

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) **公開特許公報** ( A )

(11)特許出願公開番号

**特開2001 - 356445**

( P 2 0 0 1 - 3 5 6 4 4 5 A )

(43)公開日 平成13年12月26日(2001.12.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup>	(参考)
G03C 1/498	504	G03C 1/498	504	2H123

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000 - 175143( P 2000 - 175143)

(22)出願日 平成12年 6 月12日(2000.6.12)

(71)出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1

(72)発明者 吉田 勝彦

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住

友精化株式会社精密化学品研究所内

(72)発明者 畑 啓之

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住

友精化株式会社精密化学品研究所内

(74)代理人 100086380

弁理士 吉田 稔 (外 2 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光材料、およびハロゲン含有化合物におけるハロゲンラジカル発生容易性の事前評価方法

(57)【要約】

【課題】 良好なカブリ抑制効果とともに画像安定効果をも発揮するトリプロモメチルスルホニル化合物を探索し、提供する。

【解決手段】 本発明に係るトリプロモメチルスルホニル化合物を含有する感光材料は、分子軌道法を用いる量子化学計算から求められた、フランク - コンドンの原理を考慮した炭素 - 臭素結合の励起エネルギーが  $294 \text{ kJ/mol}$  以下、基底状態に対する一重項状態のエネルギーが  $210 \text{ kJ/mol}$  以下、または基底状態に対する三重項状態のエネルギーが  $168 \text{ kJ/mol}$  以下のいずれかの条件を満たしている。好ましくは、トリプロモメチルスルホニル化合物が芳香族トリプロモメチルスルホニル化合物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フランク - コンドンの原理を考慮した分子軌道法を用いる量子化学計算から求められた、炭素 - 臭素結合の基底状態に対する励起エネルギーが  $294 \text{ kJ/mol}$  以下である、トリプロモメチルスルホニル化合物を含有する感光材料。

【請求項 2】 分子軌道法を用いる量子化学計算から求められた、炭素 - 臭素結合の基底状態に対する一重項状態のエネルギーが  $210 \text{ kJ/mol}$  以下である、請求項 1 に記載の感光材料。

【請求項 3】 分子軌道法を用いる量子化学計算から求められた、炭素 - 臭素結合の基底状態に対する三重項状態のエネルギーが  $168 \text{ kJ/mol}$  以下である、トリプロモメチルスルホニル化合物を含有する感光材料。

【請求項 4】 分子軌道法を用いる量子化学計算から求められた、炭素 - 臭素結合の基底状態に対する一重項状態のエネルギーが  $210 \text{ kJ/mol}$  以下であり、三重項状態のエネルギーが  $168 \text{ kJ/mol}$  以下である、請求項 1 に記載の感光材料。

【請求項 5】 トリプロモメチルスルホニル化合物が芳香族トリプロモメチルスルホニル化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感光材料。

【請求項 6】 ハロゲン含有化合物における光照射によるハロゲンラジカル発生の容易さを事前に評価する方法であって、この化合物の炭素 - ハロゲン結合のフランク - コンドンの原理を考慮した励起エネルギー、一重項状態のエネルギーおよび三重項状態のエネルギーを分子軌道法を用いる量子化学計算から求め、得られた各エネルギーからハロゲンラジカル発生の容易さを推定する、ハロゲンラジカル発生容易性の事前評価方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カブリ抑制剤としてトリプロモメチルスルホニル化合物を含有し、感度低下や色調悪化を起こさず、かつ画像形成後は、画像の保存安定性に優れた感光材料に関する。さらに、本発明は、感光材料の成分として用いられるトリプロモメチルスルホニル化合物等のハロゲン含有化合物における光照射または加熱による臭素ラジカル発生の容易さについての事前評価方法にも関する。

