

사진유제용 증감색소의 분광증감과 사진특성

김 영 찬 · 손 병 청*

한국화학연구소 영상재료실
*홍익대학교 화학공학과

The Spectral Sensitization and the Photographic Characteristics of Sensitizing Dye for Photographic Emulsion

Kim, Yeoung-Chan · Sohn, Byoung-Chung*

Photographic Chemistry Research Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon, 305-606, Korea
*Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University

(Received March, 30, 1996)

ABSTRACT

In this study, benzoxazolo carbocyanine dye was used as sensitizer for photographic emulsion, and the photographic characteristics were examined.

The basic properties of sensitizer such as stability in various solvents were examined.

The sensitizer was very stable in methanol, acetonitrile, acetone, dimethylformamide, and chloroform solution.

Absorption spectra of benzoxazolo carbocyanine dye of $2.5 \times 10^{-6} \text{M}$ and $5 \times 10^{-6} \text{M}$ concentrations in 10% aqueous methanol solutions containing 10^{-2}M potassium chloride show the monomer-J-aggregation characteristics.

Compared to the absorption peak of the monomer in pure methanol solution, the red shifts of the monomer-J-aggregate peaks of benzoxazolo carbocyanine dye of $2.5 \times 10^{-6} \text{M}$ and $5 \times 10^{-6} \text{M}$ concentrations in 10% aqueous methanol solutions containing 10^{-2}M potassium chloride are 34nm respectively, and the sensitizing peak of benzoxazolo carbocyanine dye in photographic emulsion has red shift of 34nm.

Therefore, it was concluded that benzoxazolo carbocyanine dye can be used as green sensitizing dye for the spectral sensitization of photographic emulsion.

I. 서 론

화상기술과 전자기술의 진보는 사진영상시스템과

전자영상시스템의 발전에 원동력이 되고 있다. 특히 사진시스템의 구성요소 중에서 사진감광재료의 성능은 시스템 전체의 성능을 결정한다. 유체제조기술과 유기정밀화학기술이 총합된 사진영상시스템은 다중유

제층으로 이루어진 복잡한 구조를 하고 있어 재료설계 상 수많은 요인이 고려되어야 한다. 전통적인 은염사진감광재료는 용도와 특성에 따라 일반용(네가), 영화용(네가·포지), 산업용(X-ray용, 인쇄제판용 및 복사용) 필름과 인화지(일반용·포지프린트용)로 분류된다.

1873년 Vogel은 적색색소인 coralline으로 염색된 콜로디온 건판을 사용하여 색증감현상을 최초로 발견하였다.^{1,2)}

처음에는 색증감현상이 주목받지 못했으나 chlorophyll을 사용한 Becquerel에 의해 재현되었고, 그 후 Water-House는 콜로디온 건판을 매우 묽은 선흥색 산성색소 eosin 용액에 담구었을 때 녹색과장에 감광됨을 발견하였다.

Taillefer와 Clayton은 이런 색소를 브롬화은유제에 넣어 감광시키는데 성공한 후 1883년에 특허를 획득하였으며, 정색성 감광판이라는 이름으로 처음 상업화 하였다. 1884년에 Vogel은 청색색소인 시아닌과 적색색소인 퀴놀린이 적색과 녹색 증감제임을 알아내었다. 그것들의 혼합물을 'azaline'이라 명명하였다. 그 해 Eder는 eosin과 관련된 색소인 erythrosin이 녹색증감제로서 매우 우수하다는 것을 발견하였으며, 오랫동안 산업용 증감제로 사용되었다.

이들 화합물들은 천연색 사진 유제 증감을 위해 오늘날까지 사용되고 있으며, 성질과 색깔 사이의 관계, 복소환식 염기들, 시아닌들에 대한 기초적인 물성을 이해하는 데 꼭 필요한 감광재료들이다. 또한, 시아닌계 증감색소들은 빛에 의해 산화되어 급속히 탈색 및 분해됨으로 보관상 주의를 요한다.

최근 Zhou와 Geise 등은 본 연구 논문에서 합성한 물질과 유사한 증감색소인 benzoxazole cyanine 계통의 물질을 여러 종류를 합성하고, 판상형 입자를 가진 사진유제에 증감색소를 첨가하여 사진특성을 얻었는데 이런 계통의 증감색소는 녹색증감색소로 사용된다고 보고하였다. 이들은 증감색소의 농도를 $1 \times 10^{-2} M$ 로 하여 석영에 막을 입혀서 UV 흡수 스펙트럼을 측정 한 결과 J-aggregation 흡수피크가 나타나는 것도 있지만 본 연구에서 합성한 물질 중 동일 종류의 증감색소인 9-ethyl-5,5'-diphenyl-3,3'-bis-(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl

ammonium salt인 경우는 J-aggregation 흡수피크가 나타나지 않았다고 보고하였다.³⁾ 하지만 Matsubara와 Tanaka는 이 물질을 이용해 단량체 J-aggregation과 이량화에 대한 연구를 하였는데 그 색소는 메탄올 용액에서 최대흡수피크가 502nm였고, 10% 메탄올을 함유한 $10^{-2} M$ KCl 전해질용액에서 최대흡수피크는 541nm로 나타나 메탄올 용액에서 보다는 39nm 정도 장파장쪽으로 이동되어 단량체 J-aggregation 현상이 나타난다고 보고하였다.⁴⁾

