアゾリン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、セレナゾール環、イミダゾール環、テトラゾール環およびピリジン環を挙げることができる。また、ヘテロ環に環式炭化水素環や芳香族炭化水素環が縮合した環も利用出来る。縮合環の例としては、インドレニン環、ベンズインドレニン環、インドール環、ベンズオキサドール環、ナフトオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ベンズイミダゾール環およびキノリン環を挙げることが出来る。これらの環の炭素原子上に置換基が結合していてもよい。メロシアニン色素または複合メロシアニン色素には、ケトメチレン構造を有する5員または6員のヘテロ環を適用することが出来る。その様なヘテロ環の例としては、ピラゾリン-5-オン環、チオヒダントイン環、2-チオオキサゾリジン-2、4-ジオン環、チアゾリジン-2、4-ジオン環、ローダニン環及びチオバルビツール酸環を挙げることが出来る。

30

40

#### 【0051】

増感色素の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり0.001~100ミリモルであることが好ましく、0.01~10ミリモルであることがさらに好ましい。増感色素は好ましくは化学増感中または化学増感前（例えば、粒子形成時や物理熟成時）に添加される。

#### 【0052】

本発明においては、ハロゲン化銀粒子の化学増感後の固有吸収の波長を持った光での感度

50

(固有感度)が改良される。すなわち、約 450 nm より長波の光に対する分光増感色素がハロゲン化銀粒子表面に吸着することに起因する減感(増感色素による固有減感)を、本発明の各錯体をドーブすることによって減少させることが出来る。本発明はハロゲン化銀の固有感度が増加する効果に加えて、増感色素による固有減感をより有効に防止出来るという効果も有する。

#### 【0053】

増感色素と共に、それ自身分光増感作用を示さない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質をハロゲン化銀乳剤に添加してもよい。このような色素または物質の例には、含窒素複素環基で置換されたアミノスチル化合物(米国特許第2,933,390号および同3,635,721号各明細書に記載)、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物(米国特許第3,743,510号明細書に記載)、カドミウム塩およびアザインデン化合物が含まれる。増感色素と上記色素または物質との組み合わせについては、米国特許第3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号および同3,635,721号各明細書に記載がある。

#### 【0054】

ハロゲン化銀乳剤は、一般に化学増感を行って使用する。化学増感としてはカルコゲン増感(硫黄増感、セレン増感、テルル増感)、貴金属増感(例、金増感)及び還元増感をそれぞれ単独あるいは組み合わせて実施する。本発明では硫黄増感と金硫黄増感を組み合わせた化学増感を好ましく用いたが、セレン増感、テルル増感を用いることも好ましい。硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を増感剤として用いる。不安定硫黄化合物については、P.Glafkides著、Chimie et Physique Photographique(Paul Montel社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌 307巻 307105号、T.H.James編集、The Theory of the Photographic Process(Macmillan社刊、1977年、第4版)、H.Frieser著、Die Grundlagender Photographischen Prozess mit Silver-halogeniden(Akademische Verlags-gesellschaft、1968年)に記載がある。硫黄増感剤の例には、チオ硫酸塩(例、チオ硫酸ナトリウム、p-トルエンチオスルフォネート)、チオ尿素類(例、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-(4-メチル-2-チアゾリル)チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素)、チオアミド類(例、チオアセトアミド、N-フェニルチオアセトアミド)、ローダニン類(例、ローダニン、N-エチルローダニン、5-ベンジリデンローダニン、5-ベンジリデン-N-エチル-ローダニン、ジエチルローダニン)、フォスフィンスルフィド類(例、トリメチルフォスフィンスルフィド)、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジポリスルフィド類(例、ジモルフオリンジスルフィド、シスチン、ヘキサチオカン-チオン)、メルカプト化合物(例、システイン)、ポリチオン酸塩および元素状硫黄が含まれる。活性ゼラチンも硫黄増感剤として利用出来る。

#### 【0055】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を増感剤として用いる。不安定セレン化合物については、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-271341号および同5-40324号各公報に記載がある。セレン増感剤の例には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類(例、N,N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオロメチルカルボニル-トリメチルセレノ尿素、アセチル-トリメチルセレノ尿素)、セレノアミド類(例、セレノアセトアミド、N,N-ジエチルフェニルセレノアミド)、フォスフィンセレニド類(例、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニル-トリフェニルフォスフィンセレニド)、セレノフォスフェート類(例、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート)、セレノケトン類(例、セレノベンゾフェノン)イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類およびジアシルセレニド類が含まれる。なお、亜セレン酸、セレノシアン化カリウム、セレナゾール類やセレニド類のような比較的安定なセレン化合物(特公昭46-4553号および同52-34492号各公報記載)も、セレン増感剤として利用出来る。