## 【0002】

【従来の技術】通常、感光材料は還元可能な銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、還元剤およびカブリ抑制剤とをバインダーマトリックス中に分散させた状態で含有している。上記感光材料は常温で安定であるが、露光後の現象により、還元可能な銀源（酸化剤として機能する）が還元剤と酸化還元反応を経て銀を生成する。この酸化還元反応は、露光で発生した潜像核（銀）の触媒作用によって促進され、露光領域中の銀源の反応によって生成した銀は黒色画像と

なり、これが非露光領域と対象をなし、画像が形成される。しかしながら、非露光領域においても最少ではあるが銀粒子が析出することがあるので（カブリ現象）、画像が不鮮明とならないようにするためにカブリ抑制剤が感光材料中に添加されている。

【0003】このようなカブリ抑制剤としては、従来水銀化合物を用いる方法が一般的に行われてきた。しかし、水銀化合物を用いる方法は、環境保護の観点から好ましくなく、非水銀系のカブリ抑制剤の開発が望まれている。

【0004】ところで、非水銀系のカブリ抑制剤として、近年分子中にトリプロモメチルスルホニル基を有するトリプロモメチルスルホニル化合物が注目され、種々の技術が開示されている。トリプロモメチルスルホニル化合物は、光反応における反応開始剤としても用いることができ、例えばフォトレジスト用としても多くの提案がなされている。カブリ抑制剤として、また光反応の反応開始剤として上記トリプロモメチルスルホニル化合物が用いられる理由は、基本的には光のエネルギーによって解裂された炭素 - 臭素結合から発生した臭素ラジカルが、光反応においては反応開始剤として作用し、感光材料においては非露光領域における銀源の分解を抑制するためである。さらに、臭素ラジカルはカブリ防止効果を発揮するばかりでなく、画像の保存安定性に効果があることも知られている（Replacement of Mercury Antifogants for Photothermographic Imaging Materials, IS&T's 50th Annual Conference(1997)）。

【0005】トリプロモメチルスルホニル化合物を、光反応の開始剤、カブリ抑制剤または画像保存安定剤として提案している文献の例としては、例えば特開昭 50 - 137126、特公昭 54 - 165、特開平 6 - 340611、特開平 7 - 2781、特開平 7 - 5621、特開平 9 - 160164、特開平 9 - 160166、特開平 9 - 160167、特開平 9 - 244177、特開平 9 - 244178、特開平 9 - 258367、特開平 9 - 265150、特開平 9 - 281640、特開平 9 - 319022、特開平 10 - 171063、特開平 10 - 339934、特開平 11 - 43483、特開平 11 - 44930、特開平 11 - 202444、特開平 11 - 231460、特開平 11 - 242304 等の各公報が挙げられる。

【0006】上記先行技術においては、実際に多数の化合物を合成し、トライアル・アンド・エラーを基本とするスクリーニングにより目的とするトリプロモメチルスルホニル化合物を得たり、あるいは特開平 9 - 265150、特開平 11 - 242304 等に示されているように、ハメットの置換基定数（例えば、臭素においては  $0.23$ ）を指標として、トリプロモメチルスルホニル化合物の活性を推定する方法が行われてきた。

【0007】しかしながら、カブリ抑制効果や画像保存

10

20

30

40

50

安定化効果には、トリプロモメチルスルホニル化合物の光照射下における臭素ラジカル発生能力が大きく関係していると考えられ、励起状態での上記トリプロモメチルスルホニル化合物の挙動を推定することが必要になる。従って、目的とする上記トリプロモメチルスルホニル化合物を見出すためには、基底状態でのみ適用し得るハメットの置換基定数を用いて、励起状態でのトリプロモメチルスルホニル化合物の挙動を推定することは困難である。

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】そこで、本発明は、複雑な操作や時間を掛けて各種トリプロモメチルスルホニル化合物を合成し、トライアル・アンド・エラーを行うスクリーニング法によることなく、また上記ハメットの置換基定数を用いることなく、励起状態でのトリプロモメチルスルホニル化合物の挙動を推定して、良好なカブリ防止効果とともに形成された画像の画像安定化効果をも発揮するトリプロモメチルスルホニル化合物を探索し、提供することをその課題とする。

