

할로겐화銀 乳劑의 寫眞特性에 미치는  
Hydroxymethane Sulfonic Acid Sodium Salt와  
5,5-Dimethylhydantoin의 添加效果

韓國化學研究所

姜 泰 誠

**Abstract**

**The Effects of Hydroxymethane Sulfonic Acid Sodium Salt and  
5,5-Dimethylhydantoin on the Photographic Characteristics of  
Silver Halide Emulsion**

**Tai Sung Kang**

*Korea Institution of Chemicaltechnology Reserch*

In order to increase the sensitivity of the photographic emulsion, one of the chemical sensitizers hydroxymethane sulfonic acid sodium salt (HMS) was applied through the chemical ripening process and following four types of emulsion were prepared. Their grain sizes were determined through the electron microscope.

The ranges of average grain sizes were 0.05 - 0.40  $\mu\text{m}$  for silver chlorobromide emulsion of low sensitivity 0.10 - 0.45  $\mu\text{m}$  for the silver chlorobromide emulsion of medium sensitivity, 0.60 - 1.05  $\mu\text{m}$  for the silver iodobromide emulsion of high sensitivity, and 0.90 - 1.55  $\mu\text{m}$  for the ammonical silver iodobromide emulsion of high sensitivity.

Through the reduction sensitization with HMS, they showed significant sensitivity enhancement by the increment of HMS concentration above pH 5.5 and pBr 3.0. Required sensitivity was obtained above pH 6.2 and pBr 3.3 when sulfur and gold sensitization were applied. Fog formed along the reduction sensitization was successfully prevented by the addition of 5,5-dimethylhydantoin.

**I. 緒 論**

할로겐화銀으로 製造한 感光性 寫眞乳劑의 寫眞의 性質은 物理熟成과 化學熟成의 方法에 따라 달라지는데 이 중에서 物理熟成은 加入하는 젤라틴, 할로겐화鹽, 窒酸銀의 濃도와 熟成時間 및 注入方法 등에 따

라 形成하게 되는 結晶 粒子的 크기 및 分布等은 다르게 된다. <sup>1, 2, 3, 4)</sup>

또한 化學熟成 條件은 物理熟成과 水洗條件 및 特殊增感劑의 添加에 의하여 左右되는데 이 중에서 增感劑의 添加는 化合物의 種類에 따라 黃增感<sup>5)</sup> 還元增感, 金增感<sup>6)</sup> 및 重金屬 增感<sup>7)</sup>으로 區分되는데

본 論文은 姜泰誠의 工學博士學位 論文임.

本 研究에서는 그 中 還元增感에 關해서만 實驗하였  
다.

Bennet<sup>8)</sup>는 젤라틴중에 含有된 還元增感劑의 效果  
에 關해서 報告하고 있으며 Wood<sup>9)</sup>는 不活性 젤라  
틴이 낮은 pAg에서는 還元增感 한다고 報告하고 있  
다.

Lowe<sup>10)</sup>는 還元增感劑를 利用하여 廣範圍한 研究  
를 通해서 비로소 還元增感의 概念을 定立하였으며 還  
元劑로서 Lowe<sup>11,12,13)</sup>는 Tinchloride (II), Chibisov  
<sup>14,15)</sup> 등은 hydrazine, Frieser<sup>16)</sup>은 ethanalamine  
그리고 Hautot<sup>17,18,19)</sup> 등은 Thiourea dioxide 를 사  
용하였을 때의 增感效果를 實驗 報告하고 있다.

Tanni<sup>20)</sup>와 Collier<sup>21)</sup>는 Silver bromide 의 적은  
粒子에 對한 Tinchloride (II) 및 Dimethylamine  
borane 의 還元增感を 研究하였다.

還元增感에 있어서 還元性 物質은 할로겐화銀을 還  
元시키고 이때 寫眞乳劑는 포그를 生成시키면서 增感  
作用이 일어나게 되며, 그 機構에 對해서는 많은 研  
究가 進行되고 있는데 비해<sup>22, 23, 24, 25, 26, 27)</sup> 아직까지  
還元增感 機構에 對해서는 不明한 점이 많다.

한편 Gahler<sup>28)</sup>는 Polyamine, Tinchloride (II),  
Formaldehyde 및 Hydroxymethane sulfonic acid 를  
利用하여 還元增感を 하고 이 때 Benzothiosulfonic  
acid 를 竝用함으로써 포그濃도가 減少한다고 報告하  
였으나, 寫眞乳劑의 種類에 關해서는 言及하고 있지  
않다. 따라서 本 研究에서는 基本乳劑의 製造方法에  
있어 乳化 및 熟成方法을 달리하여 粒狀性, 콘트라스트,  
感도가 전혀 다른 寫眞特性을 가지는 天然色用인  
低感度 Silver chlorobromide 와, 高感度 Silver iodobromide,  
그리고 印刷用 및 X-線用的 中感度 Silver  
chlorobromide와 암모니아性 高感度 Silver iodobromide  
의 寫眞乳劑를 製造하고 還元劑인 Hydroxymethane  
sulfonic acid sodium salt 를 各 基本乳劑와 黃增感,  
金增感한 乳劑에 添加하여 寫眞特性에 미치는 效果를  
檢討하여 보았다. 그리고 그때 生成되는 포그에 對  
해서는 安定劑로 選定한 5,5-Dimethylhydantoin 의  
添加로 인한 포그濃도의 減少現象에 對해서 考察 하  
였다.

## I. 理 論

感光試料를 露光하고 現像할때 試料의 黑化濃度D  
는  $D = \text{Log}0 = \text{Log}I_0 / I_x$  이다.

O: Opacity

$I_0$ : 入射光量 [Lx]

$I_x$ : 反射 및 透過光量 [Lx]

여기서 光度 I [Lx]와 時間 t [sec]를 一定히 하고,  
黑化濃도가 0.1씩 變化되는 Grey scale 을 부착시키고  
露光하면 試料가 吸收한 光量 E [Ix · s] ( $\text{Log}$   
 $E = I \times t$ )<sup>29)</sup>에 의해 試料가 黑화된 濃도를 Sensito-  
meter 로서 測定하고 이때 測定된 Log E와 D의 關  
係를 그래프에 Plot 하여 寫眞特性曲線을 얻으며, 이  
曲線에 의해서 黑化最大濃度 Dmax, 콘트라스트  $\bar{\gamma}$   
( $\bar{\gamma} = \tan \alpha$ ), 感度 ( $S_{0.6} = \frac{100,000}{E_{0.6}}$ , 印畫紙의 경우,  
 $S_{0.1} = \frac{10,000}{E_{0.1}}$  필름 경우)와 Fog 를 求한다.

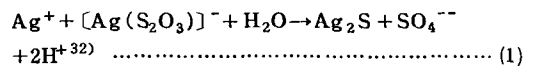
이와 같은 값들은 寫眞乳劑 製造時的 物理熟成 및  
化學熟成에 따라서 많은 變化를 일으킨다.

物理熟成에서는 結晶核 粒子의 增加와 成長이 이루어  
지며, 이것이 끝나면 할로겐화銀을 沈澱시키고 過  
량의 할로겐化鹽과 副反應 生成物인 上澄液을 제거시켜  
主反應 生成物인 沈澱物을 一定한 電導도와 pAg  
값에 도달할 때 까지 水洗한 다음 化學增感を 실시하게  
되는 것이다.

보통 物理熟成만 으로서는 콘트라스트와 感도값이  
低下되지만 化學熟成 過程中 還元增感劑를 添加하면  
<sup>11, 14, 17, 21)</sup> 乳劑粒子의 表面에 還元分子가 吸着되며  
이것은 感光核을 이루는 結晶格子의 表面이온과 着化  
化合物을 形成시킨다.

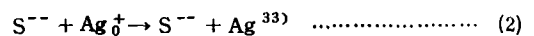
이 불안한 着化合物은 分解하여 할로겐화銀, 結晶  
에서 化學反應을 일으켜 또 다른 反應生成物을 形成  
시키며 粒子表面의 結晶格子에 微細한 Ag로 構成되  
는 感光核 또는 포그核이 生成된다.

感光核의 生成은<sup>30, 31)</sup> 주로 젤라틴에 의하거나, 또  
는 人爲的으로 添加한 黃化合物에 의해  $\text{Ag}_2\text{S}$ 로  
이루어지며 黃化合物과 할로겐화銀 結晶에 存在하는 銀이  
銀이온으로서 自己觸媒의인 作用을 하여 (1)式과 같이  
生成하게 된다.



$\text{Ag}_2\text{S}$ 가 生成하는 條件中 제일 影響을 갖는 것은  
pAg와 pH이다. pAg가 減少하면  $\text{Ag}_2\text{S}$ 의 生成  
량은 減少하며 pH의 增加에 따라 增加한다.

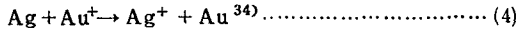
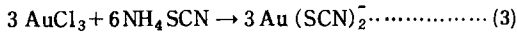
그러나 적당한 條件下에서는 Ag,  $\text{Ag}_2\text{S}$ 의 複化合物  
이 分解를 일으키며 格子缺陷個所に 집중하여 있는  
 $\text{Ag}^+$  이온과 가볍게 結合한  $\text{S}^{--}$  이온에 의해서 感光  
核이 增加하기 때문이다.  $\text{S}^{--}$ 의 濃도가 적을 때는  
그의 제 2의 電子負荷親和力으로 인하여 (2)式과 같  
은 反應이 일어난다.



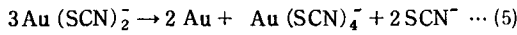
$\text{S}^{--}$ 濃도가 높을때는  $\text{Ag}_2\text{S}$ 만의 粒子가 새로운 상

을 形成시키며, 이로 인해 感光核 또는 포그核의 生成이 急増하게 된다.

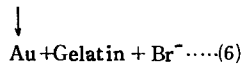
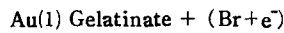
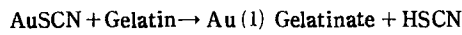
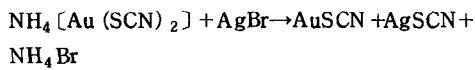
金増感이란 一般의 三鹽化金酸과 티오시안酸 알칼리가 錯이온으로 形成하며 3價의 金鹽에서 (3)式과 같이 1價의 金錯鹽을 形成시키며 (4)式과 같이 銀과 反應하면 할로겐화銀 粒子表面에 金原子가 複雑하게 感光中心을 만들어 潛像 形成效率을 增加시킨다는 것으로 생각되고 있다.



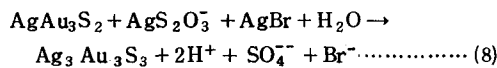
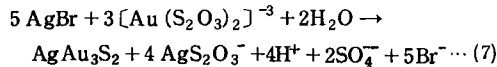
또한 金屬狀의 金核이 生成되어 金増感시키는 것은 (3)式의 티오시안酸金液의 自家 還元에 의해서 (5)式과 같이 된다.



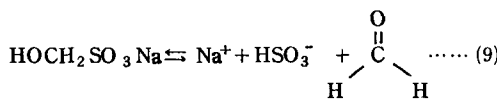
Steigman<sup>35)</sup>에 의하여 金増感은 젤라틴의 還元力에 의해서도 (6)式과 같이 直接的으로 이루어지며



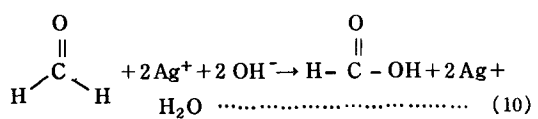
Faelens<sup>34)</sup>에 의하면 金原子가 할로겐화銀 結晶 表面에 復雜하게 感光中心이 生成하는 것은 (7), (8)式과 같이 反應에 의해 생긴 微粒子 金核인 黃化銀金核에 의한 것으로 보고하고 있다.



本 研究에 의하면 Hydroxymethane sulfonic acid sodium salt (HMS)의 還元増感에 대한 反應 機構를 보아 먼저 HMS가 (9)式과 같이 分解하여



Formaldehyde가 生成되며, 이때 生成된 Formaldehyde는 寫眞乳劑 속에 들어있는 할로겐화銀의 結晶粒子中의 Ag<sup>+</sup>와의 反應에 의해 (10)式과 같이되고,



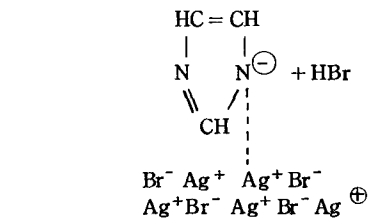
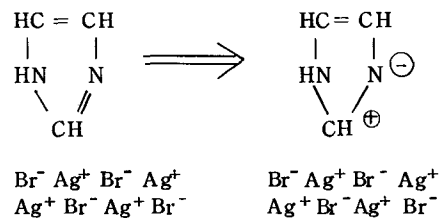
結晶粒子中에 金屬銀인 感光核을 生成시켜 還元増感의 역활을 하게 되는 것이다.

安定化 機構는 대단히 複雑하며 그의 主目的은 增

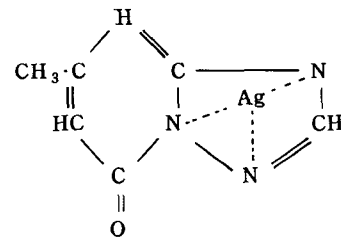
感中에 Ag와 Ag<sub>2</sub>S가 過量으로 生成되어 포그가 發生되므로 이를 防止하는데 있다. 그리고 Ag와 Ag<sub>2</sub>S는 Ag이온에 의해서 生成되므로 이 Ag이온 농도의 調節은 重要的인 의미를 갖는다.

높은 pAg에서는 (AgBr<sub>3</sub>)<sup>-2</sup>와 (AgBr<sub>5</sub>)<sup>-4</sup> 같은 錯이온이 生成되며<sup>36)</sup> 제라틴분자 濃度도 pH에 의존되므로 pH의 變化가 pAg의 變化를 가져온다.

포그 安定劑는 化學増感中에 還元反應에 의하여 2Ag<sup>+</sup> + S<sup>-2</sup> ⇌ Ag<sub>2</sub>S 또는 Ag<sup>+</sup> + e ⇌ Ag와 같이 生成된 Ag<sub>2</sub>S와 Ag의 濃度를 低下시키는 것이며, 그 例로서 有機 安定劑인 Imidazole<sup>37)</sup>과 Azaindolizine<sup>38)</sup>의 경우를 보면 다음式과 같이



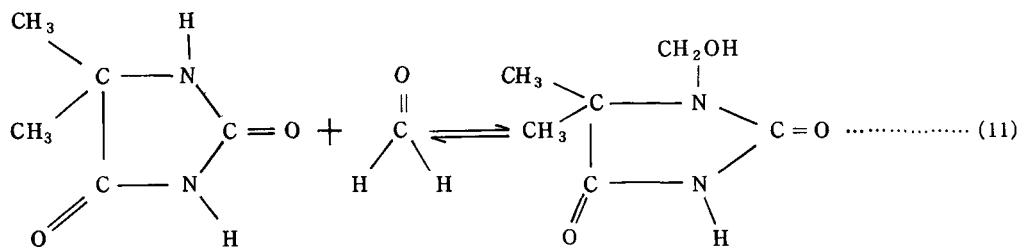
빛



N<sup>⊖</sup>가 Ag<sup>⊕</sup>를 포획하여 安定화가 된다고 하였다.