## 【 0 0 5 6 】

テルル増感剤においては、不安定テルル化合物を増感剤として用いる。不安定テルル化合物についてはカナダ国特許第 8 0 0 , 9 5 8 号、英国特許第 1 , 2 9 5 , 4 6 2 号、同 1 , 3 9 6 , 6 9 6 号各明細書、特開平 4 - 2 0 4 6 4 0 号、同 4 - 2 7 1 3 4 1 号、同 4 - 3 3 3 0 4 3 号および同 5 - 3 0 3 1 5 7 号各公報に記載がある。テルル増感の例には、テルロ尿素類（例、テトラメチルテルロ尿素、N , N ' - ジメチルエチレンテルロ尿素、N , N ' - ジフェニルエチレンテルロ尿素）、フォスフィンテルリド類（例、ブチル - ジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシ - ジフェニルフォスフィンテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N - フェニル - N - メチルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N - フェニル - N - メチルカルバモイル）テルリド、ビス（エトキシカルボニル）テルリド）、イソテルロシアナート類（例、アリルイソテルロシアナート）、テルロケトン類（例、テルロアセトン、テルロアセトフェノン）、テルロアミド類（例、テルロアセトアミド、N , N - ジメチルテルロベンズアミド）、テルロヒドラジド類（例、N , N ' , N ' - トリメチルテルロベンズヒドラジド）、テルロエステル類（例、t - ブチル - t - ヘキシルテルロエステル）、コロイド状テルル、（ジ）テルリド類及びその他のテルル化合物（例、ポタシウムテルリド、テルロベンタチオネートナトリウム塩）が含まれる。

10

## 【 0 0 5 7 】

貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属の塩を増感剤として用いる。貴金属塩については、P.Grafkides著、Chimie et Physique Photographique（Paul Montel社刊、1987年、第5版）、Research Disclosure誌 307巻 3 0 7 1 0 5 号に記載がある。金増感が特に好ましい。金増感の例には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイドが含まれる。また、米国特許第 2 , 6 4 2 , 3 6 1 号、同 5 , 0 4 9 , 4 8 4 号、同 5 , 0 4 9 , 4 8 5 号各明細書に記載の金化合物も用いることが出来る。

20

## 【 0 0 5 8 】

還元増感においては、還元性化合物を増感剤として用いる。還元性化合物については、P. Grafkides著、Chimie et Physique Photographique（Paul Montel社刊、1987年、第5版）、Research Disclosure 誌 307巻 3 0 7 1 0 5 号に記載がある。還元増感剤の例には、アミノイミノメタンスルフィン酸（二酸化チオ尿素）、ボラン化合物（例、ジメチルアミンボラン）、ヒドラジン化合物（例、ヒドラジン、p - トリルヒドラジン）、ポリアミン化合物（例、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン）、塩化第1スズ、シラン化合物、レダクトン類（例、アスコルビン酸）、亜硫酸塩、アルデヒド化合物および水素が含まれる。また、高pHや銀イオン過剰（いわゆる銀熟成）の雰囲気によって、還元増感を実施することも出来る。

30

## 【 0 0 5 9 】

化学増感は二種以上を組み合わせ実施してもよい。組合せとしては、カルコゲン増感と金増感の組合せが特に好ましい。また、還元増感ハロゲン化銀粒子の形成時に施すのが好ましい。増感剤の使用量は、一般に使用するハロゲン化銀粒子の種類と化学増感の条件により決定する。カルコゲン増感剤の使用量は、一般にハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-8} \sim 10^{-2}$  モルであり、 $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-3}$  モルであることが好ましい。貴金属増感剤の使用量は、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7} \sim 10^{-2}$  モルであることが好ましい。化学増感の条件に特に制限はない。pAgとしては6～11であり、好ましくは7～10である。pHは4～10であることが好ましい。温度は40～95 であることが好ましく、45～85 であることがさらに好ましい。

40

## 【 0 0 6 0 】

ハロゲン化銀乳剤は、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることが好ましい。この様な化合物の例には、アゾール類（例、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール

50

類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズイミダゾール類（特にニトロ - またはハロゲン置換体）、ヘテロ環メルカプト化合物類イミダゾール類（例、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、メルカプトテトラゾール類、（特に、1 - フェニル - 5 - メルカプトテトラゾール）、メルカプトピリミジン類）、カルボキシ基やスルホン基などの水溶性基を有する上記のヘテロ環メルカプト化合物類、チオケト化合物（例、オキサゾリンチオン）、アザインデン類（例、テトラアザインデン類（特に、4 - ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類））、ベンゼンチオスルホン酸類及びベンゼンスルフィン酸が含まれる。一般にこれらの化合物は、カブリ防止剤または安定剤として知られている。