따라서 UV 흡수 스펙트럼에 대한 분광특성 및 J-aggregation에 대한 연구는 그 동안 많이 연구되어 왔으며,⁵⁻⁹⁾ 은염사진유제에 증감색소를 첨가하면 은염에 증감색소가 흡착되어 분광영역이 장파장으로 이동되는 현상을 중점적으로 연구하는 과정에 있다.¹⁰⁻¹⁶⁾

할로젠화은 감광재료의 감도를 증가시키기 위하여 여러 종류의 방법이 이용되고 있으며, 그 중에서도 증감제에 의해 할로젠화은 자체를 증감하는 방법이 중요한 기술 중의 하나이다. 이것을 크게 나누면 화학증감과 분광증감으로 나눌 수 있으며,¹⁷⁾ 본 논문에서는 분광증감에 대하여 언급하고자 한다.

유제 중에 존재하는 순수한 은염들은 자외선이나 청색광의 단파장광에만 감광되며, 녹색광 이상 황색광이나 적색광에 대한 감광성은 사실상 없다.

Gilman의 연구¹⁸⁾에 따르면 AgX 고유의 분광감도는 AgCl : 410nm, AgBr : 470nm, AgClBr : 470nm, AgBrI : 500nm, AgClBrI : 500nm 정도이다.

청색광만을 흡수하는 사진감광재료인 할로젠화은은 사진을 촬영할 때 녹색광이나 적색광을 흡수하지 않아 음양의 그늘진 곳은 선명한 화상이 나타나지 않는다. 따라서 이와 같이 부족된 파장을 흡수하기 위해 녹색이나 적색색소를 사진 유제에 첨가하여 광의 영역을 완전히 흡수하게 하여 할로젠화은 고유의 분광감도를 보다 장파장까지 이동시키기 위한 것을 분광 증감이라 한다.^{18, 19)}

유제에 첨가한 증감색소의 종류에 따라 분광감도를 Fig. 1에 나타내었다.

시아닌계 증감색소의 공액 메틴사슬 길이가 길어질수록 장파장으로 이동하며, 공액 메틴사슬 길이는 중요한 분광증감의 요인이 된다. 또한 사슬의 양측 끝에