그러나 5,5-dimethylhydantoin (DMH)을 安定劑로 使用하였을 때는 DMH와 Ag<sup>⊕</sup>가 錯化合物이 生成되지 않았다.

따라서 DMH의 安定化는 化學熟成中에 還元되는 Ag<sup>+</sup>와 反應하여 安定化가 되는 것이 아니고 (9)式에 따라 増感劑인 HMS에서 生成되는 Formaldehyde와 DMH가 反應하여 Mackey<sup>39)</sup>의 研究報告에서 (11)式과 같이 1-Hydroxymethyl-5,5-dimethylhydantoin을 만들어 安定化가 되는 것으로 考察된다.



### III. 實 驗

#### 1. 試 藥

Gelatin 은 프랑스 Rousselot 社製의 寫眞用 Phthalated gelatin (Lot 20, 643) 과 日本 皮革社製인 EXDC 및 EXGN 이었다.

그리고 窒酸銀은 韓國 裕昌金屬社製의 特級試藥이었고, Hydroxymethane sulfonic acid sodium salt (HMS), 5,5-dimethylhydantoin (DMH), Mucochloric acid, Glyoxal 및 Polyoxyethylene sorbitan monolaurate 는 日本 東京化成社製의 特級試藥을 使用하였다.

感光色素 1-carboxymethyl-1'-carboxyethyl-2, 2'-quinocyanine bromide 와 3, 3'-diethyl-9-methyl-2, 2'-selenacarbocyanine bromide 는 日本感光色素研究所製의 寫眞用을 使用하였다.

#### 2. 使用機器

乳劑製造時의 水素이온, 銀이온 및 브롬이온 濃度는 美國 Orion research 社의 Orion ion analyser model 407 을 利用하였고, 比電導度는 Sybron bamstead 社의 Conductivity bridge model PM 70-CB 로서 測定 하였다.

試料의 寫眞特性값은 日本 東京光電社의 Sensitometer model 206 과 Macbeth 社의 Densitometer TR524 를 使用하여 測定하였고 高感度 암모니아乳劑의 X-線에 의한 特性은 Toshiba 社의 model KXO-15 (500 mA, 150 KVP) 를 使用하였고, 粒度分析은 Hitachi 社의 model NO HU 125 C 의 電子 顯微鏡으로 하였다.

#### 3. 寫眞乳劑의 製造方法

##### 3-1. 寫眞乳劑의 製造條件

感光性 할로겐화銀을 含有하는 寫眞乳劑를 製造할 때는 할로겐화鹽, 젤라틴 및 窒酸銀의 濃度와 溶液의 注入 方法(混合方法), 熟成時間 그리고 溫度에 따라서 粒子의 形態와 크기, 그리고 分散狀態가 다르게

되며 相異한 條件下에서 製造된 乳劑들은 또한 전혀 다른 寫眞特性을 가지게 된다.

그러므로 本 實驗에 있어서는 3-2 에서 3-5까지의 各 乳劑의 種類에 따라 最適의 處方을 擇한 後에 이들의 各 組成, 熟成時間 및 溫度를 一定하게 하고 注入 方法을 달리하여 EM-1의 경우는 微粒子の 低感度를 얻기 위해 Reversal 法으로 乳化하였고, EM-2는 微粒子の 中感度를 얻을 수 있도록 Single Jet 와 Reversal 法을 並用하여 乳化하였다.

그리고 EM-3 과 EM-4 는 窒酸銀의 注入 速度를 調節함으로써 比較的 큰 粒子의 高感度를 얻을 수 있는 Single Jet 法으로 乳化하였다.

以上과 같은 方法으로 物理熟成을 끝낸 寫眞乳劑들을 微量 取하여 젤라틴을 A-zyme 으로 分解시킨 後 遠心分離器를 使用하여 할로겐화銀 粒子를 分離시켜 電子顯微鏡으로 5,000 X로 撮影하여 粒子分佈를 檢討 하였다. 그리고 이 乳劑들의 溫度를 20°C 로 낮추고 20% Citric acid 水溶液으로 pH 를 4.2~4.3 으로 맞추면 할로겐화銀과 젤라틴이 凝結 沈降한다.<sup>40)</sup> 이때에 反應生成物인 鹽과 過量的 할로겐화鹽이 녹아 있는 上澄液을 따라낸 후 比電導도가  $1,250 \pm 50 \mu\text{mho/cm}$  가 될 때까지 이 操作을 反復한다.

그리고 各 寫眞乳劑의 化學熟成 速度를 決定하는 pH 와 pBr 의 效果를 檢討하기 위하여 4% Citric acid 水溶液과 20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 및 1% KBr 水溶液을 使用하여 pH 와 pBr 를 變化시켜 보았다.

HMS 의 效果를 檢討하기 위하여  $3.24 \times 10^{-3}$ ,  $1.29 \times 10^{-2}$ ,  $1.94 \times 10^{-2}$  및  $3.24 \times 10^{-2}$  mole/mole AgNO<sub>3</sub> 를 添加하였으며, 黃增感劑를 並用할 場合의 效果를 알기 위하여 티오황산나트륨  $1.58 \times 10^{-6}$  mole/mole AgNO<sub>3</sub> 를 添加하였다.

또한 金增感에서 HMS 의 效果를 檢討하기 爲하여 1% 티오암모늄 水溶液 7 ml 에 1% 三鹽化金 水溶液 3 ml 를 加한 Au (I) 의 錯溶液을 使用하였다.

포그 安定劑로 使用한 DMH 添加量은  $2.17 \times 10^{-4}$  mole/mole AgNO<sub>3</sub> 이다.

##### 3-2. 低感度 Silver chlorobromide 寫眞乳劑(EM-

### 1)의 製造

低感度 Silver chlorobromide 寫眞乳劑의 製造方法에 있어서 微粒子の 低感度を 얻기 위하여 Reversal 方法을 利用하여 A液은 蒸溜水 200 ml, AgNO<sub>3</sub> 10 g, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.12 g 및 Phthalated gelatin 17g 을 60 °C에서 250 rpm 으로 繼續 攪拌하면서 55 °C로 維持된 蒸溜水 100 ml, NaCl 5g, NH<sub>4</sub>Br 2.75 g 및 RhCl<sub>2</sub> (1:10,000 in 25 % NaCl) 0.2 ml 의 B液을 15秒間에 注入하고 다시 60 °C에서 40分間 熟成한다. 3.1)의 方法에 따라 水洗後 이 乳劑에 0.05 % 요도화칼륨 水溶液 2 ml 를 包含한 8.9 %의 不活性 젤라틴 水溶液 400 ml 를 넣은 다음 pH 5.5 와 pBr 2.5 로 調整하여 基本乳劑로 使用하고 60 °C에서 70分間 化學熟成하였다.

EM-1의 實驗은 3-1)에 따랐다. 製造된 各乳劑의 硬膜劑로는 15 % 크롬백만 水溶液 1.5 ml 와 37 % 포름알데히드 水溶液 2 ml 가 使用되었고 界面活性劑로는 5 % Saponin 水溶液 5 ml 를 添加하였다.

### 3-3. 中感度 Silver chlorobromide 寫眞乳劑 (EM-2)의 製造

微粒子の 中感도를 얻기 위하여 Reversal 法과 Single Set 法을 利用하여 A液은 蒸溜水 1,200 ml, Citric acid 0.5 g, NaCl 16 g, RhCl<sub>3</sub> (1:10,000 in 25 % NaCl) 1.6 ml 및 Phthalated gelatin 7.5g 을 40 °C에서 250 rpm 으로 繼續 攪拌하면서 B液은 蒸溜水 90 ml 와 AgNO<sub>3</sub> 4.5g 을 40 °C로 하여 5秒間에 넣고 1分後 40 °C의 C液 蒸溜水 120 ml, NaCl 16.2 g 및 NH<sub>4</sub> Br 20.8g 을 5秒間에 넣은 다음 20分間 熟成하여 여기에 40 °C의 D液인 蒸溜水 100 ml 와 AgNO<sub>3</sub> 5g 을 1分間에 걸쳐 注入한 後 20分間 再次 熟成한다. 3-1)의 方法에 따라 水洗後 이 乳劑에 10 % 젤라틴 水溶液 1,000 ml 를 넣고 pH 6.4 와 pBr 3.6 으로 調整하여 基本乳劑로 하고 다시 50 °C에서 80分間 化學熟成하였다.

EM-2의 特性 實驗은 3-1)에 따라서 實驗하였다. 即 DMH 를 添加한 乳劑에 Ortho 波長 感光色素 溶液인 0.08 % 1-carboxymethyl-1'-carboxyethyl-2, 2'-quinocyanine bromide 메탄올溶液 20 ml 를 添加하여 그의 寫眞特性的 增感效果를 考察하였다. 이때 使用된 乳劑의 硬膜劑로서 3 % glyoxal 水溶液 7 ml, 現像促進劑로서 2 % Polyoxyethylene dodecyl ether 水溶液 150 ml, 그리고 界面活性劑로는 5 % Saponin 水溶液 5 ml 를 넣는다.

### 3-4. 高感度 Silver iodobromide 寫眞乳劑 (EM-3)의 製造

EM-3 은 B. H. Carroll<sup>41)</sup>의 處方을 利用하여 製造

하였다. 即 65 °C A液을 350 rpm 으로 攪拌하면서 B液의 1/2 을 2分에 걸쳐 注入하고 20分間 熟성한 후 다시 나머지 B液을 7分間 注入한 다음 60分間 熟成하였다. 3-1)의 方法에 따라 水洗後에 따로 不活性 젤라틴 80 g 을 증류수 900 ml 에 Swelling 한 溶液을 만들어 위 乳劑에 넣은 다음 pH 6.4 와 pBr 3.5 로 調整하여 基本乳劑로 하고 다시 65 °C에서 90分間 化學熟成을 하였다.

그리고 寫眞特性 實驗을 위하여 DMH 를 添加해서 얻은 寫眞乳劑에 Ortho 및 Panchro 波長 感光色素 0.05 % 1-carboxymethyl-1'-carboxyethyl-2, 2'-quinocyanine bromide 메탄올溶液 20 ml 와 0.07 % 3, 3'-diethyl-9-methyl-2, 2'-selenocarbocyanine bromide 메탄올溶液 20 ml 씩을 各各 넣고 그 添加 效果를 實驗 檢討하였다.

그리고 乳劑의 硬膜劑로서 20 % Mucochloric acid 메탄올溶液 8 ml, 現像促進劑로서 2 % Polyoxyethylene dodecyl ether 水溶液 20 ml, 界面活性劑로서 2 % Polyoxyethylene sorbitan monolaurate 水溶液 30 ml 를 添加하였다.

### 3-5. 高感度 암모니아性 Silver iodobromide 寫眞乳劑 (EM-4)의 製造

B. H. Carroll<sup>41)</sup>의 處方에 따라서 粒子의 크기가 0.10~0.45 μm 을 얻기 위해 A液의 溫度를 45 ± 0.5 °C로 維持하고 250 rpm 로 攪拌하면서 B液을 3分 30秒 동안 注入한 後 40分間 熟成하였다.

3-1) 方法에 따라 水洗後에 따로 不活性 젤라틴 60 g 을 증류수 800 ml 에 Swelling 한 溶液을 만들어 위 乳劑에 넣고 溶解하여 pH 6.3 과 pBr 3.6 으로 調整하여 基本乳劑로 하고 다시 50 °C에서 80分間 化學熟成 하였다.

그리고 寫眞特性은 3-1)과 같이 HMS 와 DMH 를 넣고 實驗하였다. 그리고 이 寫眞乳劑의 硬膜劑로는 20 % Mucochloric acid 메탄올溶液 4 ml, 現像促進劑로서는 2 % Polyoxyethylene dodecyl ether 水溶液 10 ml, 그리고 界面活性劑로는 5 % Saponin 水溶液 7 ml 를 添加하였다.

### 4. 寫眞乳劑의 塗布

寫眞乳劑들의 一定한 塗布 試料을 얻기 위하여 Slot casting 法<sup>42)</sup>을 使用하였으며 各 試料의 銀含量은 EM-1은 1.4g/m<sup>2</sup>, EM-2는 4.8g/m<sup>2</sup>, EM-3은 4.2g/m<sup>2</sup>, EM-4는 7.2g/m<sup>2</sup> 이었다.

### 5. 試料의 寫眞特性 測定

試料 EM-1, EM-2, 및 EM-3 은 JIS 7605 方法에 따라서 Sensitometry 하고, 現像하여 黑化濃도를 求하였다. 그리고 試料 EM-4 는 X-線 카세트에

Table 1. Processing conditions

Conditions Emulsion	Exposure	Exposure time (sec)	Developer	Developing temperature (°C)	Developing time (min, sec)
EM-1	704 cd 2848 °K	5	D-72 (1:2)	20	90"
EM-2	704 cd 2848 °K	5	D-72 (1:2) D-20	20	2' 30"
EM-3	704 cd 2848 °K	5	D-76	20	5'
EM-4	60 KVP 50 mA	0.2	D-19	20	4'

넣은 다음 이 카세트위에 1 mm 두께의 알루미늄판 10枚를 계단식으로 묶은 wedge 를 놓고, X-線 發生裝置로부터 100 mm 거리에 設置한 다음 X-線을 照射하였다. 그리고 KSM 3904, JIS 7607 에 따라 現像하여 寫眞特性값을 求하였으며 H & D<sup>43)</sup> 法에 의해 曲線을 그렸다. 또한 各 試料의 露光과 現像條件은 Table 1 과 같다.

6. 潛像分布의 實驗

HMS 의 增感效果는 表面潛像과 内部潛像의 潛像分布를 確認하므로써 어느 潛像이 많이 生成되는가에 따라서 增感效果를 알 수 있게 된다.

表面 潛像이란 할로겐화銀 粒子 表面에 生成된 現像核을 現像하여 얻은 黑化 濃度이며, 内部 潛像은 할로겐화銀 粒子 表面의 核을 溶解하고 粒子内部에 存在한 現像核을 現像하여 얻은 黑化 濃度이다. 따라서 HMS 의 添加에 의하여 表面 및 内部 潛像中 어느 潛像이 보다 많이 生成되는가에 따라 增感效果가 있었는지를 알 수 있다.