10

**【 0 0 6 1 】**

カブリ防止剤または安定剤の添加時期は、通常、化学増感を施した後に行われる、しかし、化学増感の途中または化学増感の開始以前の時期の中から選ぶことも出来る。すなわち、ハロゲン化銀乳剤粒子形成過程において、銀塩溶液の添加中でも、添加後から化学増感開始までの間でも、化学増感の途中（化学増感時間中、好ましくは開始から50%までの時間内により好ましくは20%までの時間以内）でもよい。

**【 0 0 6 2 】**

ハロゲン化銀写真材料の層構成について特に制限はない。但し、カラー写真材料の場合は、青色、緑色および赤色光を別々に記録するために多層構造を有する。各ハロゲン化銀乳剤層は高感度層と低感度層に二層からなっているもよい。本発明のハロゲン化銀写真材料は、カラー写真材料以外にも、X線感光材料、黑白撮影感光材料、製版用感光材料や印画紙にも同様に適用することが出来る。

20

**【 0 0 6 3 】**

ハロゲン化銀乳剤の種々の添加剤（例、バインダー、化学増感剤、分光増感剤、安定剤、ゼラチン、硬化剤、界面活性剤、帯電防止剤、ポリマーラテックス、マット剤、カラーカプラー、紫外線吸収剤、退色防止剤、染料）、写真材料の支持体および写真材料の処理方法（例、塗布方法、露光方法、現像処理方法）については、Research Disclosure 誌 176 巻 1 7 6 4 3 号（RD-17643）、同 187 巻 1 8 7 1 6 号（RD-18716）、同 225 巻 2 2 5 3 4 号（RD-22534）の記載を参考にすることが出来る。これらのResearch Disclosure 誌に記載を以下の一覧表に示す。

30

**【 0 0 6 4 】**

	添加剤種類	RD-17643	RD-18716	RD-22534	
1	化学増感剤	23頁	648頁右欄	24頁	
2	感度上昇剤		同上		
3	分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄 ～649頁右欄	24～28頁	10
4	増白剤	24頁			
5	被り防止剤、 安定化剤	24～25頁	649頁右欄	24頁、31頁	
6	光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649頁右欄 ～650頁左欄		
7	スチック防止剤	25頁右欄	650頁左欄～右欄		20
8	色素画像安定剤	25頁		32頁	
9	硬膜剤	26頁	651頁左欄	32頁	
10	バインダー	26頁	同上	28頁	
11	可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄		
12	塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同上		
13	スチック防止剤	27頁	同上		30
14	カラーカプラー	25頁	649頁	31頁	

## 【0065】

ゼラチン硬化剤としては、例えば、活性ハロゲン化合物（2，4 - ジクロロ - 6 - ヒドロキシ - 1，3，5 - トリアジンおよびそのナトリウム塩など）および活性ビニル化合物（1，3 - ビスビニルスルホニル - 2 - プロパノール、1，2 - ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）エタンあるいはビニルスルホニル基を鎖に有するビニル系ポリマーなど）は、ゼラチンなど親水性コロイドを早く硬化させ安定な写真特性を与えるので好ましい。N - カルバモイルピリジニウム塩類（（1 - モルホリノカルボニル - 3 - ピリジニオ）マタンスルホナートなど）やハロアミジニウム塩類（1 - （1 - クロロ - 1 - ピリジノメチレン）ピロリジニウム 2 - ナフタレンスルホナートなど）も硬化速度が早く好ましく用いることが出来る。

## 【0066】

カラー写真材料は、Research Disclosure 誌 176巻 17643号、同 187巻 18716号、に記載された通常の方法によって現像処理することが出来る。カラー写真感光材料は、現像、漂白定着もしくは定着処理の後に通常、水洗処理または安定剤処理を施す。水洗工程は二槽以上の槽を向流水洗にし、節水するのが一般的である。安定化処理としては水洗工程のかわりに特開昭57 - 8543号公報記載の様な多段向流安定化処理が代表例と

10

20

30

40

50

して挙げられる。

【0067】

【実施例】

以下に、本発明を具体例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0068】

実施例 1

「乳剤A-1；塩化銀立方体乳剤の試料の調製」

石灰処理ゼラチンの3%水溶液に塩化ナトリウム3.5gを加え、N,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン(1%水溶液)を1.0ml添加した。この水溶液に硝酸銀0.8モル含む水溶液(溶液1)と塩化ナトリウムを0.8モル含む水溶液(溶液2)とを激しく攪拌しながら50℃で添加混合した。続いて硝酸銀0.20モルを含む水溶液(溶液3)と塩化ナトリウムを0.20モル含む水溶液(溶液4)とを激しく攪拌しながら50℃で添加混合した。その後40℃にて沈降水洗を行い脱塩を施した。さらに石灰処理ゼラチン80.0gを加え、乳剤のpHとpAgをそれぞれ7.2と7.0に調整した。この乳剤に金増感剤(塩化金酸) $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ 、硫黄増感剤(トリエチルチオ尿素) $2.7 \times 10^{-6} \text{ mol/molAg}$ 、赤感性分光増感色素(G及びH) $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/molAg}$ 及び下記化合物Iを $2.6 \times 10^{-3}$ モル添加し、60℃にて最適に化学増感及び分光増感し、さらに1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール $7.7 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ を添加した。得られた塩化銀乳剤をA-1とした。