【 0 0 0 9 】

【 発明の開示 】感光材料においては、既述したように、例えば加熱して現像する場合、銀源の酸化還元反応は、露光で発生した潜像核の触媒作用によって促進される。詳細には、露光により微量に発生した銀原子（潜像核）が触媒作用を示し、近傍の銀源の還元反応を加速させ、潜像銀原子の周囲に銀原子が目に見える形にまで凝集してくることによって画像の形成が実現される。このとき、カブリ抑制剤が加えられていなければ、露光部分以外にも生じた微少な銀原子の周囲にも銀源からの銀原子が凝集し、その結果、形成された画像に対するカブリとなって現れる。

【 0 0 1 0 】一方、カブリ抑制剤としてのトリプロモメチルスルホニル化合物を加え過ぎると、露光により微量に発生した銀原子（潜像）がトリプロモメチルスルホニル化合物より生じた臭素原子（ラジカル）により酸化されて消失する結果、本来形成されるべき画像が実現されない結果となる。

【 0 0 1 1 】また、画像保存時の保存安定性の見地からは、保存中、新たに発生する潜像中の銀核を消失させるに十分な臭素ラジカルを、トリプロモメチルスルホニル化合物の分解により生じ続けさせる必要がある。この銀核は画像に光が当たった場合に、画像中に残存する感光性の臭化銀より発生すると考えられるが、このときトリプロモメチルスルホニル化合物も同様に光を受けて、上記銀核を消失させるに十分な量の臭素ラジカルを発生できるようにしておけばよい。

【 0 0 1 2 】すなわち、光を受けた場合にラジカル発生能力の大きいトリプロモメチルスルホニル化合物を分子設計し、感光材料に配合すればよいことになる。少量の光を受けて効率的にラジカルを発生させるトリプロモメ

チルスルホニル化合物はフォトレジストや酸発生剤としても応用することが可能である。

【 0 0 1 3 】カブリ抑制剤、画像保存安定剤として良好な効果を発揮するための条件は、光が当たったときに効率的に臭素ラジカルを発生することである。このためにはトリプロモメチルスルホニル化合物における、炭素 - 臭素結合の光解裂速度 / 熱解裂速度の比率を大きくする必要があり、本発明においては、この比率を推定するために、分子軌道法を用いる量子化学計算を行う。

10 【 0 0 1 4 】まず、トリプロモメチルスルホニル化合物の炭素 - 臭素結合の熱的ラジカル解裂に要する活性化エネルギーを、上記量子化学計算によって求めた。なお、量子化学計算の詳細については後述する。その結果、多少のパラッキはあるがトリプロモメチルスルホニル化合物の種類には関係なく、ほぼ  $210 \text{ kJ/mol}$  であることが明らかとなった。従って、光が当たったときに効率的に臭素ラジカルを発生させるためには、光による励起エネルギーの小さなトリプロモメチルスルホニル化合物を用いて光解裂速度を大きくし、光解裂速度 / 熱解裂速度の比率を大きなものとなるようにすればよい。

20 【 0 0 1 5 】さらに、たとえ励起エネルギーが大きく、光により炭素 - 臭素結合の解裂が起こりにくいトリプロモメチルスルホニル化合物であっても、光が当たると徐々にではあるが寿命の長い三重項状態に遷移する。この励起三重項エネルギーが基底状態に対して  $168 \text{ kJ/mol}$  以下の化合物は、良好な臭素ラジカル発生剤として作用しうることが推定される。

30 【 0 0 1 6 】上記の想定のもとに、種々のトリプロモメチルスルホニル化合物について、( 1 ) 基底状態、( 2 ) 励起状態（フランク - コンドンの原理を考慮、励起一重項 F - C と記載）、( 3 ) 励起一重項、( 4 ) 励起三重項の 4 つの状態で、生成エネルギーの量子化学計算を行い、机上でのスクリーニングを行った。なお、( 2 ) のフランク - コンドンの原理は電子の状態変化が原子位置（分子構造）の状態変化よりも著しく速いとする原理であり、基底状態で得られた最適構造を変化させることなく、励起一重項を計算した。上記 ( 3 )、( 4 ) は分子構造を最適化しながら一重項状態および三重項状態での生成エネルギーを求めた。