各 試料의 露光 및 現像은 5) 의 方法에 따랐다. 表面現像液은 아황산 이온을 含有하지 않은 Metol-Ascorbic acid 處方을 使用하였고 内部潛像의 露光試料은 漂白하여 除去하고 잘 水洗한 다음 티오황산 나트륨을 10g/l 添加한 D-19 現像液으로 處理하였다.

Surface developer

Metol	2.5 g
l-Ascorbic acid	10.0 g
Sodium metaborate	35.0 g
Potassium bromide	1.0 g
Water to make	1,000 ml

Bleach solution

Potassium bichromate	5 g
Sulfuric acid (conc)	10 ml
Chrom alum	7 g
Water to make	1,000 ml

Internal developer

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10g/l in D-19

IV. 結果 및 考察

1. 寫眞乳劑中の 할로겐화銀의 粒度分布

III 의 3-1~3-5 의 方法으로 製造한 寫眞乳劑中の 할로겐화銀의 粒徑을 測定한 結果는 Fig.1 과 같다. 여기서 EM-1 과 EM-2 의 경우에는 主로 Silver chlorobromide 의 Trigonal 과 Cubic 形 微細粒子로 되어있고, 粒徑의 範圍는 0.05~0.4 μm 및 0.10~0.45 μm 이다. 그리고 EM-3 과 EM-4 의 경우에는 主로 Silver iodobromide 의 Cubic, Hexagonal 과 Round 形의 巨大 粒子로서 되어있고, 粒徑은 各各 0.60~1.05 μm 과 0.90~1.55 μm 로 된 範圍를 나타낸다.

2. HMS 의 添加 効果

EM-1, EM-2, EM-3, 및 EM-4 의 基本乳劑에 HMS 를 했을 때 寫眞特性에 나타나는 效果를 Fig. 2~5 에 表示하였다.

Fig. 2 를 보면 HMS 의 添加量이 3.24 × 10<sup>-3</sup> mole 以下일때는 基本乳劑와 比較해서 전혀 添加效果가 認定되지 않으나 1.29 × 10<sup>-2</sup> mole 以上이 되면 HMS

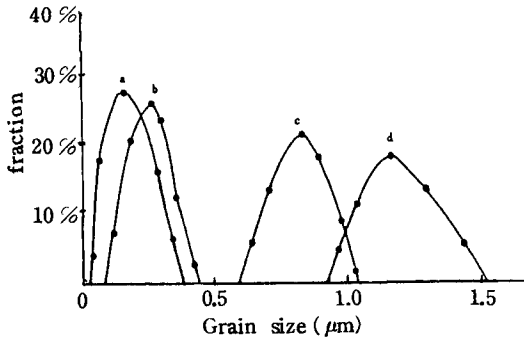


Fig. 1. Silver halide grain size distribution of photographic emulsion

- a. low sensitivity emulsion
- b. medium sensitivity emulsion
- c. high sensitivity emulsion
- d. ammonical high sensitivity emulsion

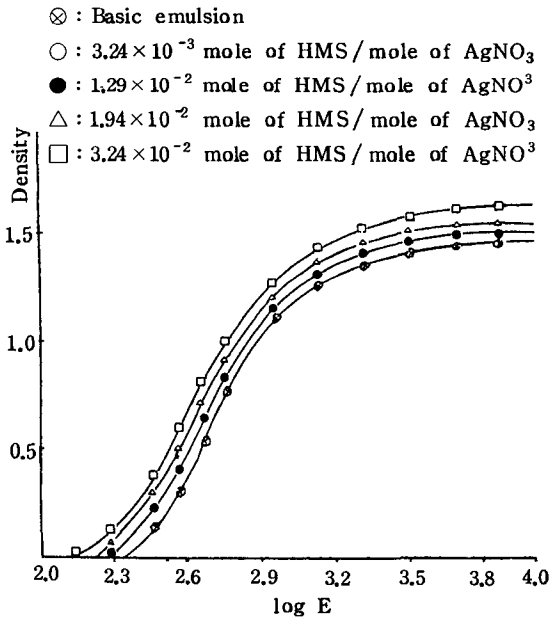


Fig. 2. Relation between density and exposure for the reduction sensitization at various concentration of hydroxymethane sulfonic acid sodium salt, on the silver chlorobromide emulsion (pH 5.5, pBr 2.5)

添加량이 증가하여도 콘트라스트 값은 同一한 1.30으로變化가 없으나 最大濃度 값은 HMS 添加량이  $3.24 \times 10^{-3}$  mole 일때 基本乳劑와 同一한 값 1.4 이고,  $1.29 \times 10^{-2}$  및  $1.94 \times 10^{-2}$  mole 이 되면 1.48

이며,  $3.24 \times 10^{-2}$  mole 일 때에는 1.6 으로 增加하고 있다.

또한 感度는 基本乳劑와 HMS 의 添加量이  $3.24 \times 10^{-3}$  mole 일때의 黑化濃度 0.6 에서 log E 값은 一定值 2.72 이나 HMS 의 增量에 따라 左軸으로 0.06, 0.09 및 0.14 만큼 移動하여 顯著히 改善됨이 觀察된다.

Fig. 3 을 보면 EM-2 의 경우는 HMS 의 添加量이 增加하면 最大濃度값도 增加하는데 基本乳劑의 最大濃度값인 1.05 로부터  $1.29 \times 10^{-2}$  mole 일 때는 1.12,  $1.94 \times 10^{-2}$  mole 以上 添加하게 되면 一定값 1.2 가 된다. 또한 여기서는 콘트라스트의 變化는 없으나, 感度에 있어서는 基本乳劑 曲線의 濃度 0.6 位置에서 log E 값이 2.46 이나, 添加量에 따라서 左軸으로

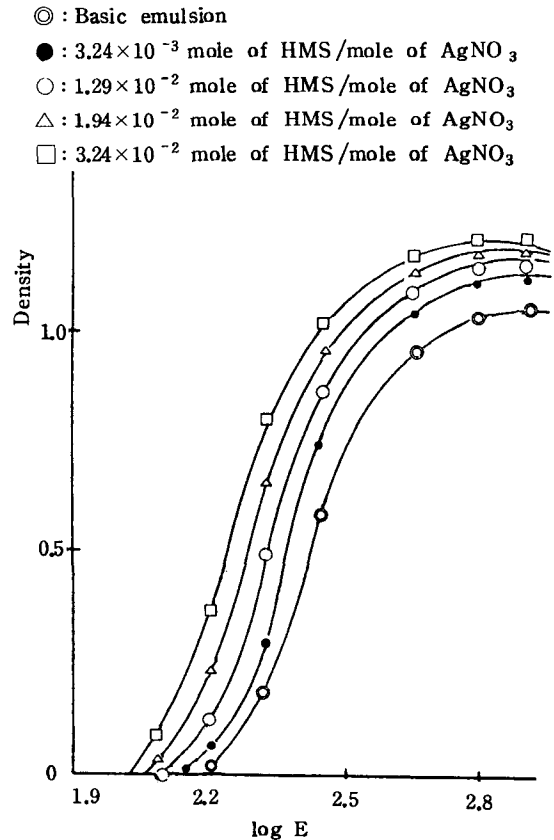


Fig. 3. Relation between density and exposure for the reduction sensitization at various concentrations of hydroxymethane sulfonic acid sodium salt, on the medium sensitivity silver chlorobromide emulsion (pH 5.4, pBr 3.6)

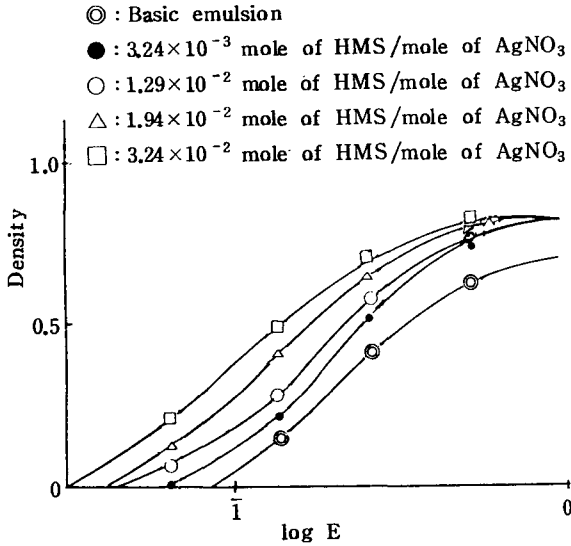


Fig. 4. Relation between density and exposure for the reduction sensitization at various concentrations of hydroxymethane sulfonic acid sodium salt, on the high sensitivity silver iodobromide emulsion (pH6.4, pBr3.5).

0.05, 0.09, 0.16 및 0.21 만큼 이동되므로서 顯著히 改善됨이 觀察된다.

Fig. 4에서 HMS의 添加量이  $3.24 \times 10^{-2}$  mole 일 경우의 寫眞特性을 보면 基本乳劑보다도 로그의 增加는 없고 最大濃度와 콘트라스트는 거의 變化가 없다. 그리고 濃度 0.1의 位置로부터 log E 軸을 따라 左軸으로 約 -0.4 만큼 移動하므로 感度는 約 倍 程度가 增加되는 것으로 觀察된다.

또한 Fig. 5를 보면 基本乳劑의 最大濃度값은 1.73이며, HMS 添加量이 增加 할수록 1.80, 1.85, 1.90 및 1.94로 增加 되나 콘트라스트의 變化는 없다는 사실을 알 수 있다. 그리고 添加量이  $3.24 \times 10^{-2}$  mole 일 경우에는 基本乳劑와 比較해서 濃度 0.1의 位置에서 log E가 左軸으로 -0.3만큼 移動하여 感度가 倍 以上 增加된다.

### 3. pH와 pBr 變化的 效果

EM-1의 基本乳劑의 pH와 pBr을 變化시킬때의 寫眞特性값의 變化를 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6을 보면 pH 6.2 以下일 경우 pBr가 變化해도 모든 寫眞特性의 變化는 없으나 pH 6.2~6.8일 경우에는 pBr값이 커지면 모든 特性值가 增加한다. 그리고 pH 6.8 以上이 되면 pBr 2.5에서도 로그가 增加하고 있다.

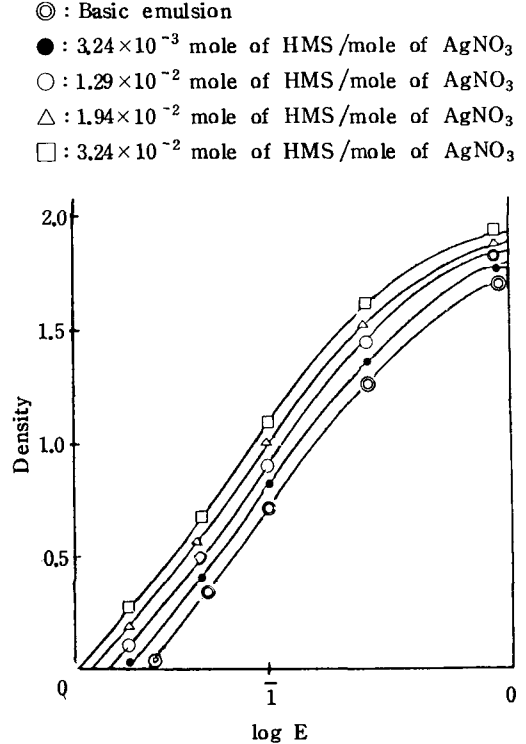


Fig. 5. Relation between density and exposure for the reduction sensitization at various concentrations of hydroxymethane sulfonic acid sodium salt, on the ammonical high sensitivity iodobromide emulsion, (pH 6.3, pBr 3.6)

또 pH 7.2 以上에서는 모든 pBr의 값에 對해서 로그는 急激히 增加함을 알 수 있다.

### 4. 寫眞乳劑에 있어서 黃增感의 效果

EM-1의 基本乳劑에 黃增感を 爲해서 티오황산나트륨과 HMS를 添加하였을때 나타나는 寫眞特性의 變化를 曲線 Fig. 7에 表示하였다. Fig. 2의 경우 基本乳劑에 HMS를  $3.24 \times 10^{-3}$  mole 添加하였을때의 log E값이 2.72로서 寫眞特性에 變化가 없었던 事實과는 달리 티오황산나트륨을 添加한 Fig. 7의 경우에는 最大濃度가 0.1 增加하였고 濃度 0.6에서의 log E가 左軸으로 0.07만큼 移動되므로서 感度는 約 20% 增加하고 있다.

또한 HMS의 增量에 따라서 最大濃度和 콘트라스트가 增加됨을 觀察할 수 있다. 그리고 HMS量을  $3.24 \times 10^{-2}$  mole 添加할 때에는 基本乳劑에 黃增感시켰을때의 特性보다 最大濃度は 0.3 增加하고 log E



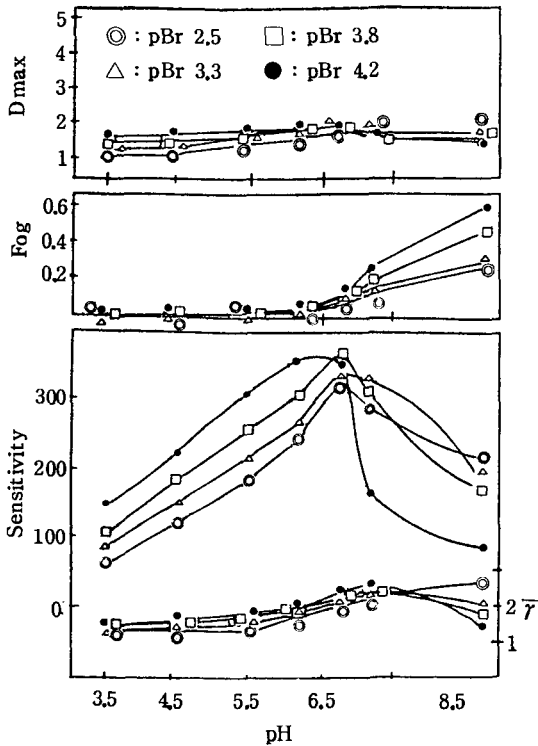


Fig. 6. Max. density, speed, contrast and fog at various pH and pBr on low sensitivity silver chlorobromide emulsion

가 좌로 0.1 이동하므로서 感度는 約 40%程度 増感效果가 있음을 알 수 있다.

### 5. 黃増感에 있어서 pH 및 pBr 變化的 效果

EM-1 基本乳劑에 3-1)의 方法으로 HMS 와 티오 황산나트륨을 添加하고 pH 와 pBr 를 變化시켜 얻은 寫眞特性的 測定값은 Fig. 8-1~8-4 에 表示했다. Fig. 8-1~8-4 를 Fig. 6 과 比較하여 보면 티오 황산 나트륨의 添加에 의하여 全般的으로는 寫眞特性값이 增加하고 있다. 즉 pH 4.5 以下이고 pBr 2.5~4.2 일 경우에는 寫眞特性값의 增加는 없으나 pH 5.5~6.2 領域이고 pBr 2.5~4.2 일 경우에는 HMS 量이 增加 할 수록 그 값은 顯著하게 增加되면 特히 pBr 3.8 以上 이고 HMS 添加量이  $1.94 \times 10^{-2}$  mole 일 경우에는 포그값이 增加되는 것이 認定된다. 또한 pH 6.8 에 있어서 pBr 가 3.3 以上이 되면 HMS 의 添加量 增加에 따라서 포그값이 增加하는 것이 觀察된다.