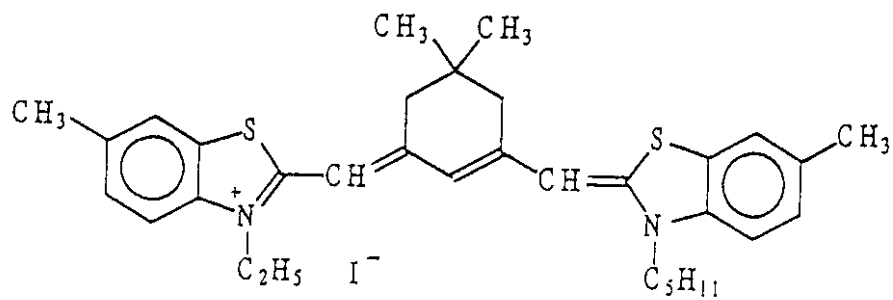
【0069】

【化9】

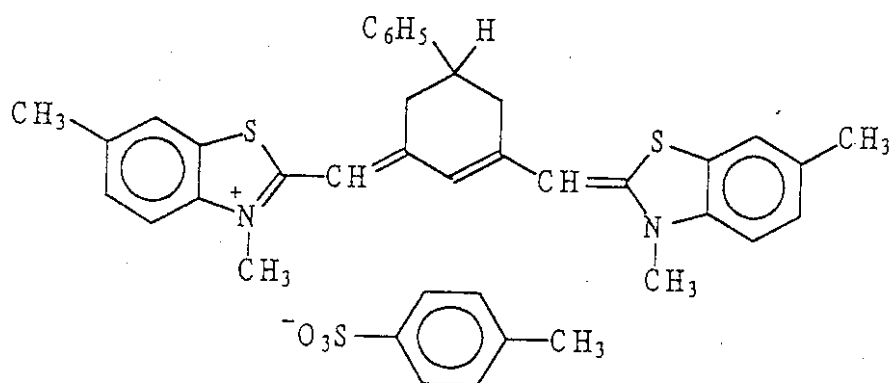
10

20

(増感色素 G)



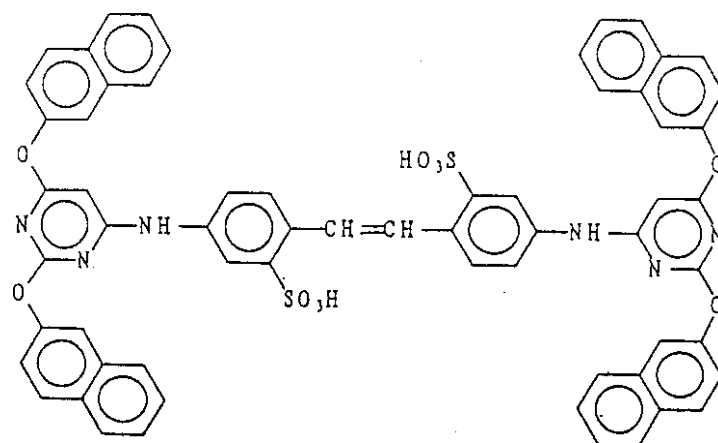
(増感色素 H)



【 0 0 7 0 】

【 化 1 0 】

(化合物 I)



【 0 0 7 1 】

「乳剤A-2:  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  をドーブした塩化銀立方体乳剤」(比較例)  
 乳剤 A-1 の調製方法において、溶液 2 と溶液 4 それぞれに  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  をこの部分に添加さ

50

れる銀 1 モルに対して  $3 \times 10^{-8}$  モルの割合添加することによって乳剤A-2得た。

【 0 0 7 2 】

「乳剤A-3：本発明に係る  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{4-}$  をドーブした塩化銀立方体乳剤」（比較例）

乳剤A-1の調製方法において、溶液 2 と溶液 4 それぞれに  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{4-}$  をこの部分に添加される銀 1 モルに対して  $4 \times 10^{-7}$  モルの割合で添加することによって乳剤A-3を得た。

【 0 0 7 3 】

「乳剤A-4：  $[\text{Ir}(\text{O})\text{Cl}_5]^{4-}$  をドーブした塩化銀立方体乳剤」（参考例）

乳剤A-1の調製方法において、  $[\text{Ir}(\text{O})\text{Cl}_5]^{4-}$  が粒子内に銀 1 モルに対して  $3 \times 10^{-7}$  モルの割合で含まれるようにして添加することによって参考例の乳剤A-4を得た。