40 【 0 0 1 7 】上記計算の結果、通常、各種のトリプロモメチルスルホニル化合物の励起エネルギー（励起一重項 F - C の生成エネルギーと基底状態の生成エネルギーの差）は  $210 \sim 504 \text{ kJ/mol}$  と大きな広がりがあることが明らかとなった。しかしながら、カブリ抑制剤として機能するとともに画像安定剤としての効果を発揮するためには、トリプロモメチルスルホニル化合物中の炭素 - 臭素結合が速やかに解裂されなければならない、上記励起エネルギーが小さなことが絶対条件である。そこで、本発明者等は、従来報告されているトリプロモメチルスルホニル化合物の中、カブリ抑制剤として機能するとともに

画像安定剤としての効果を発揮している化合物について上記励起エネルギーを吟味したところ、この値が  $294 \text{ kJ/mol}$  以下の化合物が好ましく用いられることを見出した。

【0018】すなわち、本発明の第1の側面によれば、フランク-コンドンの原理を考慮した分子軌道法を用いる量子化学計算から求められた、炭素-臭素結合の基底状態に対する励起エネルギーが  $294 \text{ kJ/mol}$  以下である、トリプロモメチルスルホニル化合物を含有する感光材料が提供される。

【0019】上記と同様にして一重項状態のエネルギー（一重項の生成エネルギーと基底状態の生成エネルギーの差）について吟味したところ、 $210 \text{ kJ/mol}$  以下のトリプロモメチルスルホニル化合物が好ましいことを見出した。

【0020】また、同様にして、三重項状態のエネルギー（三重項の生成エネルギーと基底状態の生成エネルギーの差）について吟味したところ、 $168 \text{ kJ/mol}$  以下のトリプロモメチルスルホニル化合物が好ましいことを見出した。

【0021】さらに、以上の条件を充足するトリプロモメチルスルホニル化合物は、スルホニル基が芳香族環に直接結合したものである場合が殆どであることが分かった。

【0022】一方、本発明の第2の側面によれば、ハロゲン含有化合物における光照射によるハロゲンラジカル発生の容易さを事前に評価する方法であって、この化合物の炭素-ハロゲン結合のフランク-コンドンの原理を考慮した励起エネルギー、一重項状態のエネルギーおよび三重項状態のエネルギーを分子軌道法を用いる量子化学計算から求め、得られた各エネルギーからハロゲンラジカル発生の容易さを推定する、ハロゲンラジカル発生容易性の事前評価方法が提供される。

【0023】以上の事前評価方法は、必ずしも感光材料の成分としてのトリプロモメチルスルホニル化合物に限定されず、光照射によりハロゲンラジカルを生成するいかなるハロゲン含有化合物の評価にも適用することができる。そして、その評価方法により分子設計されて得られたハロゲン含有化合物は、感光材料におけるカブリ抑制剤や画像安定剤としてのみならず、重合等における光反応開始剤等の他の用途にも利用できるのである。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明における量子化学計算は、量子化学計算プログラム、MOPAC 97 (FUJITU製)を用いて行った。MOPACは、近年、有機化学の分野で多用される半経験的分子軌道法で、有機化合物の分子の状態、たとえば基底状態、励起状態等における分子構造、生成エネルギー、結合エネルギー、最高被占軌道 (HOMO; Highest Occupied Molecular Orbital)、最低空軌道 (LUMO; Lowest Unoccupied Molecular Orbita

l)の他、化学的、物理的に有用なデータを計算で求めることができる。MOPACの計算方法には、MINDO/3法、MNDO法、AM1法、PM3法があるが、本発明においては、硫黄、塩素、臭素原子が含まれる化合物に好適に用いられるPM3法 (Parametric Method 3)を用いて計算を行った。