$\odot$ :  $1.58 \times 10^{-6}$  mole of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /mole of  $\text{AgNO}_3$   
 $\bullet$ :  $3.24 \times 10^{-3}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$   
 $\circ$ :  $1.29 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$   
 $\triangle$ :  $1.94 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$   
 $\square$ :  $3.24 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$

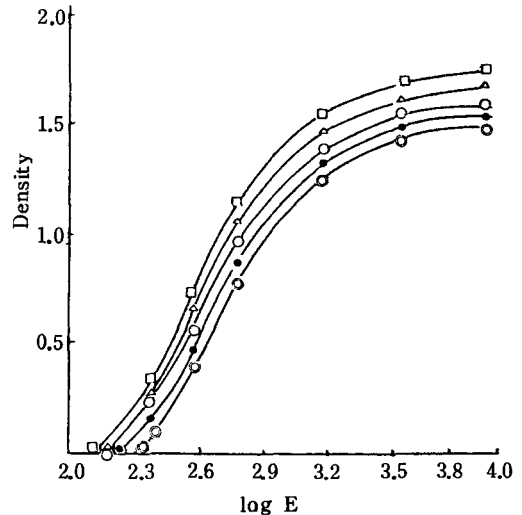


Fig. 7. Relation between density and exposure at various concentrations of hydroxymethane sulfonic acid sodium salt, on the low sensitivity silver chlorobromide emulsion after addition of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

### 6. 黃, 金 및 HMS 乳劑에서의 pBr 및 pH 變化的 増感效果

EM-2 基本乳劑에 티오 황산나트륨, 金溶液과 HMS 를 添加하고 pBr 및 pH 를 變化 시켰을때의 増感效果를 Fig. 9 및 Fig. 10 에 表示하였다.

Fig. 9 는 pH 6.4 에서 pBr 와 HMS 를 變化시킨 曲線으로 HMS 添加量이  $1.29 \times 10^{-2}$  mole 以下일 경우에는 pBr 값이 4.2 가 되기까지 感度는 緩慢하게 增加되고 pBr 가 4.3 以上이 되면 測定할 수 없이 많은 포그의 生成으로 感度는 減少한다. 그리고 添加量  $1.94 \times 10^{-2}$  mole 以上이 되면 pBr 3.4 일때 感度 (1300) 는 最高가 되고 pBr 3.4 以上에서는 포그가 急激히 生成되어 感度는 다시 減少한다.

Fig. 10 에서 pBr 3.4 일때 pH 와 HMS 를 變化시킨 曲線을 보면 HMS 添加量이  $1.94 \times 10^{-2}$  mole 에 이르기까지는 pH 6.8 일 경우 感度는 添加量에 따라서 最高의 값까지 增加하고 pH 6.8 以上이 되면서

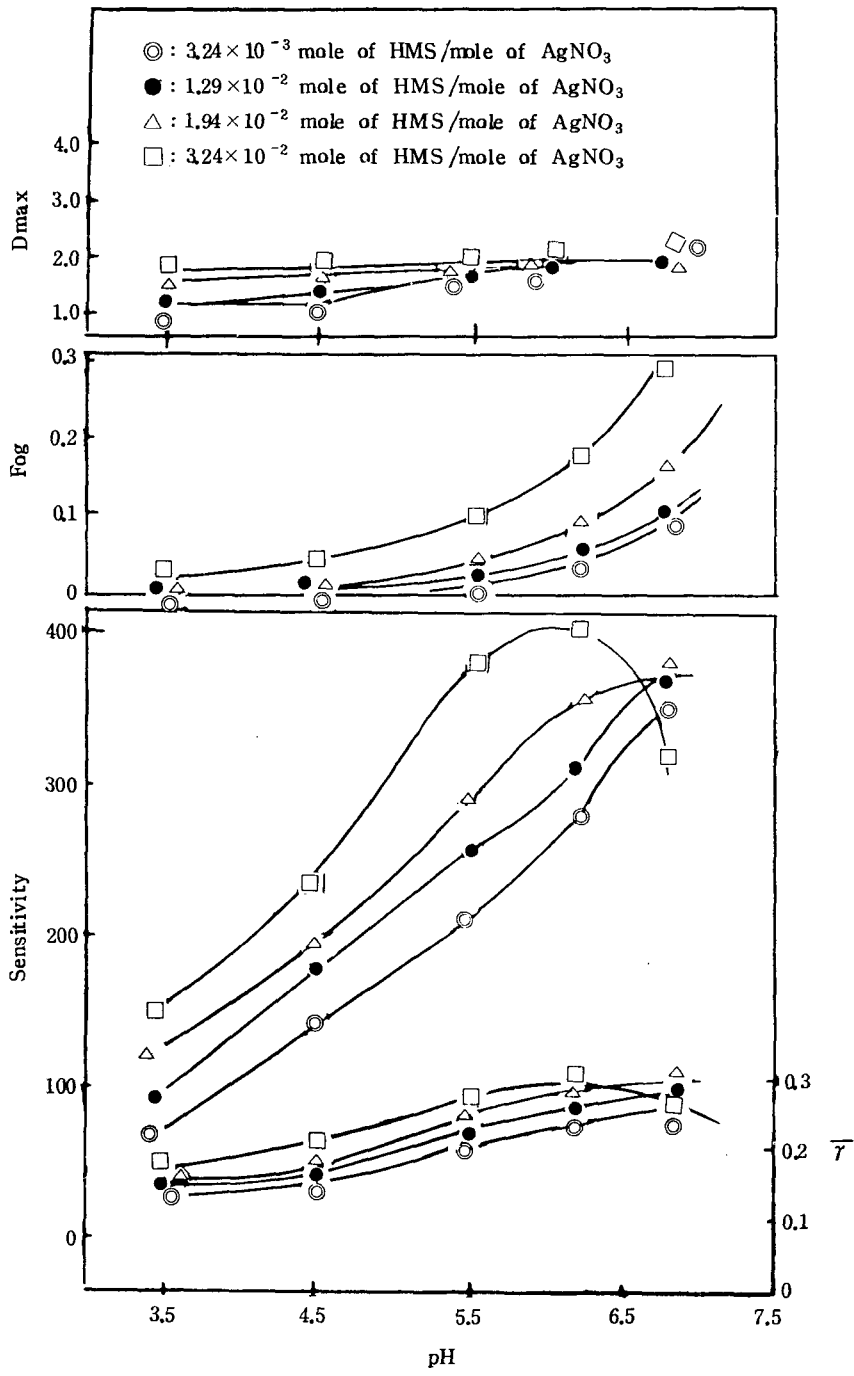


Fig. 8-1. pH dependence of maximum density ( $D_{max}$ ), fog, sensitivity, and contrast ( $\bar{\gamma}$ ), after addition of  $Na_2S_2O_3$   $1.58 \times 10^{-6}$  mole/mole  $AgNO_3$  at pBr 2.5

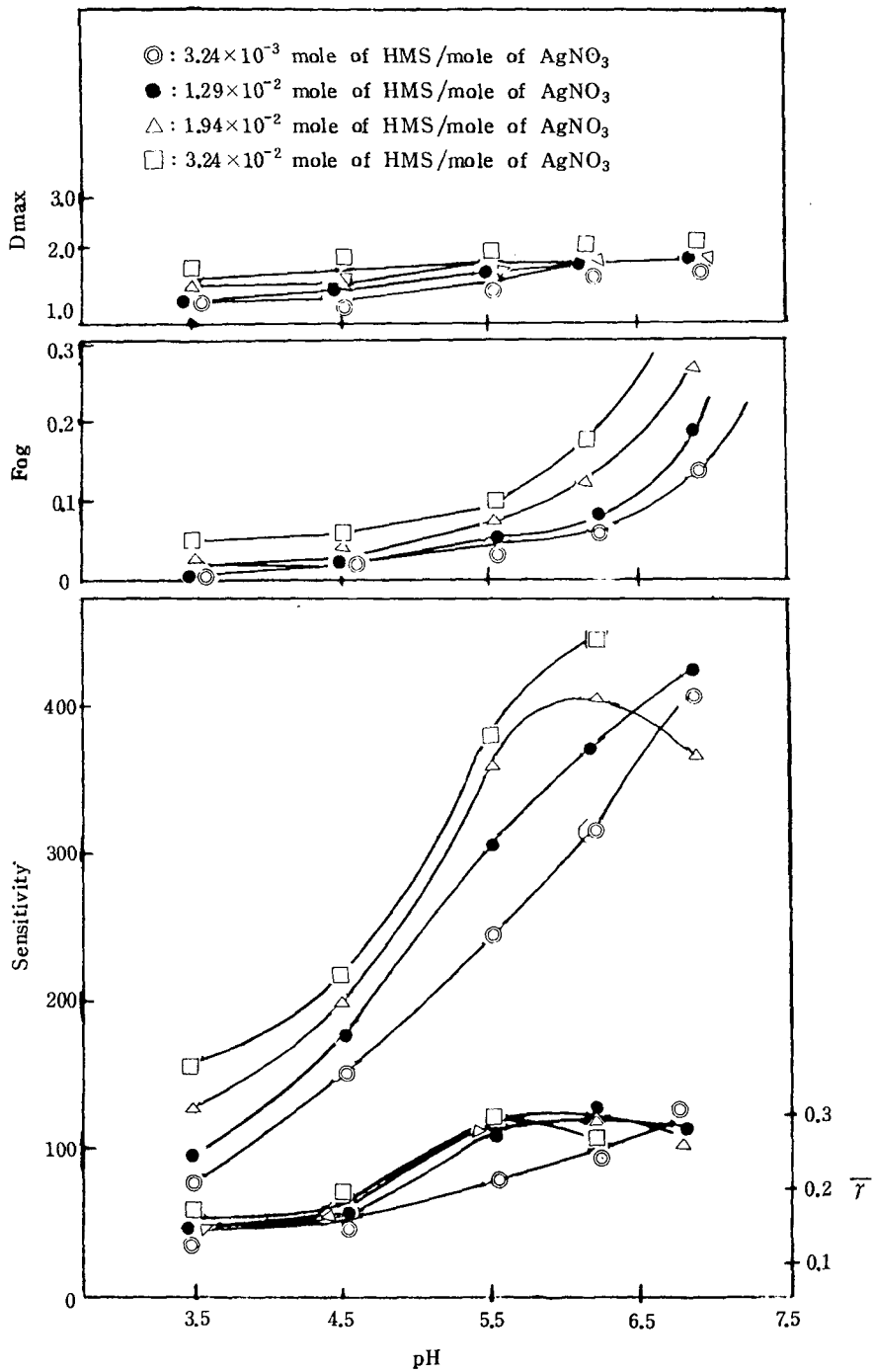


Fig. 8-2. pH dependance of maximum density (Dmax), fog, sensitivity, and contrast ( $\bar{\gamma}$ ), after addition of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $1.58 \times 10^{-6}$  mole/mole AgNO<sub>3</sub> at pBr 3.3

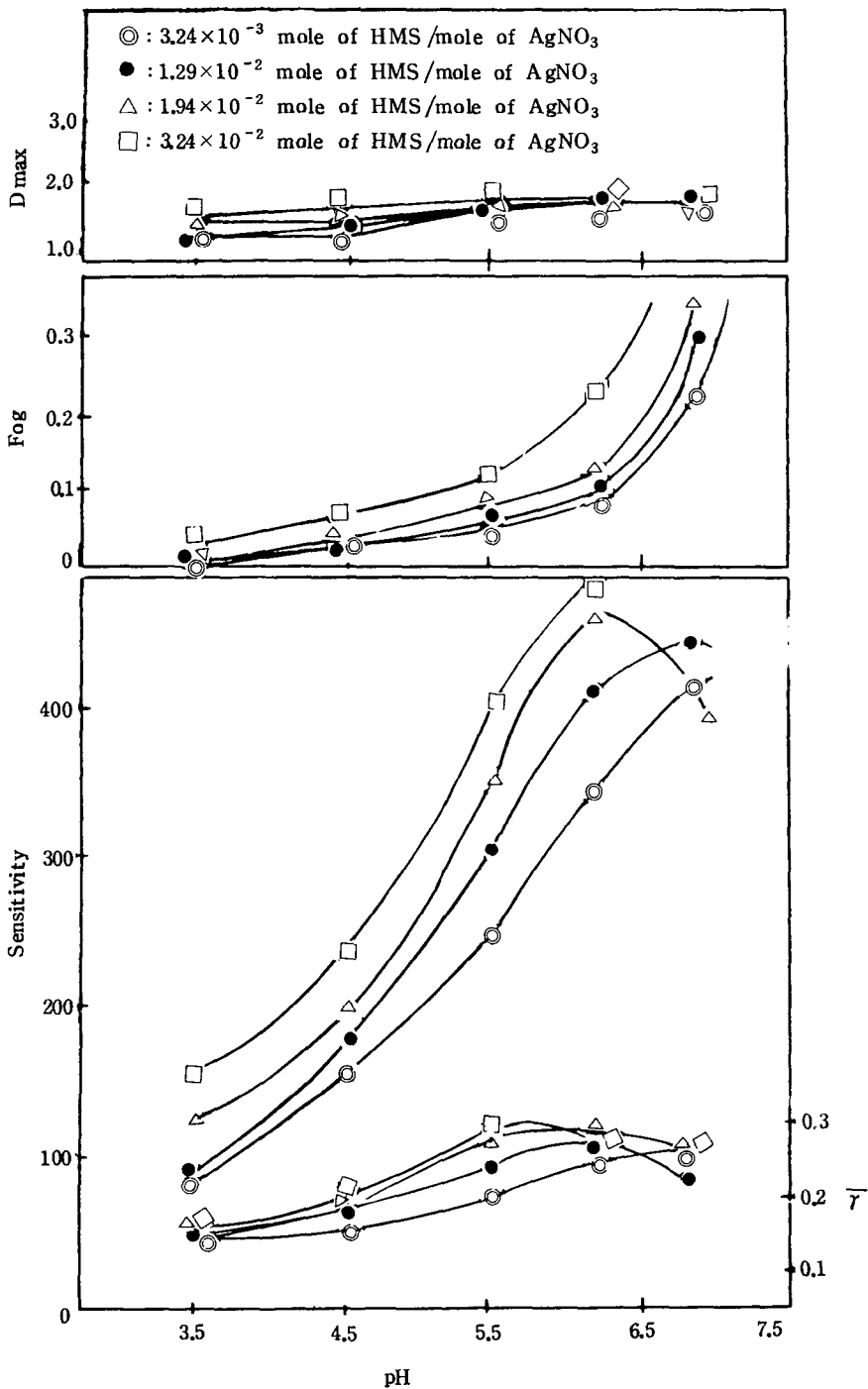


Fig. 8-3. pH dependence of maximum density ( $D_{max}$ ), fog, sensitivity, and contrast ( $\bar{\gamma}$ ), after addition of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $1.58 \times 10^{-6}$  mole/mole  $\text{AgNO}_3$  at pBr 3.8