【 0 0 7 4 】

「乳剤B-1；塩臭化銀（臭化銀0.23モル%）立方体乳剤の試料の調製」

石灰処理ゼラチンの3%水溶液に塩化ナトリウム3.5gを加え、N,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン（1%水溶液）を1.0ml添加した。この水溶液に硝酸銀0.8モル含む水溶液（溶液5）と塩化ナトリウムを0.8モル含む水溶液（溶液6）とを激しく攪拌しながら50℃で添加混合した。続いて硝酸銀0.20モルを含む水溶液（溶液7）と塩化ナトリウムを0.20モル含む水溶液（溶液8）とを激しく攪拌しながら50℃で添加混合した。その後40℃にて沈降水洗を行い脱塩を施した。さらに石灰処理ゼラチン80.0gを加え、乳剤のpHとpAgをそれぞれ7.2と7.0に調整した。この乳剤に臭素供給過程として粒子サイズ0.05μmの塩臭化銀微粒子乳剤（ハロゲン比率  $\text{Br}/\text{Cl} = 60/40$ ）の銀量にして0.004モルを60℃にて添加する方法を用い、塩化銀ホスト粒子表面に臭化銀富有相を形成した後、金増感剤（塩化金酸）  $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$ 、硫黄増感剤（トリエチルチオ尿素）  $2.7 \times 10^{-6} \text{ mol/molAg}$ 、赤感性分光増感色素（G及びH）  $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/molAg}$  及び前記化合物Iを  $2.6 \times 10^{-3}$  モル添加し、60℃にて最適に化学増感及び分光増感し、さらに1-（5-メチルウレイドフェニル）-5-メルカプトテトラゾール  $7.7 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$  を添加した。得られた塩臭化銀乳剤（臭化銀0.23モル%）を乳剤B-1とした。

【 0 0 7 5 】

「乳剤B-2：  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  をドーブした塩臭化銀立方体乳剤」（比較例）

乳剤B-1の調製方法において、該塩臭化銀微粒子中にその粒子形成中に  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  を粒子内に  $1.7 \times 10^{-4} \text{ mol/molAg}$  含有させておくことによって乳剤B-2を得た。さらに、乳剤B-2の調製方法において、溶液8に  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  をこの部分に添加される銀1モルに対して  $3 \times 10^{-8}$  モルの割合添加することによって乳剤B-3を得た。

【 0 0 7 6 】

「乳剤B-4：本発明の  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  をドーブした塩臭化銀立方体乳剤」（本発明）

乳剤B-2の調製方法において、溶液8に  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  をこの部分に添加される銀1モルに対して  $4 \times 10^{-7}$  モルの割合で添加することによって乳剤B-4を得た。

【 0 0 7 7 】

「乳剤B-5：  $[\text{Ir}(\text{O})\text{Cl}_5]^{4-}$  をドーブした塩臭化銀立方体乳剤」（参考例）

乳剤B-2の調製方法において、  $[\text{Ir}(\text{O})\text{Cl}_5]^{4-}$  が塩化銀ホスト粒子表面層20%内に銀1モルに対して  $3 \times 10^{-7}$  モルの割合で含まれるようにして添加することによって参考例の乳剤B-5を得た。

【 0 0 7 8 】

「乳剤C-1；塩沃化銀立方体乳剤の試料の調製」

石灰処理ゼラチンの3%水溶液に塩化ナトリウム3.5gを加え、N,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン（1%水溶液）を1.0ml添加した。この水溶液に硝酸銀0.8モル含む水溶液（溶液9）と塩化ナトリウムを0.8モル含む水溶液（溶液10）とを激しく攪拌しながら50℃で添加混合した。続いて硝酸銀0.20モルを含む水溶液（溶液11）と塩化ナトリウムを0.198モル含む水溶液（溶液12）とを激しく攪拌しながら50℃で添加混合した。溶液11の添加量の65%が添加されたときに、沃化カリウ

10

20

30

40

50



ムを 0.002 モル含む水溶液を添加混合した。その後 40 にて沈降水洗を行い脱塩を施した。さらに石灰処理ゼラチン 80.0 g を加え、乳剤の pH と pAg をそれぞれ 7.2 と 7.0 に調整した。この乳剤に金増感剤（塩化金酸） $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$ 、硫黄増感剤（トリエチルチオ尿素） $2.7 \times 10^{-6} \text{ mol/mol Ag}$ 、赤感性分光増感色素（G 及び H） $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/mol Ag}$  及び前記化合物 I を  $2.6 \times 10^{-3}$  モル添加し、60 にて最適に化学増感及び分光増感し、さらに 1 - (5 - メチルウレイドフェニル) - 5 - メルカプトテトラゾール  $7.7 \times 10^{-4} \text{ mol/mol Ag}$  を添加した。得られた塩沃化銀乳剤（沃化銀 0.2 モル %）を C-1 とした。