【0025】その結果、カブリ抑制剤として機能するとともに画像安定剤としての効果を発揮するトリプロモメチルスルホニル化合物は、既述したように、炭素-臭素結合の励起エネルギーが  $294 \text{ kJ/mol}$  以下、炭素-臭素結合の一重項状態のエネルギーが  $210 \text{ kJ/mol}$  以下、あるいは、炭素-臭素結合の三重項状態のエネルギーが  $168 \text{ kJ/mol}$  以下のいずれかの条件を満たしていることを見出した。このような条件を満たしているトリプロモメチルスルホニル化合物においては、励起一重項 F-C では炭素-臭素結合の結合力が約  $1/2$  と弱くなっていることが量子化学計算により確認され、また、励起一重項および励起三重項においては、3つの炭素-臭素結合のうちの1つの結合が伸びて切れかかっていることが示唆される。従って、炭素-臭素結合の励起エネルギーが  $294 \text{ kJ/mol}$  以下、炭素-臭素結合の一重項状態のエネルギーが  $210 \text{ kJ/mol}$  以下、または炭素-臭素結合の三重項状態のエネルギーが  $168 \text{ kJ/mol}$  以下であるトリプロモメチルスルホニル化合物は比較的容易に臭素ラジカルを生成すると予想できる。

【0026】上記した条件を満たすトリプロモメチルスルホニル化合物としては、例えば、芳香族環に直接トリプロモメチルスルホニル基が結合した芳香族トリプロモメチルスルホニル化合物が挙げられる。

【0027】基本となる芳香族環としては、ベンゼン環、フルベン環、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、アセナフチレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、トリフェニレン環、ピレン環、クリセン環、ナフタセン環、ピセン環、ペリレン環等の炭環式芳香族環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、フラザン環、チアゾール環、イソチアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、テトラジン環、オキサジン環、チアジン環、チオナフテン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、イソインドール環、インドリジン環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、プリン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、シンノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、プテリジン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、キサンテン環、チオキサンテン環、アクリジン環、チアントレン環、フェナジン環、フェノキサチン環、フェノ

チアジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナゾン環等の複素環、ベンゾキノロン環、ナフトキノロン環、フェナントレンキノロン環、アントロン環、アントラキノロン環、ピロン環、クマリン環、イソクマリン環、クロモン環、フラボン環、キサントニン環等の含カルボニル芳香族環等が例示され、これらの芳香族環が直接に、あるいは置換基を介して相互に結合していてもよい。

【0028】またこれらの芳香族環は置換されていてもよく、置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、ヒドロキシル基、フェノキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ホルミル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、チオール基、硫化アルキル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、スルホニウム基、ポリフルオロアルキル基、シリル基、環状炭化水素基、芳香族環基、複素環基等があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】上記した芳香族トリプロモメチルスルホニル化合物のうち、励起エネルギー（励起一重項F-Cの生成エネルギーと基底状態の生成エネルギーの差）が294 kJ/mol以下のものとしては、たとえば、トリプロモメチルスルホニルベンゼン、2-クロロトリプロモメチルスルホニルベンゼン、2,3-ジクロロトリプロモメチルスルホニルベンゼン、2,6-ジクロロトリプロモメチルスルホニルベンゼン、3,5-ジクロロトリプロモメチルスルホニルベンゼン、2-ブロモトリプロモメチルスルホニルベンゼン、3-ブロモトリプロモメチルスルホニルベンゼン、2,3-ジブロモトリプロモメチルスルホニルベンゼン、2,4-ジブロモトリプロモメチルスルホニルベンゼン、2,5-ジブロモトリプロモメチルスルホニルベンゼン、2,6-ジブロモトリプロモメチルスルホニルベンゼン、2,3,4,5,6-ペンタブロモトリプロモメチルスルホニルベンゼン、3-トリプロモメチルスルホニルチオフェン、4-(メチル)トリプロモメチルスルホニルベンゼン、4-(トリフルオロメチル)トリプロモメチルスルホニルベンゼン、4-(ヒドロキシ)トリプロモメチルスルホニルベンゼン、4-(メトキシ)トリプロモメチルスルホニルベンゼン、4-(アセチル)トリプロモメチルスルホニルベンゼン、4-(ニトロ)トリプロモメチルスルホニルベンゼン、2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、3-クロロ-2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、3-ブロモ-2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、6-ブロモ-2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、6-クロロ-2-(トリプロモ