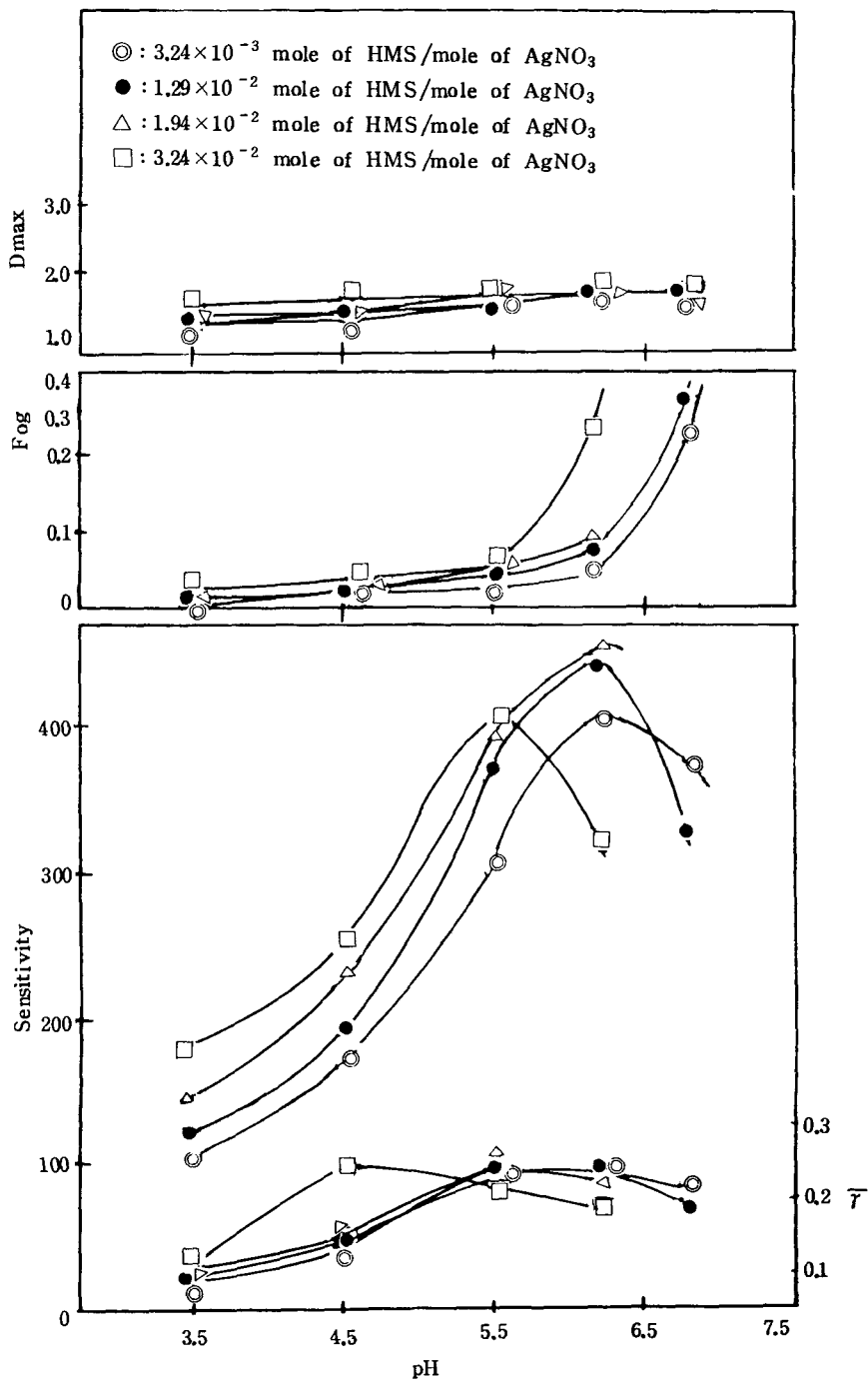


Fig. 8-4. pH dependence of maximum density ( $D_{max}$ ), fog, sensitivity, and contrast ( $\bar{\gamma}$ ), after addition of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $1.58 \times 10^{-6}$  mole/mole  $\text{AgNO}_3$  at pBr 4.2

- :  $3.24 \times 10^{-3}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$
- :  $1.29 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$
- △ :  $1.94 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$
- ◎ :  $3.24 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$

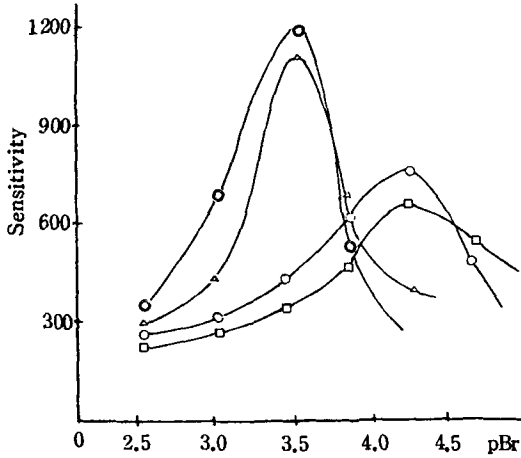


Fig. 9. Sensitivity vs. pBr, at various concentrations of HMS for the medium sensitivity silver chlorobromide emulsion ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $1.58 \times 10^{-6}$  mole, gold complex 10 ml, pH 6.4)

測定할 수 없을 만큼 많은 포그가 생성되어 感度는 急激히 減少된다. 그리고 添加量이  $3.24 \times 10^{-2}$  mole 일때는 pH 6.2 에서 最高 (1300) 가 되며 pH 6.2 以上에서는 測定할 수 없이 많은 포그가 생성되어 다시 感度는 急激히 減少한다. 또한 콘트라스트는 pH 6.4 에서 HMS 의 添加量에 關係없이 最高 값을 나타내며 pH 6.4 以上에서는 포그의 增加로 콘트라스트는 低下되는 것이 觀察된다.

EM-3 基本乳劑의 增感を 爲해서 티오황산나트륨, 金溶液과 HMS 를 添加한 다음 pH 6.8 에서 pBr를 變化시켰을 때 얻은 寫眞特性값을 Fig. 11 에 表示하였다.

Fig. 11 을 보면 pH 6.8 이고 pBr 2.5 일 경우에는 HMS 量이 增加하여도 特性의 增加效果는 없으나, pBr 3.0 일 때에는 緩慢하게 增加되며 pBr 3.5 일 경우에는 添加量의 增加에 따라 寫眞特性이 顯著한 增加를 보이고 pBr 3.8 일 때에는 포그값이 增加되므로 寫眞特性은 減少한다. 또한 pBr 4.2 일 때에는 測定할 수 없을 만큼 많은 포그가 생성되는 것이 觀察된다.

한편 pBr 3.5 에서 pH 값을 變化시켜서 얻은 寫眞特性값을 실은 Fig. 12 를 살펴보면 HMS 의 添加量

에 따라서 pH 5.5 일 때에는 寫眞特性의 變化는 없으나 pH 6.4 일 경우에는 緩慢하게 增加되는 것을 알수 있다. 또한 pH 6.8 일 경우에는 顯著히 增加되지만 pH 7.2 에서는 測定할 수 없을 만큼 急激한 포그의 增加로 寫眞特性값은 求할 수 없었다.

### 7. 金增感後에 DMH 添加의 效果

EM-1 基本乳劑를 pBr 3.3 에서 pH 를 變化시키면서 增感效果를 檢討하기 爲하여 金溶液과 HMS 를 添加하여 얻은 寫眞特性값의 變化를 Fig. 13 에 表示하였다.

Fig. 13 을 보면 寫眞特性값이 pH 5.5 에서는 HMS 의 添加量에 따라 感度는 緩慢하게 增加하면서 포그값도 함께 增加되고 있지만 여기에 DMH 를 添加하

- :  $3.24 \times 10^{-3}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$
- :  $1.29 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$
- △ :  $1.94 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$
- ◎ :  $3.24 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$

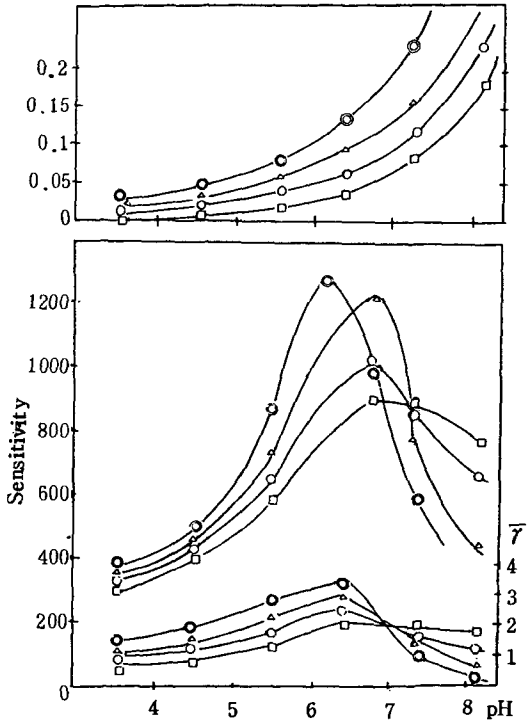


Fig. 10. Sensitivity, contrast, and fog at various HMS concentrations and pH of medium sensitivity chlorobromide emulsion ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $1.58 \times 10^{-6}$  mole, gold complex 10 ml, pBr 3.4)

◎ :  $3.24 \times 10^{-3}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$   
 △ :  $1.29 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$   
 □ :  $1.94 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$   
 ● :  $3.24 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$

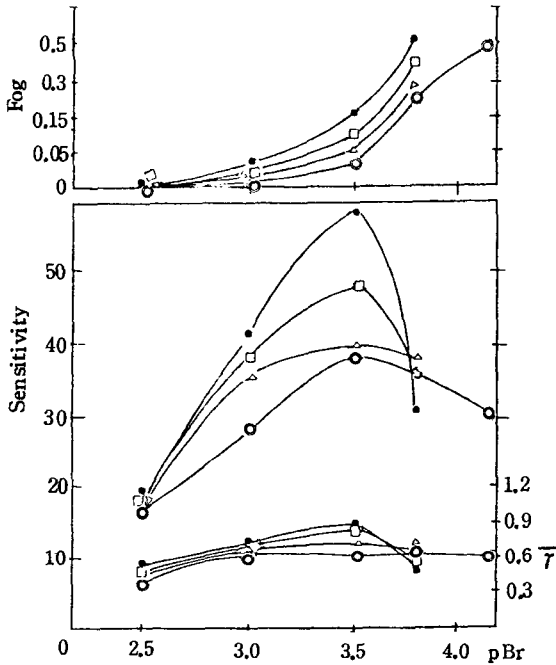


Fig. 11. Effect of pBr and HMS on high sensitivity silver iodobromide emulsion after addition of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  and gold complex (pH 6.8)

브로 感度에는 影響없이 포그값이 減少하는 것을 알 수 있고 pH 6.2 와 pH 6.8 일 때에는 感度和 포그가 함께 增加된다. 그러므로 여기에 DMH 를 添加한 結果 포그값은 減少하면서 感度が 增加되는 것을 確認할 수가 있었다. 그러나 添加量이  $3.24 \times 10^{-2}$  mole 일 경우에는 特性값을 測定할 수 없을 만큼 포그가 많이 生成되어 DMH 의 添加效果는 없게 된다.

그리고 EM-2 는 pH 6.4 와 pBr 3.4 에서 金増感後에 DMH 를 添加하고 얻은 寫眞特性값을 Fig. 14 에서 보면 HMS 量에 關係없이 金増感에서 生成된 포그는 DMH 의 添加에 의하여 포그값은 減少되면서 感度の 變化는 없으나 콘트라스트는 緩慢하게 增加되는 것이 確認된다.

EM-3 을 pH 6.8 에서 pBr 과 HMS 添加量을 變化시키며 얻은 寫眞特性값인 Fig. 11 에 DMH 를 添加

□ :  $3.24 \times 10^{-3}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$   
 △ :  $1.29 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$   
 ○ :  $1.94 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$   
 ● :  $3.24 \times 10^{-2}$  mole of HMS/mole of  $\text{AgNO}_3$

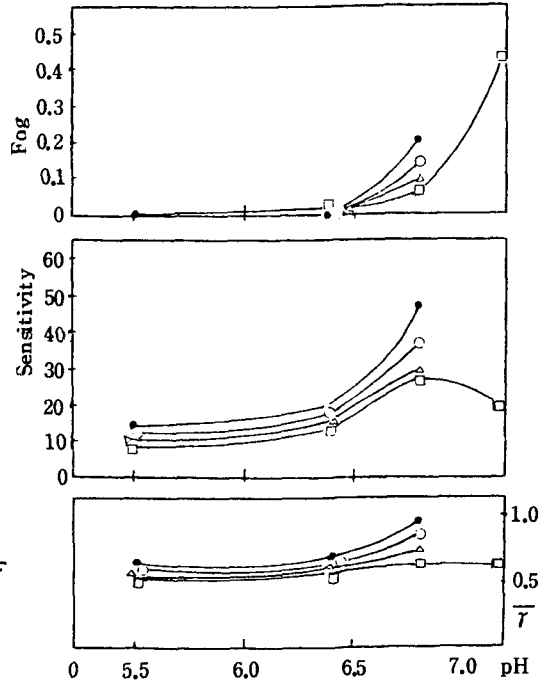


Fig. 12. Relation of max. density, sensitivity, contrast, and fog on the change of pH and HMS on high sensitivity silver iodobromide emulsion after addition of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  and gold complex (pBr 3.5)

하였을때의 效果에 對한 結果는 Fig. 15 에 表示하였다.

Fig. 15 의 結果를 보면 pBr 3.0 以下에서는 DMH 의 添加로 포그값은 減少되고 그외의 寫眞特性 變化는 없으나 pBr 3.5 일 경우에는 포그값이 顯著히 減少되면서 그외의 寫眞特性은 增加하는 것을 알 수 있다. 또한 pBr 3.8 일 때에는 HMS 增量에 따라서 惡性으로 生成된 포그는 어느 程度까지는 最少를 하나 pBr 4.2 일 때에는 效果가 없다는 사실을 알 수 있다.