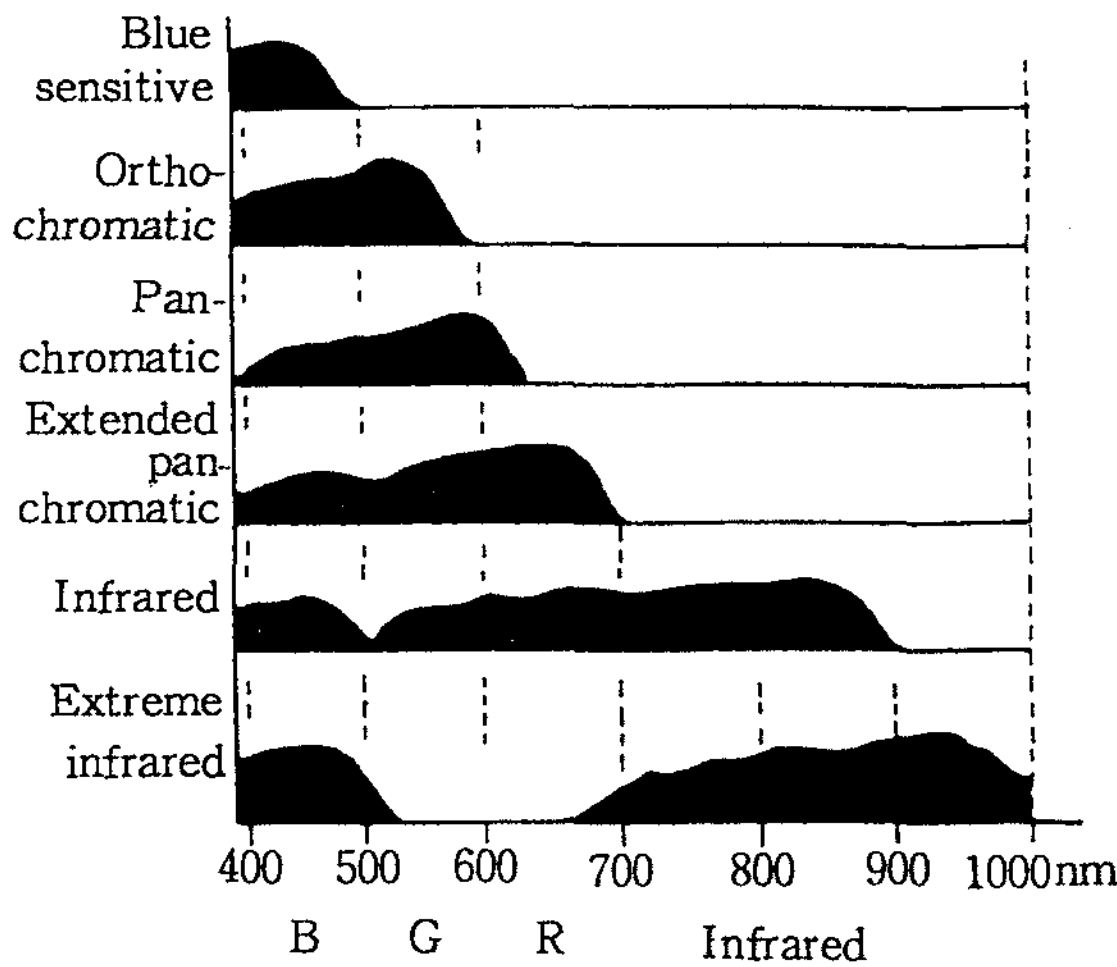


Fig. 1. Spectral sensitivity added sensitizers to photographic emulsions.

있는 구조도 색소의 광 흡수에 있어 중요한 역할을 한다.

1. 비감색성

고유할로젠화은은 자외선으로부터 청색(250m μ ~520m μ)까지 감광되며 인화지 종류가 이에 속한다.

2. 정색성

녹색으로부터 황색(530m μ ~600m μ)에 걸쳐 색증감이 되며 복사필름, X-선 필름 등이 있다.

3. 전정색성

자외선부터 적색까지 가시광선 전역에 감광하며 흑백필름은 물론 삼층의 감색성을 가진 천연색 필름이 이에 속한다.

시아닌 색소는 합질소복소환과 합질소복소환 사이에 공액 메틴사슬로 연결된 구조를 하고 있다.

복소환핵이 동일한 경우는 공액 메틴사슬의 증가에 따라 흡수극대(λ_{max})가 장파장으로 이동한다. 또 증감색소를 할로젠화은에 흡착시켰을 때의 감광극대는 용액 중의 흡수극대보다 20~50nm 정도 장파장으로 이동하는데 이것은 할로젠화은 표면에 증감색소가 흡착되어 상호작용이 일어나기 때문이라고 생각된다.²²⁾

공액 메틴사슬의 수가 동등할 경우에도, 복소환핵의

종류에 의해 흡수극대, 감광극대는 차이가 있게 된다.

비교적 대칭성이 좋은 색소에서는 공액 메틴사슬이 1개 증가할 때마다 흡수극대는 약 100nm씩 장파장으로 이동하지만,²³⁾ 중성구조에 속하는 메로시아닌색소는 공액 메틴사슬의 증가에 따라 장파장쪽으로 이동하는 것이 점점 줄어든다. 일반적으로 이런 종류의 색소를 수렴형 색소라 부른다.²⁴⁾

이상에서 밝혀진 것처럼 원하는 파장으로 감광극대를 시키기 위한 사이닌색소의 분자설계는 공액 메틴사슬의 수 및 합질소복소환핵의 선택이 가장 중요한 요소이다.

더우기 복소환핵상의 치환기나 공액 메틴사슬상의 치환기의 종류에 의해서도 증감성 및 감광극대 등이 달라진다.

공액 메틴사슬상의 치환기로서는 알킬, 알콕시, 페닐, 할로젠 등이 알려지고 있다. 트리메틴사슬의 정 중앙 탄소(메타위치)에 메틸기를 가진 색소는 Hamer에 의해 합성되어 분광감도를 획기적으로 높였으며, 메타 위치에 알킬기를 도입하면 약간의 입체장애가 일어나기 때문에 색소의 입체이성체의 수가 제한된다.²⁵⁾

그러므로 색소간의 구조 규칙성이 높거나 고차의 응집체(J-aggregation)를 할로젠화은 입자표면에 흡착시키면 장파장측으로 강한 분광증감효과(J-band)를 나타낸다.

그러므로 어떤 특정한 파장을 강하게 분광증감시키고자 할 때는 이 현상이 특별히 유용하므로 천연색 사진 감광재료의 분광증감에 있어서는 아주 중요시 되고 있다.

전형적인 J-aggregation의 특징은 흡수최대피크의 영역이 좁고 강한 흡수를 나타내며, 천연색 사진 유제의 분광증감에 중요하다.