メチルスルホニル)ピリジン、3-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、2-クロロ-3-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、4-クロロ-3-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、5-クロロ-3-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、2-ブロモ-3-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、5-ブロモ-3-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、6-ブロモ-3-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン-N-オキシド、2,6-ジ(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、トリプロモメチルスルホニルピラジン、3-クロロ-2-トリプロモメチルスルホニルピラジン、2-(トリプロモメチルスルホニル)ナフタレン、2-(トリプロモメチルスルホニル)キノリン、1,4-ジ(トリプロモメチルスルホニル)ベンゼン、4,4'-ジ(トリプロモメチルスルホニルフェニル)スルホン、4-(トリプロモメチルスルホニル)ベンゾフェノン等があげられる。

【0030】さらに、上記芳香族トリプロモメチルスルホニル化合物のうち、励起エネルギーが294 kJ/mol以下であり、炭素-臭素結合の一重項状態のエネルギーが210 kJ/mol以下で、かつ、炭素-臭素結合の三重項状態のエネルギーが168 kJ/mol以下であるという全ての条件を同時に充足する化合物が好ましく用いられる。その例を下記に例示する。なお、化合物名の後に既述のMOPACによって計算された3種類のエネルギーをkJ/molの単位で表示した。

【0031】すなわち、上記の条件を満たす芳香族トリプロモメチルスルホニル化合物としては、たとえば、トリプロモメチルスルホニルベンゼン(251、193、130)、3,5-ジクロロトリプロモメチルスルホニルベンゼン(248、193、103)、2-ブロモトリプロモメチルスルホニルベンゼン(256、201、134)、4-(メチル)トリプロモメチルスルホニルベンゼン(272、193、159)、4-(トリフルオロメチル)トリプロモメチルスルホニルベンゼン(247、193、134)、2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン(251、201、130)、3-ブロモ-2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン(260、197、168)、3-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン(269、197、130)、4-クロロ-3-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン(244、151、126)、2-トリプロモメチルスルホニルピラジン(247、193、163)等があげられる。

【0032】上記した各種芳香族トリプロモメチルスルホニル化合物のうち、トリプロモメチルスルホニルベンゼン、4-(メチル)トリプロモメチルスルホニルベンゼン、4-(トリフルオロメチル)トリプロモメチルスルホニルベンゼン、2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、3-クロロ-2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、3-ブロモ-2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、6-ブロモ-2-(トリプロモメチルスルホニル)ピリジン、6-クロロ-2-(トリプロモ

ル)ピリジン、2-トリプロモメチルスルホニルピラジンは既知の化合物として入手できる。また、それ以外の芳香族トリプロモメチルスルホニル化合物も、前駆体である対応するメチルチオ体(芳香族-SCH<sub>3</sub>)、あるいはチオ酢酸体(芳香族-SCH<sub>2</sub>COOH)を過酸化水素で酸化(芳香族-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)した後に次亜臭素酸ソーダで目的のトリプロモメチルスルホニル化合物とすることができる。あるいは1ステップで前駆体を次亜臭素酸のみで処理することにより目的とする芳香族トリプロモメチルスルホニル化合物を得ることができる。

【0033】本発明のトリプロモメチルスルホニル化合物の添加量は、銀に対してモル比で0.0001~1、好ましくは0.001~0.3添加することが好ましい。

【0034】感光材料の現像方法はとくに限定されないが、熱現像処理法を用いて写真画像を形成する方法が好ましく用いられる。

【0035】また、本発明の感光材料は、上記トリプロモメチルスルホニル化合物以外に、還元可能な銀源、触媒活性量の光触媒、および還元剤をバインダーマトリックス中に分散した状態で含有される。