EM-4 基本乳劑를 pH 와 pBr 를 變化시키면서 金溶液과 HMS 를 添加하여 얻은 增感效果에 關한 結果를 나타낸 Table. 2-1, 2-2 를 보면 pH 5.5 에서 pBr 2.5 ~ 4.2 일 경우에는 金増感에 對한 效果가 Fig. 5에서의 基本乳劑에 HMS 를 添加하여 얻은 寫眞特

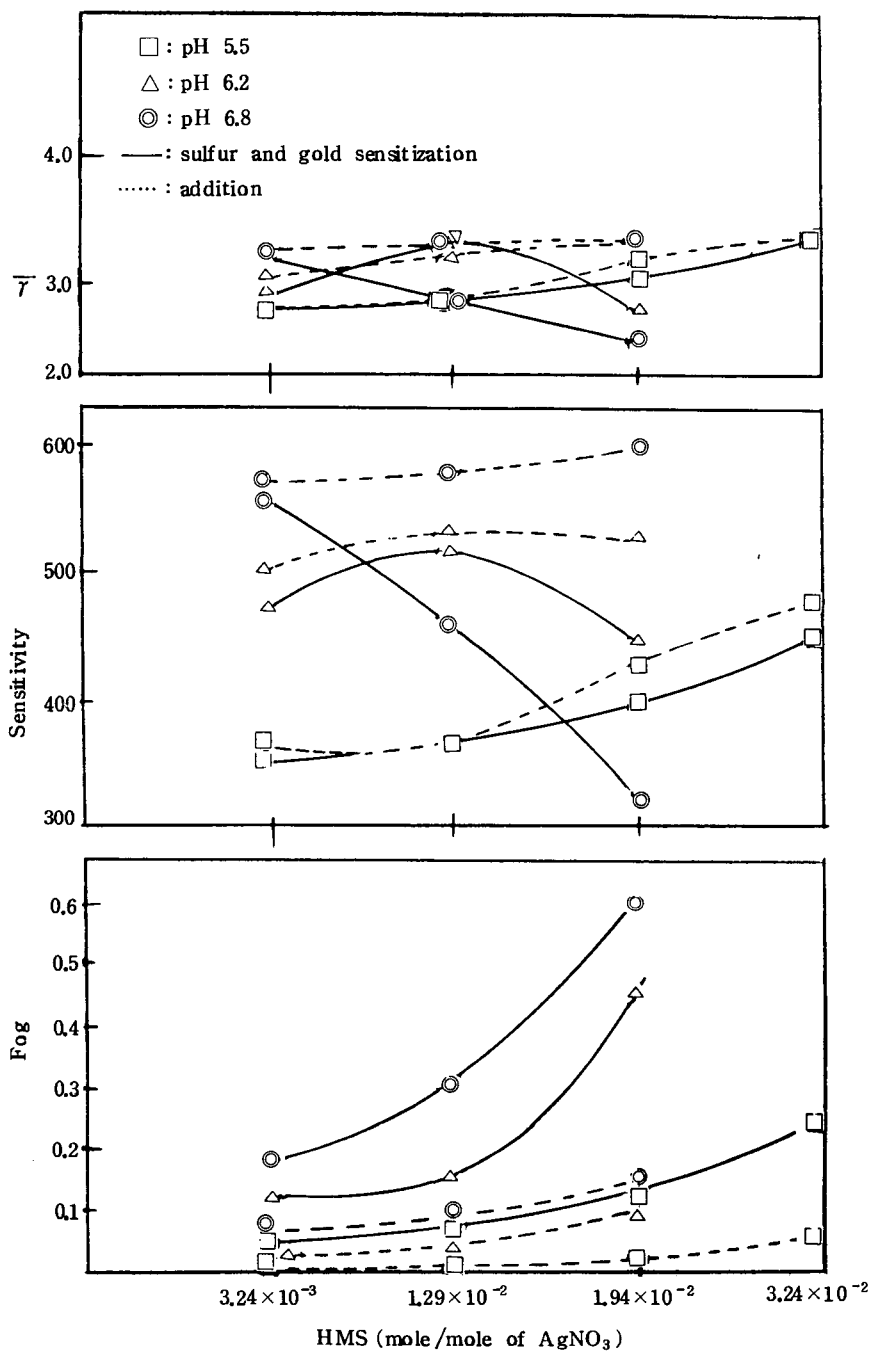


Fig. 13. Effect of DMH after gold sensitization at various pH and concentrations of HMS on low sensitivity silver chlorobromide emulsion at pBr 3.3



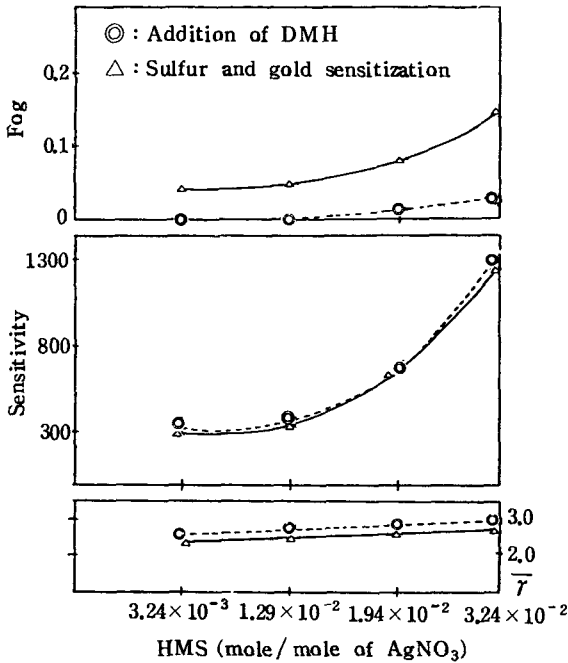


Fig. 14. Effect of sensitivity, contrast and fog on the medium sensitivity silver chlorobromide emulsion of  $1.58 \times 10^{-6}$  mole DMH after gold sensitization

性보다도 増感效果가 없고 또한 pH 6.3에서 pBr 2.5 일 경우에도 同一한 現象을 나타내나 여기에 DMH를 添加하여도 寫眞特性에는 變化가 없음을 觀察할 수 있다.

한편 pBr 3.3 ~ 3.8 일 경우에는 特性은 緩慢하게 增加되면서 同時に 生成된 포그는 DMH의 添加에 依하여 減少된다. 그러나 pBr 4.2 일 때는 HMS의 增量에 따라서 포그가 增加하므로 寫眞特性은 減少되나 여기에 DMH를 添加하면 포그는 減少되지만 特性에는 變化가 없다. 그리고 HMS를  $3.24 \times 10^{-2}$  mole 添加하였을 때는 많은 포그의 生成으로 特性을 測定할 수가 없다.

또한 pH 6.8에서 pBr 2.5 일 경우에는 特性의 變化는 없으며 pBr 3.3 ~ 3.8 일 때에는 HMS의 增量에 따라 寫眞特性은 增加되면서 이때 生成된 포그는 DMH의 添加로 減少되는 效果를 觀察할 수 있다. 그러나 pH 7.2 일 때는 pBr 2.5 이외의 값에서는 포그의 生成으로 寫眞特性을 測定할 수가 없었다.

○ :  $3.24 \times 10^{-3}$  mole of HMS / mole of  $\text{AgNO}_3$   
 △ :  $1.29 \times 10^{-2}$  mole of HMS / mole of  $\text{AgNO}_3$   
 □ :  $1.94 \times 10^{-2}$  mole of HMS / mole of  $\text{AgNO}_3$   
 ● :  $3.24 \times 10^{-2}$  mole of HMS / mole of  $\text{AgNO}_3$

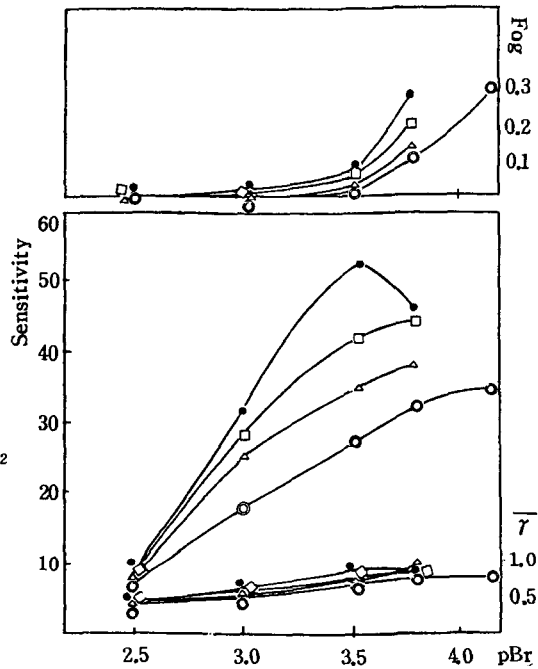


Fig. 15. Effect of  $1.58 \times 10^{-6}$  mole DMH after gold sensitization, at various pBr and HMS on the high sensitivity silver iodobromide emulsion (pH 6.8)

### 8. 感光色素 添加의 效果

EM-2에 지금까지의 實驗結果 最適의 寫眞特性을 가지는 Fig. 14의 pH 6.4와 pBr 3.4에 感光色素를 添加한 結果를 Fig. 16에 나타냈다.

Fig. 16을 보면 HMS량이 增加할수록 感도와 콘트라스트는 增加되고 있다. 이 중  $3.24 \times 10^{-3}$  mole과  $3.24 \times 10^{-2}$  mole을 添加한 것을 比較하면 最大濃度の 增加에 따라 콘트라스트는 3.5에서 5.0으로 上昇되며, 感度は 濃度 0.6을 基準하여 log E가 左軸으로 0.3만큼 移動되어 約 倍로 增加되었다.

또한 EM-3도 感光色素를 添加하여 얻은 結果는 Fig. 17과 같이 pH 6.8과 pBr 3.5에서 HMS 增量에 따라 最大濃도와 콘트라스트가 同時に 上昇되고 HMS의 添加量이  $3.24 \times 10^{-3}$  mole과  $3.24 \times 10^{-2}$  mole일 경우를 比較하여 보면 感度は 濃度 0.1을 基準으로

**Table 2-1.** Characteristic table of the DMH addition to the gold sensitized ammonical silver iodobromide emulsion of high sensitivity

pH	pBr	H M S $3.24 \times 10^{-3}$ mole						H M S $1.29 \times 10^{-2}$ mole					
		Gold sensitization			Addition of DMH			Gold sensitization			Addition of DMH		
		S	$\bar{\gamma}$	F	S	$\bar{\gamma}$	F	S	$\bar{\gamma}$	F	S	$\bar{\gamma}$	F
5.5	2.5	25	1.2	0.00	25	1.2	0.00	25	1.2	0.00	25	1.2	0.00
	3.3	31	1.4	0.00	31	1.4	0.00	32	1.4	0.00	32	1.4	0.00
	3.6	32	1.45	0.00	32	1.45	0.00	32	1.5	0.00	32	1.5	0.00
	3.8	33	1.5	0.00	33	1.5	0.00	34	1.5	0.00	34	1.5	0.00
	4.2	36	1.6	0.00	36	1.6	0.00	36	1.6	0.00	36	1.6	0.00
6.3	2.5	36	1.5	0.00	36	1.5	0.00	37	1.5	0.00	37	1.5	0.00
	3.3	42	1.6	0.00	42	1.6	0.00	45	1.7	0.01	45	1.7	0.00
	3.6	52	1.7	0.01	52	1.7	0.00	55	1.7	0.01	55	1.7	0.00
	3.8	58	1.8	0.01	58	1.8	0.00	60	1.8	0.02	60	1.8	0.00
	4.2	60	2.0	0.05	62	2.1	0.00	62	2.2	0.13	62	2.2	0.03
6.8	2.5	38	1.5	0.00	38	1.6	0.00	39	1.6	0.02	39	1.6	0.00
	3.3	50	1.7	0.01	50	1.7	0.00	67	2.3	0.03	67	2.3	0.00
	3.6	70	2.8	0.03	71	2.8	0.00	82	3.0	0.04	82	3.0	0.00
	3.8	78	3.0	0.06	78	3.0	0.01	85	3.3	0.10	85	3.3	0.02
	4.2	80	3.2	0.13	70	3.2	0.06	88	3.3	0.18	88	3.3	0.06
7.2	2.5	40	1.6	0.12	40	1.6	0.04	40	1.7	0.22	40	1.7	0.10
	3.3	-											
	3.6	-											
	3.8	-											
	4.2	-											

**Table 2-2.** Characteristic table on the DMH addition to the gold sensitized ammonical silver iodobromide emulsion of high sensitivity

pH	pBr	H M S $1.94 \times 10^{-2}$ mole						H M S $3.24 \times 10^{-2}$ mole					
		Gold sensitization			Addition of DMH			Gold sensitization			Addition of DMH		
		S	$\bar{\gamma}$	F	S	$\bar{\gamma}$	F	S	$\bar{\gamma}$	F	S	$\bar{\gamma}$	F
5.5	2.5	26	1.3	0.00	26	1.3	0.00	28	1.35	0.00	28	1.35	0.00
	3.3	33	1.5	0.00	33	1.5	0.00	35	1.6	0.00	35	1.6	0.00
	3.6	33	1.5	0.00	34	1.5	0.00	36	1.6	0.00	36	1.6	0.00
	3.8	35	1.55	0.00	35	1.55	0.00	37	1.6	0.00	37	1.6	0.00
	4.2	36	1.6	0.00	36	1.6	0.00	38	1.65	0.00	38	1.65	0.00
6.3	2.5	38	1.6	0.00	38	1.6	0.00	39	1.6	0.00	39	1.6	0.00
	3.3	53	1.8	0.01	53	1.8	0.00	55	1.8	0.01	55	1.8	0.00
	3.6	60	1.8	0.02	64	1.8	0.00	68	1.9	0.02	70	1.9	0.00
	3.8	64	1.8	0.03	65	1.8	0.00	62	1.9	0.13	68	1.9	0.03
	4.2	50	1.8	0.16	58	1.8	0.00	-	-	-	-	-	-
6.8	2.5	40	1.7	0.03	42	1.7	0.00	43	1.7	0.09	40	1.7	0.00
	3.3	72	2.6	0.04	78	2.7	0.00	86	3.0	0.08	90	3.0	0.00
	3.6	93	3.4	0.06	96	3.4	0.01	120	4.2	0.16	135	4.1	0.03
	3.8	98	3.6	0.13	100	3.7	0.05	110	3.9	0.36	115	3.9	0.15
	4.2	90	2.9	0.29	87	2.9	0.14	-	-	-	-	-	-
7.2	2.5	42	1.7	0.28	43	1.7	0.18	44	1.5	0.32	40	1.5	0.20
	3.3												
	3.6												
	3.8												
	4.2												