【0079】

「乳剤 C-2:  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  をドーブした塩沃化銀立方体乳剤」（比較例）

10

乳剤 C-1 の調製方法において、 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  が銀量で 95 から 98 % の粒子内位置に、全銀量で銀 1 モルに対して  $3 \times 10^{-8}$  モルの割合になる量を添加することによって乳剤 C-2 得た。

【0080】

「乳剤 C-3: 本発明の  $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  をドーブした塩沃化銀立方体乳剤」（本発明）

乳剤 C-2 の調製方法において、 $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  を銀量で 83 から 93 % の粒子内位置に、全銀量で銀 1 モルに対して  $8 \times 10^{-7}$  モルの割合で添加することによって乳剤 C-3 を得た。

【0081】

「乳剤 C-4:  $[\text{Ir}(\text{O})\text{Cl}_5]^{4-}$  をドーブした塩化銀立方体乳剤」（参考例）

乳剤 C-2 の調製方法において、 $[\text{Ir}(\text{O})\text{Cl}_5]^{4-}$  を銀量で 83 から 93 % の粒子内位置に、全銀量で銀 1 モルに対して  $6 \times 10^{-7}$  モルの割合で含まれるようにして添加することによって参考例の乳剤 C-4 を得た。

20

【0082】

こうして調製した乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子はいずれもほぼ等しく、平均辺長 0.5  $\mu\text{m}$  の立方体で、粒子サイズの変動係数は 0.08 であった。粒子サイズは粒子の投影面積と等価な円の直径の平均値をもって表し、粒子サイズ分布は粒子サイズ標準偏差を平均粒子サイズで割った値を用いた。

【0083】

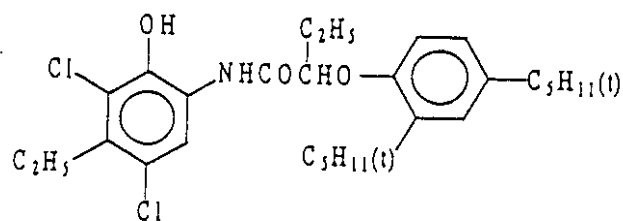
次にシアンカプラー（Exc-1）9.6 g および色像安定剤（Cpd-9）0.6 g、色像安定剤（Cpd-20）5.4 g、色像安定剤（Cpd-1）12 g、色像安定剤（Cpd-12）1.5 g、色像安定剤（Cpd-19）0.4 g、に酢酸エチル 25.0 cc および溶媒（solv-6）4.2 g を加え溶解し、この溶液を 10 % ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 20.0 cc を含む 10 % ゼラチン水溶液 402 cc に乳化分散させ乳化分散物 A を調製した。

30

【0084】

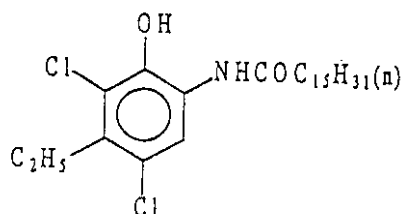
【化 11】

(Ex C-1) シアンカブラー



と

10



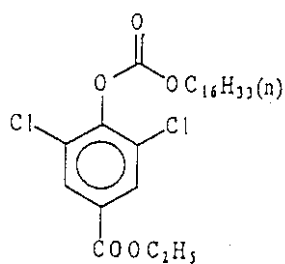
の 15 : 85 混合物 (モル比)