【0036】本発明において用いられる還元可能な銀塩としては、例えば有機酸およびヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖の脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。脂肪族カルボン酸としては、例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等であるが、ベヘン酸との銀塩等が好適に用いられる。還元可能な銀塩の添加量は、銀量として好ましくは1m<sup>2</sup>当たり0.3g~3gである。

【0037】本発明で用いられる触媒活性量の光触媒としては例えばハロゲン化銀が用いられる。ハロゲン化銀の組成はとくに制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。ハロゲン化銀は有機銀塩とハロゲンイオンとの反応による有機銀塩中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製しても良いし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加してもよい。一般にハロゲン化銀は有機銀塩に対して0.75~30重量%の量で含有することが好ましい。

【0038】本発明の感光材料に添加される好適な還元剤の例としては、アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物、アミノリダクトン類エステル、N-ヒドロキシ尿素誘導体、アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類、ホスファアミドフェノール類、ホスファアミドアニリン類、ポリヒドロキシベンゼン類、スルフヒドロキサム酸類、スルホンアミドアニリン類、2-テトラゾリルチオヒドロキノン類、テトラヒドロキノキサリン類、アミドオキシン類、アジン類等があげられ、それらを組み合わせ用いてもよい。特に好ましい還元剤はヒンダードフ

エノール類である。還元剤の使用量は、好ましくは銀1モルあたり0.01~10モル、さらに好ましくは0.01~1.5モルである。

【0039】本発明にかかる感光材料に好適に用い得るバインダーとしては、ゼラチン、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、ポリビニルピロリドン、カゼイン、デンプン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメチルメタクリル酸、ポリ塩化ビニル、フェノキシ樹脂、ポリエポキシ、ポリカーボネート、ポリビニルアセテート、コポリスチレン-無水マレイン酸、コポリスチレン-アクリロニトリル、コポリスチレン-ブタジエン等があげられる。

【0040】感光材料にはさらにレーザ光でトリプロモメチルスルホニル化合物を分光増感させるための増感色素を添加してもよい。この色素は分光増感さえ行い得れば特に限定されないが、例えば、シアニン色素類、メロシアニン類、ジカルボシアニン類、トリカルボシアニン類等が好適に用いられる。これらの色素は単独で用いても、組み合わせ用いてもよい。露光にはArレーザ(488nm)、He-Neレーザ(633nm)、赤色半導体レーザ(670nm)、赤外半導体レーザ(780nm、830nm)の使用が好ましい。

【0041】本発明の感光材料は常温で安定であるが、露光後熱現像処理法により、例えば80~140に加熱して現像する。加熱により、還元可能な銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応が行われ、銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対象をなし、画像の形成がなされる。

【0042】

【実施例】以下、実施例を挙げて本特許の内容をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0043】

【実施例1】(感光性乳剤の調製)1リットルの蒸留水にステアリン酸10g、ベヘン酸50gを添加し、85で攪拌しながら1.5Nの水酸化ナトリウム溶液115mlを添加し、その後40%硝酸5mlを添加した。その後35に冷却し、35で激しく攪拌しながら1N硝酸銀溶液200mlを添加し、90分間攪拌を続けた。引き続き、7gのポリビニルブチラールを330mlの酢酸エチルに溶解した液を加え、攪拌を止めて静置した。静置後、水層をそれに含まれる塩と共に除去して油層を得、脱溶媒して痕跡の水を抜いた後、22gのポリビニルブチラールを280mlのイソプロパノールに溶解した液を添加して50で激しく攪拌した。さらに、0.7gのN-プロモサクシンイミドを50mlの

アセトンに溶解した液を添加し、120分攪拌して感光性乳剤を得た。

【0044】(感光層)2軸延伸された厚さ175 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを支持体とし、下記組成の感光材料を溶媒(メチルエチルケトン)に溶解させたものを塗布して感光層とした。