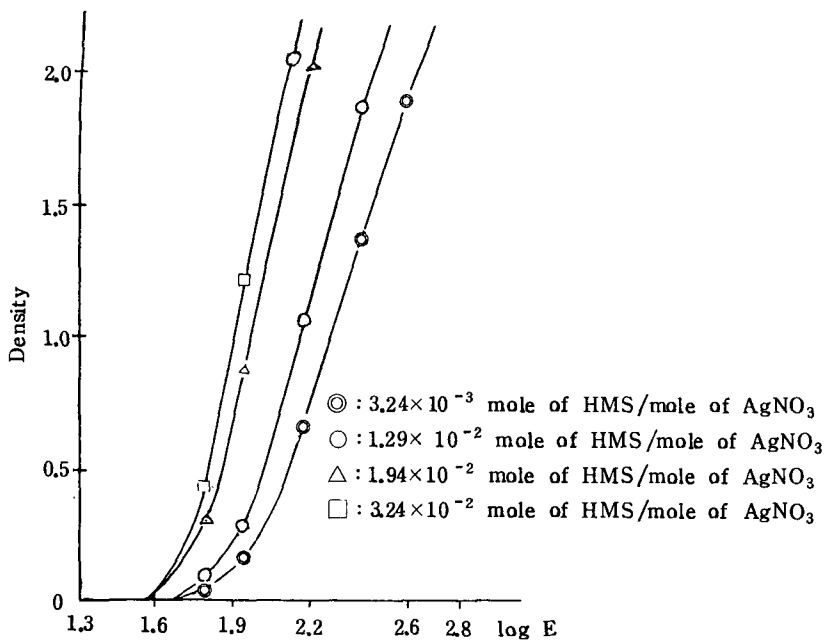


Fig. 16. Relation between density and exposure at various concentrations of hydroxymethane sulfonic acid sodium salt, on the medium sensitivity silver chlorobromide emulsion after addition of sensitizing dye (pH 6.4, pBr 3.4)

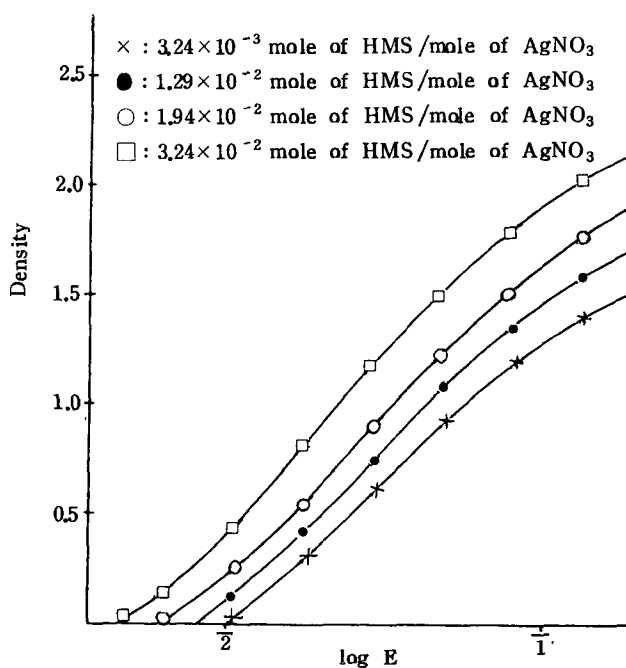


Fig. 17. Relation between density and exposure at the various concentrations of hydroxymethane sulfonic acid sodium salt, on the high sensitivity silver iodobromide after addition of sensitizing dye (pH 6.8, pBr 3.5)

logE 가 좌로 -0.78 만큼 이동되어 약 3.5배 증가 되는 것을 관찰할 수 있다.

그리고 동일한 HMS 量인  $3.24 \times 10^{-2}$  mole 을添加 하고 金 및 色素 増感後에 濃度 0.1 을 基準으로 한 感度를 比較하여 보면 logE 값은 金増感後 -1.72 이고 色素増感後에는 -2.48 로 色素増感後의 값이 좌로 -0.76 만큼 이동되므로 약 4 배의 増感效果를 確認할 수가 있었다.

### 9. 潛像分布의 效果

4 種類의 基本乳劑에 HMS 量을  $3.24 \times 10^{-2}$  mole 添加하여 増感시킨 試料關하여 表面 및 内部 潛像의 分布를 檢討 比較한 寫眞特性 曲線을 Fig. 18 및 Fig 19 에 나타냈다.

Fig. 18 및 19 를 보면 基本乳劑 自體도 表面潛像보다는 内部 潛像의 特性이 顯著하게 增加되어 있고 여기에 HMS 를 添加하므로서 表面潛像의 增加도 認定

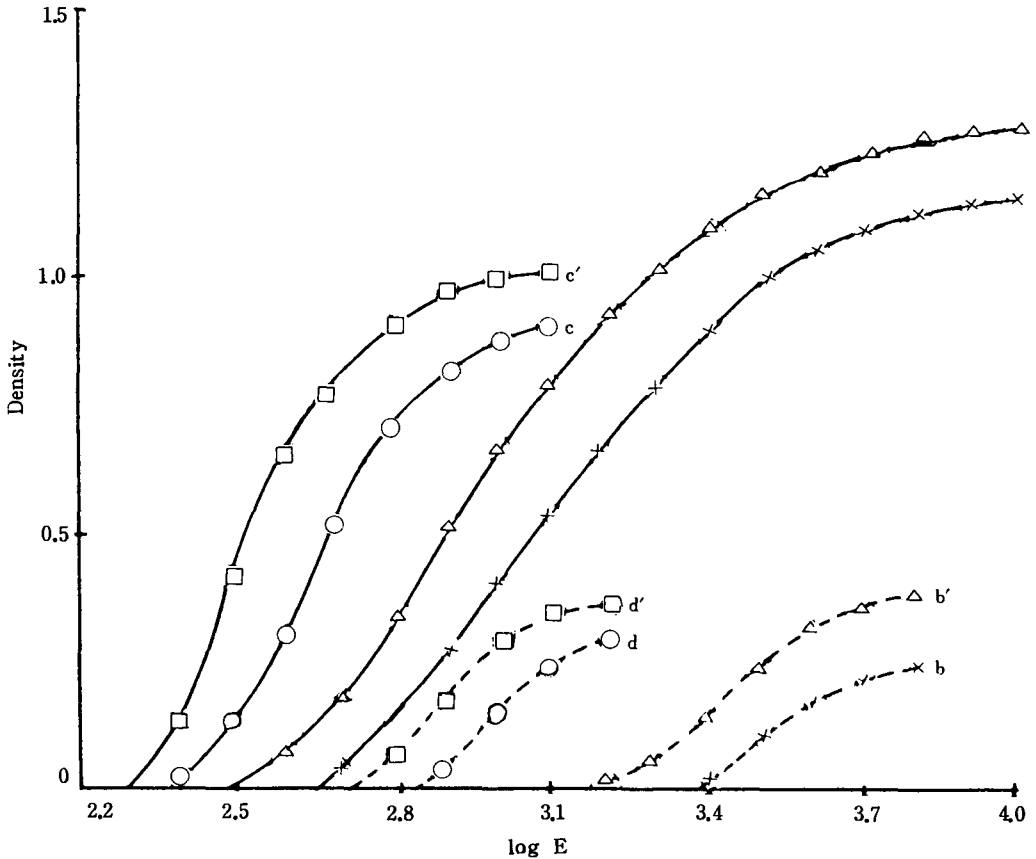
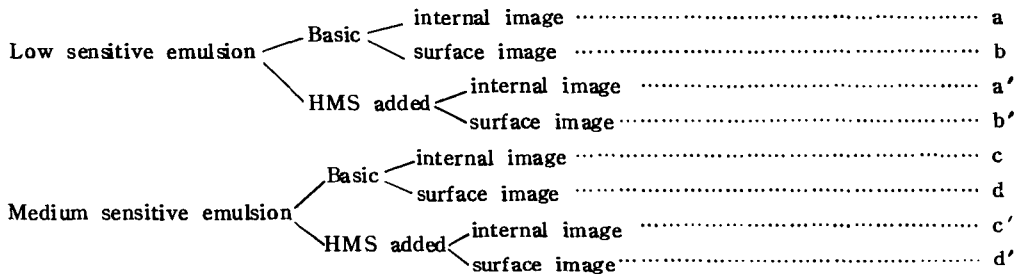


Fig. 18. Density vs. log E curve



되지만 内部潛像의 增加는 明確하게 觀察된다.

Fig. 20 은 黃과 金增感시킨 高感度 乳劑에 HMS를  $3.24 \times 10^{-2}$  mole 添加한 乳劑의 表面 및 内部潛像의 分布에 關하여 檢討한 曲線이다. 金增感後의 乳劑를 보면 表面潛像보다 内部潛像의 增加가 越等하며 여기에 HMS를 添加하여 增感시킨 乳劑에서도 表面潛像의 增加가 認定되나 内部潛像이 顯著하게 增加하므로서 寫眞特性曲線이 向上되는 것을 觀察할 수 있다.

10. 增感效果의 考察

製造方法을 달리하여 얻은 네 種類의 할로겐化銀 感光性 基本乳劑에 HMS의 量을 變化시키면서 添加할 때 增感되는 效果가 있음을 Fig. 2~5로부터 알게 되었다. 이와 같은 HMS 量에 의한 增感效果는 HMS가 還元劑로서 할로겐化銀과 反應하면 無數한 感光核 (還元에 의한 金屬性)이 할로겐化銀의 粒子 表面에 生成되는 데 그 原因이 있을 것으로 推定된다. 이와 같이 還元感度에 의하여 生成된 感光核은 光을 吸收하여 潛像을 形成하며 이는 現象過程에서 潛像分布를 나타내는데 이 結果는 Fig. 18~20에서 確認된

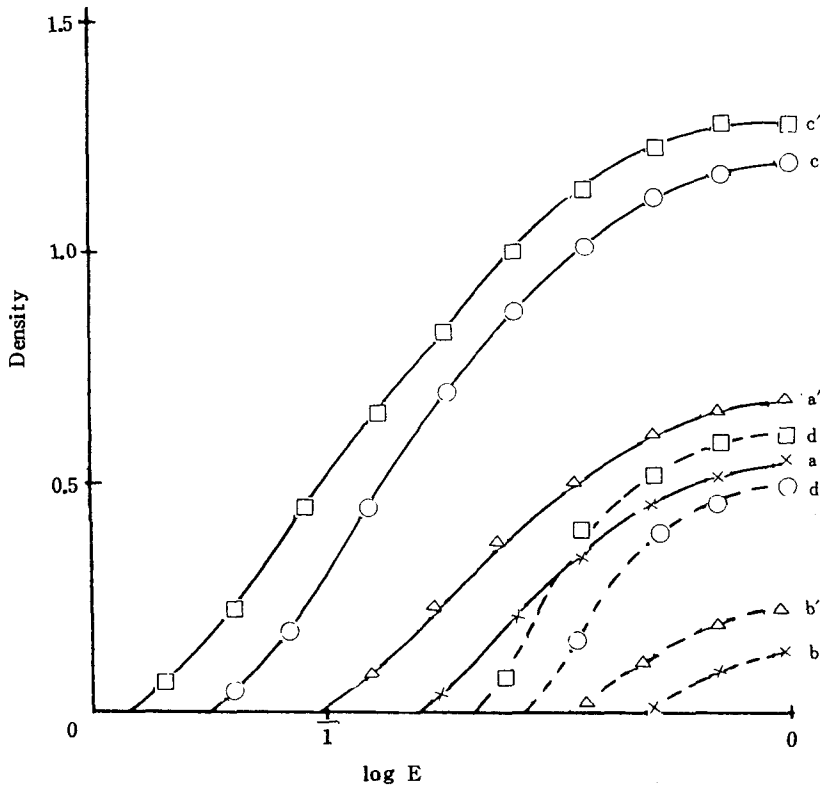
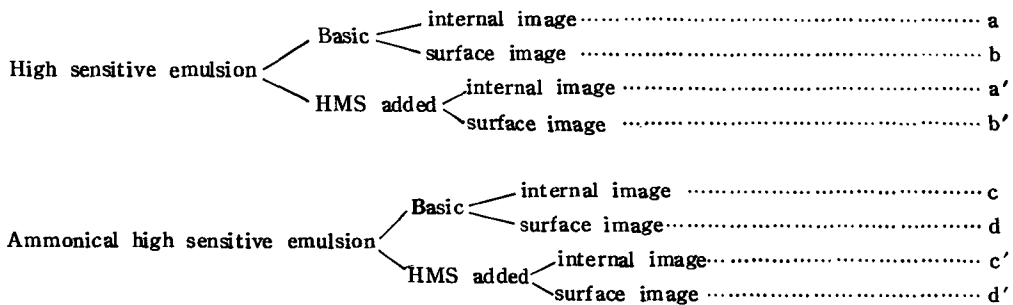


Fig. 19. Density vs. log E curve



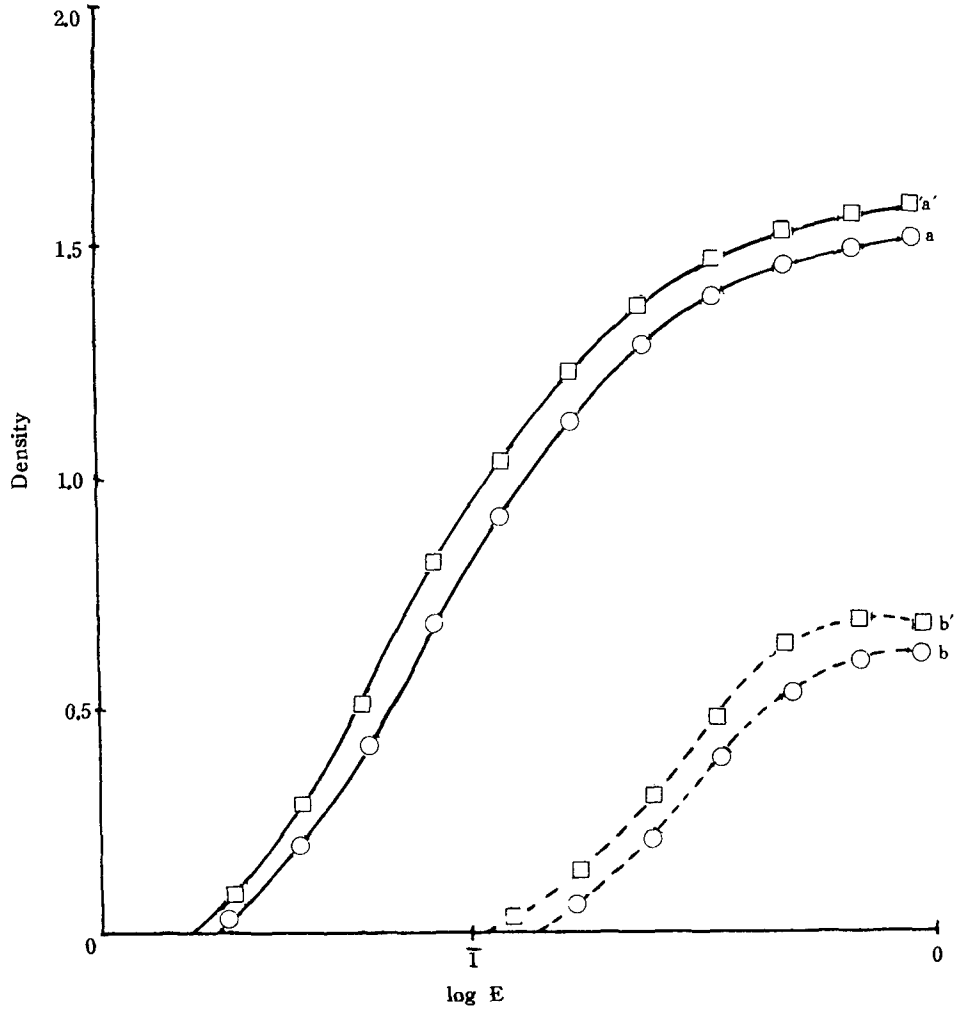
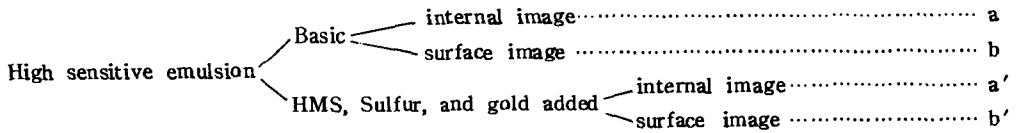


Fig. 20. Density vs. log E curve



바와 같다. 그러므로 HMS 에 의하여 증감 효과가 있는 것은還元증감으로生成된感光核을露光하면現像核으로되며 이는現像液中에서内部潛像의分布가急速히增加하므로寫眞特性이增加되는 것으로 생각된다.