【 0 0 8 5 】

20

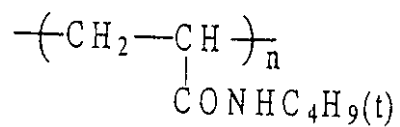
【 化 1 2 】

(Cpd-9) 色像安定剤



30

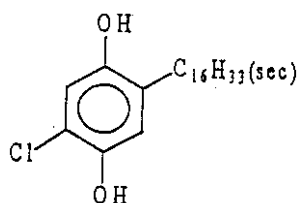
(Cpd-1) 色像安定剤



数平均分子量 60,000

40

(Cpd-12) 色像安定剤

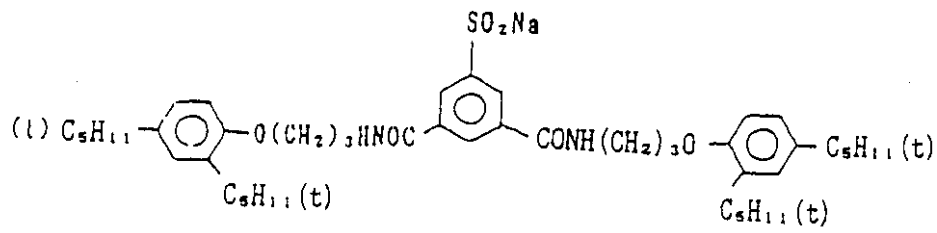


【 0 0 8 6 】

50

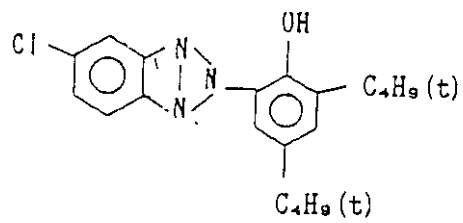
【化 1 3】

(Cpd-19) 色像安定剤

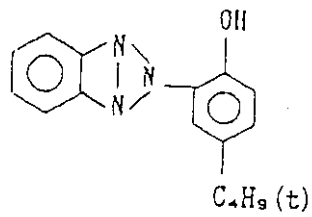


10

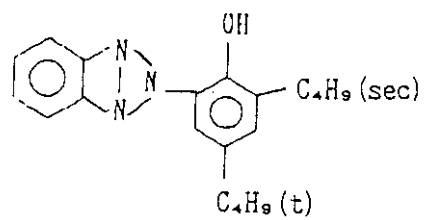
(Cpd-20) 色像安定剤



20



30



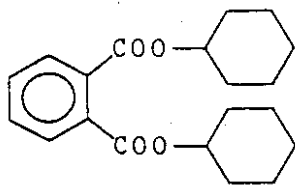
の 2 : 4 : 4 混合物 (重量比)

【0087】

【化 1 4】

40

(Solv-6)



【0088】

50

上記カプラーの乳化分散物を混合して第2表の組成となるように塗布液を調製し、ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に第1表の層構成で塗布し、第2表のような内容の13種類の感光材料（用いた乳剤と同じ名前を付けた）を作成した。乳剤層および保護層を塗布した側のポリエチレンには、二酸化チタンおよび微量の群青を含有する。各層の硬膜剤としては、1 - オキシ - 3 , 5 - ジクロロ - s - トリアジニアトリウム塩を用いた。

【 0 0 8 9 】

【 表 1 】

第1表		
第二層	(保護層) ゼラチン	1. 3 4 g/m <sup>2</sup>
第一層	(赤感層) 乳剤	0. 4 g/m <sup>2</sup>
	シアンカプラー (ExCl1)	0. 3 2 g/m <sup>2</sup>
	色像安定剤 (Cpd-9)	3 0 mg/m <sup>2</sup>
	色像安定剤 (Cpd-19)	2 0 mg/m <sup>2</sup>
	色像安定剤 (Cpd-20)	1 8 mg/m <sup>2</sup>
	色像安定剤 (Cpd-1)	4 0 mg/m <sup>2</sup>
	色像安定剤 (Cpd-12)	5 mg/m <sup>2</sup>
	溶媒 (Solv-6)	0. 1 4 g/m <sup>2</sup>
	ゼラチン	1. 3 4 g/m <sup>2</sup>
	両面ポリエチレンラミネート支持体	
支持体		

【 0 0 9 0 】

【 表 2 】

10

20

30

第2表

乳剤名	ハロゲン組成	粒子中の $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ イオン含有層	本発明の金属錯体	本発明の金属錯体含有層
A-1	AgCl	なし		なし
A-2	AgCl	粒子全体に均一		なし
A-3	AgCl	なし	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$	粒子全体に均一
A-4	AgCl	なし	$[\text{Ir}(\text{O})\text{Cl}_5]^{4-}$	粒子全体に均一
B-1	AgClBr	なし		なし
B-2	AgClBr	表面臭化銀含有層		なし
B-3	AgClBr	表面臭化銀含有層 + AgClホスト表面 20%		なし
B-4	AgClBr	表面臭化銀含有層	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$	AgClホスト表面 20%
B-5	AgClBr	表面臭化銀含有層	$[\text{Ir}(\text{O})\text{Cl}_5]^{4-}$	AgClホスト表面 20%
C-1	AgClI	なし		なし
C-2	AgClI	粒子内 95 から 98%		なし
C-3	AgClI	粒子内 95 から 98%	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$	粒子内 83 から 93%
C-4	AgClI	粒子内 95 から 98%	$[\text{Ir}(\text{O})\text{Cl}_5]^{4-}$	粒子内 83 から 93%

## 【0091】

これらの塗布試料の写真特性を調べるために以下のような実験を行った。まず、塗布試料に対して感光計（富士フィルム（株）製FWH型及び山下電装社製SMP-201A）を用いて、センシトメトリー用の階調露光を与えた。この時の露光量は300CMSにし、10秒の低照度と $10^{-6}$ 秒の高照度にて680nmの干渉フィルターを装着して露光した。その後、露光後10秒後と露光後2時間後に以下に示す発色現像処理を行った。