【0045】(感光層組成)

感光性乳剤：銀換算として、1.75 g/m<sup>2</sup>

ビリジニウムヒドロプロミドペルプロミド：0.15 mol/m<sup>2</sup>

臭化カルシウム：0.18 mmol/m<sup>2</sup>

2-(4-クロロベンゾイル)安息香酸：1.5 mmol/m<sup>2</sup>

メロシアニン系増感色素：4.2  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>

2-メルカプトベンズイミダゾール：3.2 mmol/m<sup>2</sup>

別表1のChemistry1と表示された化合物：0.2 mmol/m<sup>2</sup>

【0046】(表面保護層)支持体上に、上記組成の感光層を形成した後、感光層を保護するため、下記組成の表面保護層を塗布し、乾燥して塗布試料を得た。

【0047】(表面保護層組成)

セルロースアセテート：4 g/m<sup>2</sup>

フタラジン：3.2 mmol/m<sup>2</sup>

4-メチルフタル酸：1.6 mmol/m<sup>2</sup>

テトラクロロフタル酸：0.8 mmol/m<sup>2</sup>

テトラクロロフタル酸無水物：0.9 mmol/m<sup>2</sup>

溶媒：メチルエチルケトン

【0048】

【実施例2～5および比較例1】別表1において、実施例1で用いられたChemistry1と表示された化合物に代えて、それぞれChemistry2、3、4、5、6と表示された化合物を用いて実施例1と同様にして塗布試料を得、実施例2、3、4、5および比較例1とした。

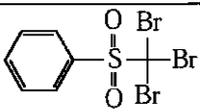
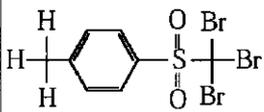
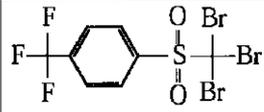
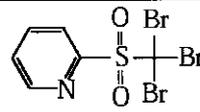
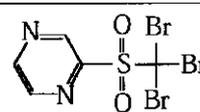
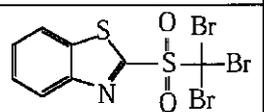
10 【0049】(センシトメトリーの評価)上記で作成した感光材料を半切サイズに加工し、830nmのレーザーダイオードを垂直面より13°傾いたビームで露光した。その後ヒートドラムを用いて120×15秒かけて熱現像処理し、そのときのカブリ値の測定を行った。その結果は、別表1に示している。

【0050】(画像保存性の評価)センシトメトリー評価と同様の処理をした2枚の試料を、1枚は25%、55%で7日間遮光保存し、もう1枚は25%、55%で7日間自然光に晒した後、両者のカブリ部分の濃度を測定した。その結果も別表1に示す。なお、カブリの増加は、自然光に晒した時のカブリと遮光保存した時のカブリの差で表した。

【0051】

【表1】

20

No.	化合物	エネルギー (kJ/mol)			相対 感度	カブリ値	カブリ の増加
		励起	一重項	三重項			
実施例1	 Chemistry 1	251	193	130	104	0.21	0.02
実施例2	 Chemistry 2	272	193	159	103	0.21	0.02
実施例3	 Chemistry 3	247	193	134	105	0.21	0.01
実施例4	 Chemistry 4	251	201	130	105	0.22	0.01
実施例5	 Chemistry 5	247	193	163	103	0.21	0.02
比較例1	 Chemistry 6	398	138	218	100	0.4	0.05

## 【 0 0 5 2 】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、カブリ防止効果を発揮するとともに画像保存安定性に優れたトリプロモメチルスルホニル化合物を、フランク - コンドンの原理を考慮した励起状態、一重項状態、三重項

状態の各状態における炭素 - 臭素結合のエネルギーを分子軌道法を用いる量子化学計算し、その結果をスクリーニングにすることによって、簡単に探索し提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤澤 映志  
兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住  
友精化株式会社精密化学品研究所内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB29 BB00  
BB28 CB00 CB03