Fig. 6에서 pH와 pBr를變化시키면서 HMS를添加할 때에 증감 효과가 있는事實에關하여考察하여 보면 pH와 pBr가減少될 때에는 증감 효과가 없었다.

이러한 現象은 pH가 낮을 때에는 할로겐化銀을還元시킬 수 있는 活性도가 低下되고 또한 과잉의 브롬이온濃도가感光核의生成을抑制하기 때문이다.

또한 pH와 pBr가增加하면寫眞特性이顯著하게增加하면서 포그가 많이 생성되는 것은, pH가 높을 때에는 할로겐化銀의還元反應이活成化가되며 또한 브롬이온濃도가 적으므로感光核의生成을抑制하지 못하여, 特性이增加되면서 포그도 함께增加되기 때

문이다. 따라서 HMS의還元增感에 의하여安定化되는感光化되는感光核을生成시키는데適合한 pH와 pBr을 여기서 얻을 수 있다고 생각된다.

Fig. 8-1~8-4에서 pH와 pBr를變化시키면서黃과 HMS의增感效果에關한結果를 보면 티오황산나트륨이 할로겐化銀의微細한結晶表面을腐蝕하여形成된缺陷個所에黃化合物이吸着되어增感되는것은式(1)과 같이 되는 것으로 思料된다.

$Ag_2S$ 의生成量에 있어서生成速度는 pH 및 pBr의增加에 따라서增加한다. 이는  $Ag_2S$ 生成에 있어 수소이온濃度는減少하고 브롬이온濃度도減少하므로  $Ag_2S$ 의生成量은增大된다. 또한 pH와 pBr 값의減少에 따라서  $Ag_2S$ 의生成量의生成速度는減少된다. 이는  $Ag_2S$ 의生成에 있어 수소이온濃度는減少되고 브롬이온濃度가增加함에 따라生成速度가 느려지며生成量도 적어지는 것이다. 따라서 할로겐化銀이 HMS와反應하여生成된感光核의一部는黃化合物이 pH와 pBr의條件에 따라서  $Ag_2S$ 가生成되는反應速度에 의하여增感效果를 나타낼 수 있다고 思料된다.

그리고黃, 金 및 HMS增感を並用하여 얻은增感效果에關한結果를 Fig. 9~10과 Fig. 11, 13 및 Table 2-1, 2-2에서考察하여 보면金增感은 (3) 및 (4)式과 같이 1價金이化學的인反應에 의하여 할로겐化銀粒子表面에金屬金核이金이온과反應하여電氣化學的으로金屬金과銀이온으로되며生成된金屬金核이感光核으로서電子를 얻는 힘이強하기 때문에感度가 높아진다고 思料된다.

티오시안산이온은 할로겐化銀을局部的으로溶解하여粒子内部의核을粒子表面에露出하여金核으로 바꾸어金增感이 되는 것으로 思料되며 또한 (6)式과 같이 젤라틴의還元力은 3價 혹은 1價의金鹽이金-젤라틴復合體를 만들려고相互間의連鎖反應을하여金增感의活成化가 되는 것으로 思料된다.

金增感에 있어서黃化合物이存在할 때는 수소이온 브롬이온 및 1價의金이온濃度變化에 따라 (7)式과 같이反應이 일어나며熟成이進行하면 결국 (8)式에서와 같이  $Ag_3Au_3S_2$ 의生成에 의하여增感되는 것으로 思料된다.

이와 같이黃과金增感은 pH와 pBr의影響이 크다고 思料된다.

여기서 HMS를 함께添加시켜增感된感光核은光을 받아生成되는現像核의銀이 하나 또는 그 이상의粒子들이 모여現像을可能하게 하는核을形成하는 것으로 생각되며 Fig. 20의結果와 같이内部潛像의增加가顯著하므로增感效果가增大되는 것으로

思料된다. 따라서 HMS의實驗結果에 의하면感光核이生成하는條件중第1影響을 가지는 것은 pBr, pH와  $KNO_3$ 의濃度로 생각된다.

pBr이 낮으면感光核生成이減少하며感光核의生成量에 있어서生成速度는 pH의增加에 따라增加한다.

그러므로 HMS의還元增感은 pH와 pBr에 의해感光核生成速度가支配되는 것으로 생각된다.

Fig. 16~17은中感度和高感度乳劑에感光色素를添加하여增感된高感度の寫眞特性을 얻은結果로서 이는 HMS에 의하여增感시킨乳劑에  $545\mu m$ 의最大感光吸收波長을 가지는 Ortho色素를添加하여正色性領域을 가진寫眞特性을 얻을 수 있다. 다시 이領域에  $600 m\mu$ 의最大感光吸收波長을 가진 panchromatic 感色性の色素를添加하므로서全可視光을吸收하여感光領域이擴大되므로寫眞特性의增感效果는增大되는 것으로 思料된다.

感光色素의效果는化學增感劑를添加하여化學熟成을 마친乳劑의寫眞特性이 logE의微小한增加만 있어도感光色素에 의한增感은 큰效果를 얻기 때문에 HMS를還元劑로서使用하여寫眞特性을增加시키는데는洽足하게寄與할 것으로 期待된다.

HMS의還元增感은乳劑熟成中에서式(9)에서와 같이生成된Formaldehyde에 의해式(10)에서Formaldehyde가銀이온과反應하여金屬銀으로生成시켜還元增感이進行된다.

DHM의安定化에對하여實驗的으로알아보기爲하여 DMH의 pAg에對한影響을 다음과 같이알아보았다.

$AgNO_3$  1.70g을 50 ml의 증류수에 녹인窒酸銀水溶液 1 ml를 증류수 50 ml에, 이온強度를維持하기爲하여  $NaNO_2$  0.85g을 녹인溶液에 혼합한다. 이곳에 DMH 1.28g을 50 ml 증류수에溶解한溶液을 Q1 ml씩加하면서 pAg를測定하였으나 pAg의變化가 없었다.

이結果에 의하면 DMH와  $Ag^+$ 는不溶解鹽을만들지 않으며 DMH가  $Ag^+$ 의錯鹽劑로作用하지 않음을 알 수 있다.

따라서 DMH는熟成中에還元되는  $Ag^+$ 와反應하여安定化하는 것이 아니며 (11)式과 같이 DMH가 Formaldehyde와反應條件에 따라 1-Hydroxymethyl-5, 5-dimethylhdantoin을 만들거나重合體를 만들며逆反應으로 Formaldehyde가生成되는 것으로 思料된다.

그런데 DMH가 없는 경우에는 (10)式과 같이還元增感이繼續進行되어포그를發生시킨다. 그러나

DMH가 존재하여 Formaldehyde의 濃度を 적게 維持하므로 安定化 效果를 얻을 수 있으며 HMS 및 DMH의 量을 조절하면 최적의 還元增感의 效果를 얻을 수 있다. 또 (10)式에서 보면 pAg, pH가 還元增感에서 重要하며 최적의 pAg 및 pH가 있으며 이러한 事實은 앞의 實驗과 一致한다.

## V. 結 論

1. 實驗範圍인 할로겐化銀의 粒徑이 0.05~0.40 $\mu$ m, 0.10~0.45 $\mu$ m, 0.60~1.55 $\mu$ m에서 그 粒徑에 關係없이 HMS 添加에 의해서 寫眞特性은 顯著하게 改善된다.
2. Silver chlorobromide와 Silver iodobromide 寫眞乳劑의 경우에는 pH가 4.5 以下, pBr 4.2 일 때는 HMS의 添加效果가 認定되지 않으나 pH가 5.5, pBr 3.0 以上이 되면 그의 添加效果는 明確하게 認定된다. 이때에 포그 濃度は DMH 添加에 의해 顯著하게 減少한다.
3. HMS와 黃 및 金 增感を 並行할 때에는 Silver chlorobromide 寫眞乳劑의 경우에는 pH 6.2, pBr 3.0 以上, 그리고 Silver iodobromide 경우에는 pH 6.8, pBr 3.4~3.6에서 HMS 添加量의 增加에 따라서 寫眞特性은 急速히 增加되며 이때에 生成된 포그는 DMH의 添加에 依해서 減少한다.
4. 化學增感劑와 HMS를 並用하여 製造한 Silver chlorobromide 寫眞乳劑는 pH 6.2, pBr 3.0 그리고 Silver iodobromide의 경우에는 pH 6.8, pBr 3.4가 最適의 條件으로 觀察된다.

## NOTATION

HMS : Hydroxymethane sulfonic acid sodium salt  
 DMH : 5, 5-dimethylhydantoin  
 EM-1 : Low sensitivity silver chlorobromide  
 EM-2 : Medium sensitivity silver chlorobromide  
 EM-3 : High sensitivity silver iodobromide  
 EM-4 : Ammoniacal high sensitivity silver iodobromide  
 log E : log E=It  
 D : Density  
 Dmax : Maximum density  
 $\bar{\gamma}$  : Contrast  
 S : Sensitivity

## 參考文獻

1. C. R. Berry & S. J. Marine : Photo. Sci. Tech., 2, 149-53 (1955)
2. C. R. Berry & S. J. Marine : Photo. Sci. Tech., 4, 22-6 (1957)
3. C. R. Berry & S. J. Marine : J. Phys. Chem., 62, 881-2 (1958)
4. E. Moisar, E. Klein and Berunsenges : Phys. Chem., 64, 949 (1963)
5. B. H. Carroll and Huubard : Bureau stand. J. Res. H., 743 (1933)
6. Koslowsky : R., Z. W. P., 46, 65 (1951)
7. I. M. Rattner : Trudy NIKFI., 42, 44 (1961)  
 I. M. Rattner : Trudy NIKFI., 42, 60 (1961)
8. Bennet, Ch. : Brit. J. Photo., 146 (1887), 133 (1879)
9. H. W. Wood : J. Photo. Sci., 1, 163 (1953)  
 Ibid., 6, 33 (1958)
10. W. G. Lowe, J. E. Jones and H. E. Roberts : Sci. Ind. Photo., 22, 170 (1951)
11. W. G. Lowe, J. E. Jones and H. E. Roberts : In Fundamentals of Photographic Sensitivity (Proc. Bristol Symposium) (1950)
12. A. Hautot and H. Sauvenier : Sci. Ind. Photo., 24(2), 257 (1953)
13. L. Falla : Sci. Ind. Photo., 26(2), 3 (1955)
14. K. V. Chibisov : J. Photo. Sci., 7, 41 (1959)
15. YU. SH, Mushkovskii : Zh. Naush. Prikl. Fotogr. Kinematogr., 3, 51 (1958)
16. H. Frieser, G. Heimann and E. Ranz : Photogr. Korresp., 97, 71 (1961).
17. A. Hautot and H. Sauvenier : Sci. Ind. Photo., 28(2), 1, 57 (1957)
18. E. Moisar : Photogr. Korresp., 106, 149 (1970)
19. W. Vanasschz, H. Borginon, J. Pattyn, W. Peelaers and E. Moisar : J. Photo. Sci., 22, 121 (1974)
20. T. Tanni : Photo. Sci. Eng., 15, 28 (1971)  
 Ibid., 15, 181 (1971)  
 Ibid., 16, 35 (1972)
21. S. S. Collier : Photo. Sci. Eng., 20, 43 (1976)  
 Ibid., 23, 113 (1979)
22. E. Moisar : Intern. Cong. Photogr. Sci., Moscow. (1970)
23. J. W. Mitchell : Photo. Kor., 1 : Sonderheft,



- (1957)
24. J. W. Mitchell : J. Photo. Sci., 1, 163 (1953)
  25. H. E. Spencer : Photo. Sci. Eng, 11, 352 (1967)
  26. H. E. Spencer, L. E. Brady and J. F. Hamilton : J. Opt. Soc. Amer., 57, 1010 (1967)
  27. H. E. Spencer and R. E. Atwell : J. Opt. Soc. Amer., 58, 1131 (1968)
  28. S. Gahler : Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem., 63, 113 (1969)
  29. T. H. James : The theory of the Photographic Prouss 4th editim p89, p. 501
  30. S. E. Sheppard. E. P. Wightman, A. P. H. Trivelli: Sci et ind photo : /1 /4 M, 55, 67, (1924)
  31. A. A. Michailowa, I. M. Rattner, A. A. Titow, K. W. Tschibissow : shurn. Phys. chim : 27, 866 (1953)
  32. K. Kein, R. Matejac : Zeits angew Phys., 12, 26, (1960)
  33. J. L. Broun, E. A. Kirillow, K. W. Ischibissow. Shurn, Nautschn. i prikland. Photo. I, Kinematogr., 1 98 (1958)
  34. P. A. Faaland : The photographic image : p 72-90 The Focal Press
  35. A. Steigman : Sci, ind, Phot., 26 289 (1955)
  36. M. Austin : J. phot, Sci, 22 293 (1974)
  37. S. E. Sheppard : Phot. J. 69 37, 206 (1929) Ibid., 70 439 (1930)
  38. V. C. Chambers : Photo, Sci, Eng, 3 268 (1959)
  39. E. S. Mackey : U. S. Patent 2, 762, 278 (1956)
  40. Edegem : U. S. Patent. 3, 878, 322, March 25 (1975)
  41. B. H. Carroll, D. Hubbard & C. M. Kretschman : The Photographic Emulsion P1159 The focal Press
  42. T. A. Russell ; U. S. Patent. 2, 761, 791 Sept. 4 (1956)
  43. F. Hurter and V. C. Driffield : J. soc. chem. ind London. 9, 455 (1890)