## 【0092】

（処理工程）	（温度）	（時間）
発色現像	35	45秒
漂白定着	35	45秒
水洗	28～35	90秒

## 【 0 0 9 3 】

発色現像液

トリエタノールアミン	8 . 1 2 g	
N , N - ジエチルヒドロキシルアミン	4 . 9 3 g	
蛍光増白剤 (チバガイギー社製 U V I T E X C K )	2 . 8 0 g	
4 - アミノ - 3 - メチル - N - エチル - N - [ - (メタンスルホンアミド) エチル ] -		
p - フェニレンジアミン硫酸塩	4 . 9 6 g	
亜硫酸ナトリウム	0 . 1 3 g	
炭酸カリウム	1 8 . 4 0 g	10
炭酸水素カリウム	4 . 8 5 g	
E D T A ・ 2 N a ・ 2 H <sub>2</sub> O	2 . 2 0 g	
塩化ナトリウム	1 . 3 6 g	
水を加えて	1 0 0 0 m l	
p H	1 0 . 0 5	

## 【 0 0 9 4 】

漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム ( 5 4 w t % )	1 0 3 . 0 m l	
N H <sub>4</sub> E D T A ・ F e	5 4 . 1 0 m g	
E D T A ・ 2 N a ・ 2 H <sub>2</sub> O	3 . 4 1 g	20
亜硫酸ナトリウム	1 6 . 7 1 g	
氷酢酸	8 . 6 1 g	
水を加えて	1 0 0 0 m l	
p H	5 . 4 4	

## 【 0 0 9 5 】

処理後の各試料の発色濃度を測定し、感度、階調を求めた。感度は、最低発色濃度より 1 . 0 高い発色濃度を与える露光量の逆数をもって規定し、試料B- 2 の室温下で 1 0 秒で露光したときの、露光後 1 0 秒で現像処理したときの感度を 1 0 0 としたときの相対値で表した。また、高照度不軌による階調変動は特に肩部の変動が顕著であるため、階調は、発色濃度 1 . 5 を与える露光量の対数と、 2 . 0 を与える露光量の対数との差で表した。この値が小さい方が、より硬調を意味する。この結果を第 3 表にまとめた。

30

## 【 0 0 9 6 】

【表 3】

第3表

試料名 ／乳剤名	10 秒露光		10 <sup>-6</sup> 秒露光		露光後現像するまでの経時 時間2時間での感度変化	備考
	感度	階調	感度	階調		
A-1	130	0.17	80	0.55	5	比較例
A-2	95	0.16	85	0.16	25	比較例
A-3	95	0.16	90	0.17	15	比較例
A-4	95	0.16	90	0.16	15	比較例
B-1	135	0.19	75	0.58	5	比較例
B-2	100	0.19	80	0.45	10	比較例
B-3	95	0.19	90	0.19	25	比較例
B-4	100	0.18	95	0.18	5	本発明
B-5	100	0.18	95	0.18	5	参考例
C-1	140	0.20	80	0.60	5	比較例
C-2	110	0.19	100	0.20	20	比較例
C-3	115	0.17	110	0.17	0	比較例
C-4	115	0.17	115	0.17	0	本発明 参考例

【0097】

この表から分かるように、乳剤A-1、B-1、C-1で、粒子中に $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ を単独でドーブしただけでは、高照度不軌は小さくなるものの、露光後処理までの時間による感度変動が大きい。一般式Ⅰのイリジウム錯体をドーブしたものは、露光後処理までの時間による感度変動を小さく保ったまま、高照度不軌を改良した。ところが、塩臭化銀層あるいは塩沃化銀層に一般式Ⅰのイリジウム錯体と一般式ⅠⅠのイリジウム錯体（ $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ ）とを併用してドーブしたものではさらに効果が大きかった。

【0098】

## 実施例 2

特開平 1 1 - 2 8 2 1 0 8 号公報の実施例の資料 4 0 5 の乳剤として本発明の乳剤 B - 4 又は C - 3を用いた各試料を作成し、同公報記載の方法で現像処理し、良好な結果を得た。

## 【 0 0 9 9 】

### 【発明の効果】

本発明により潜像安定性に優れ、かつ相反則不軌性に優れたハロゲン化銀写真感光材料を提供できた。



---

フロントページの続き

(72)発明者 松野 孝洋

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開平 1 1 - 2 0 2 4 4 0 ( J P , A )

特開平 0 7 - 0 7 2 5 7 6 ( J P , A )

特開平 1 1 - 2 9 5 8 4 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03C 1/09

G03C 1/035