多ハロゲン化合物を用いる光印写材料の可能性

(昭和45年7月10日受理)

井上英一・小門 宏・清水 勇・高橋洋之介^{*1}

数多い非銀塩感光材料の共通の欠陥は、銀塩感光材料に比較し光感度が低いことであろう。特に、有機化合物において光信号を記録する場合、その光化学反応の量子収率で、その光感度が規制されることで光感度の飛躍的改良が困難である。その中で、 CBr_4 、 CCl_4 などの多ハロゲン化合物と芳香族アミン類とからなる感光材料¹⁾は、光化学反応をトリガーとし、連鎖反応により光信号を増幅できる特徴を持ち、高光感度記録材料として期待される。

同様に、多ハロゲン化合物はアルコールのような水素供与性溶媒中で紫外光照射により、高収量で酸性化合物を生成するので、スピロピランの発色種のような酸により色変化する色素分子を共存せしめることにより、光信号を高感度に記録する材料に応用できる可能性がある²⁾。

本報告では、 CCl_4 -アルコール系における紫外線照射による酸生成効率に影響する諸因子を検討した結果を報告する。

一定光強度 ($I_0 = 1.0 \times 10^{14}$ quanta/sec·ml) の UV 光 (2537 Å) を CCl_4 アルコール溶液に照射した時、照射時間 (t) における生成された水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ ^{*2} と塩素イオン濃度 $[\text{Cl}^-]$ ^{*3} の関係は図1に示すように、光照射時間とともに増加する。 H^+ 、 Cl^- 生成に関する量子収率 (ϕ)^{*4} は $\phi_{\text{H}^+} = 580$ 、 $\phi_{\text{Cl}^-} = 300$ とそれぞれ非常に高い値を示した。このように、 H^+ 、 Cl^- 生成の量子

図1 CCl_4 -イソプロピルアルコール (1:1 容量比) の光照射による酸および塩素イオン生成
励起光: 2537 Å, 光強度: 10^{14} quanta/sec·ml

収率が1より遙かに大きな値を示すことは、この系でも光エネルギーをトリガーとする連鎖反応過程が起こっているものと思われる。生成される酸性物質として HCl が考えられるが、その生成比 ($\text{H}^+/\text{Cl}^- = 2$) から、 HCl 以外の酸性物質が生成している。

CCl_4 -アルコール溶液にスピラン (1,3,3-トリメチルスピロ[インドリン-2,2'-(6'-ヒドロキシ)ベンゾピラン]) を添加すると紅色 (吸収極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 545$ nm) を示すが、UV 光照射により、黄色 ($\lambda_{\text{max}} = 425$ nm) に変化する。これはスピランの発色種 (B) (メロシアン色素型分子) から、光化学反応により生成された H^+ の存在で (1) 式に示すように塩型発色種 (C) に変化するためと思われる³⁾。

試料と同一組成の溶液に塩酸添加した時の (B) の吸収極大波長 (545 nm) の吸光度の関係を検量線として、各試料の UV 光照射による H^+ 生成量を分光法により測定、換算して求めた。

CCl_4 -メタノール系で、その組成を変えた時の H^+ 生成量を UV 照射時間に対し図2に示す。一定光強度 ($I_0 = 1.0 \times 10^{14}$ quanta/sec·ml) 照射下で H^+ の生成速度 $d[\text{H}^+]/dt$ は溶液の組成により変化する。 H^+ 生成反応は CCl_4 の UV 光吸収により起こる (CH_3OH はこの波長: 2537 Å を吸収しない) ので、 CCl_4 濃度の増加に比例し、光化学反応過程の速度は増加するが、後続す

図2 CCl_4 -メタノール系の光照射による酸濃度変化
光強度: 10^{14} quanta/sec·ml
 CCl_4 含量 1: 10 vol %, 2: 50 vol %, 3: 80 vol %

*1 Eiichi INOUE, Hiroshi KOKADO, Isamu SHIMIZU, Yonosuke TAKAHASHI 東京工業大学印写工学研究施設：東京都目黒区大岡山。

1) R. H. Sprague, H. L. Fichter, E. Wainer. *Photogr. Sci. Eng.*, 5, 98 (1961).

2) 清水, 小門, 井上, 工化, 71, 1449 (1968).

*2 光照射後の溶液を水で希釈後 NaOH 溶液により中和滴定した。

*3 Vorhard 法により求めた。

*4 量子収率 (ϕ) は t とともに減少する。この場合は $\lim_{t \rightarrow 0} \phi(t)$ を示した。

3) 清水, 小門, 井上, 日化, 89, 755 (1968).

図 3 CCl_4 -アルコール類の光照射による酸生成速度 ($\bar{v}_{\text{H}^+}$) の組成による変化

光強度: 10^{14} quanta/sec·ml

○: メタノール, ⊙: イソプロピルアルコール, ●: エタノール

る連鎖反応過程の展開過程は、 CH_3OH 量に依存するため、 $\bar{v}_{\text{H}^+}$ は CCl_4 含量 60 (容量) % で極大値を示す。各種アルコール類- CCl_4 系について、それぞれの組成における $\bar{v}_{\text{H}^+}$ の値を図 3 に示す。この結果から、 $\bar{v}_{\text{H}^+}$ の値は用いるアルコールの種類によって異なり、メタノールに比較し、イソプロピルアルコールでは著しく高い値が認められた。 CCl_4 の光分解反応を開始過程とする H^+ 生成連鎖反応過程では展開反応過程でアルコール分子からの分解生成ラジカルが $\bar{v}_{\text{H}^+}$ の値に重要な影響を与え、メタノールより、イソプロピルアルコールの方が展開反応に有利であることがわかる。詳細な反応機構については明らかでない。

印写材料として、光信号の記録性を考えると、その効率 (光感度) は $\bar{v}_{\text{H}^+}$ の値に支配される。

$\bar{v}_{\text{H}^+}$ の照射光強度依存性は図 4, (2) 式に示されるような関係が得られた。

$$\bar{v}_{\text{H}^+} = A \cdot I_0^{0.8} \quad (2)$$

A: 定数, I_0 : 入射光強度

この結果から、 H^+ 生成反応が、その開始反応が (3) 式で示される光強度 (I_0) に比例する過程であることが予想されるのに対し、後続する複雑な展開反応、停止反応過程が含まれ、これらの反応の制御が、感光材料の感度を改良するのに必要であろう。

また、溶存気体 (主に酸素) の及ぼす効果は図 5 に示すように

図 4 CCl_4 -イソプロピルアルコール (1:1 容量) の酸生成に関する光強度依存性

図 5 CCl_4 -イソプロピルアルコール系の光照射による酸生成に関する溶存酸素効果

I_0 : 10^{14} quanta/sec·ml

CCl_4 -イソプロピルアルコール系について、脱気試料では $\bar{v}_{\text{H}^+}$ の値が著しく減少している。これは、溶存空気により酸生成反応が促進されることがわかる。その機構は明らかでない。

以上の結果から、多ハロゲン化合物-水素供与体系に酸により変色する化合物を組合せると、光信号が連鎖反応過程により増幅され、高感度光印写材料として期待される。