따라서 J-aggregation을 형성하는 증감색소는 일반적으로 다른 증감색소들과 조합시키면 초증감이 얻어지는 경우가 많으므로 실용상 극히 중요하다.

증감색소에 의하여 AgX의 분광 감도를 향상시키기 위해서는 색소 분자가 AgX 결정표면에 잘 흡착되어야 그 효율이 증가된다. 또한, 흡착된 색소는 원하는 분광 흡수가 가능해야 한다. AgX 결정에 흡착되는 증감색소의 양이나 흡착된 색소의 형태는 흡수대 특성과 밀접한 관계가 있게 됨으로 우선 이에 대하여 살펴 본

뒤 증감기구에 대하여 알아보자.

1) AgX 결정에 흡착되는 증감색소의 형태

극성인 시아닌계 증감색소는 이온결합을 하고 있는 AgX 결정과 이온작용에 의하여 흡착되며, 용액 중에서 색소의 농도가 묽거나 중성인 색소는 van der Waals 힘에 의하여 AgX 결정 표면에 흡착된다.

증감색소 분자가 AgX 결정 표면에 흡착되는 형태는 색소의 농도가 묽을 때에는 AgX 결정 표면에 평행으로 색소분자가 흡착되어 소위 flat-on-type이 된다.

증감색소의 농도가 증가하여 AgX 결정 표면에 흡착되는 색소의 양이 증가하여 되면 이들 색소분자 상호간에 van der Waals 힘이 작용하게 되어 색소분자들끼리 서로 평행으로 응집되어 이들은 AgX 결정 표면에 edge-on type으로 흡착하게 된다.^{26, 27)}

2) 증감색소의 분광흡수

용액 중에서의 증감색소의 분광흡수는 색소분자 양단의 구조와 공액 메틴사슬의 수에 따라 영향을 받게 된다.

그런데 색소의 분광흡수 특성은 동일한 색소의 경우에 있어서도 그 농도에 따라 변화하며, 이것은 용액 상태가 아닌 AgX 결정에 흡착된 색소의 경우에도 관계된다. Carroll이나 West의 연구에 따르면 수용액이나 알콜 용액 중에서 색소의 농도가 낮아서 색소분자가 각각 단독으로 존재하고 있을 때는 고유흡수인 M-band가 나타나고, Beer's Law가 성립된다. 색소의 농도가 보다 증가하게 되면 이 고유흡수는 점점 감소되고 색소분자가 이량화하게 되어 보다 단파장영역에 부가적인 D-band의 흡수가 나타나게 된다.²⁸⁾

보다 더 색소농도가 증가하게 되면 다분자 응집상태가 되며 그 결과 또 다른 H-band 흡수가 나타나게 된다.

색소의 농도가 대단히 증가하게 되면 색소분자가 평행으로 응집된 상태 즉, AgX 결정표면에 흡착된 edge-on type과 같은 형태로 되어 소위 J-band 흡수가 나타나게 된다.^{29, 30)}

AgX 결정 표면에 색소 분자가 흡착되는 양식은 대단히 복잡한데 그 이유는 AgX 결정자체의 결합, 색소분자의 구조 특히 입체 장해, 유기체 중에 첨가되는 물질의 특성에 영향을 받기 때문이며, 이에 따른 흡수 특

성도 용액의 경우와 차이가 있게 된다. 증감색소 농도가 edge-on type에 의한 J-band 흡수를 나타낼 때의 농도보다도 더욱 증가하면 색소분자간의 상호작용에 의해 보다 더 장파장쪽으로 10nm 정도 새로운 흡수대가 생길 수 있으며, 이를 B-band 흡수라 한다.

3) 분광증감의 기구

잠상은 본질적으로 광양자의 흡수에 의하여 AgX 결정내의 가전자대에 있던 전자가 전도대로 전이되어 형성되며, 이것은 순수한 AgX 결정의 경우나 분광증감된 AgX 결정에 있어서도 전도대에 자유전자가 생성되어야 하는 것과도 관계된다.

그리고 전도대 중에 자유전자가 생성되면 분광증감된 AgX의 경우는 순수한 AgX의 경우보다 더 장파장에서 흡수가 일어나는데 이것을 분광증감이라 한다. 분광증감에 대해서는 많은 연구가 진행되었으나 아직 정확한 기구가 밝혀지지 않았으며 두 가지 설이 유력시되고 있다.

① 전자 전달설(electron transfer theory)

색소분자로부터 AgX 결정으로 직접 전자가 전달되는 경우를 말하며 장파장 광양자의 흡수에 의하여 색소분자는 여기되어 excited level에 있던 전자가 보다 아래에 있는 AgBr의 전도대로 이동된다는 설이다. 전자가 이동된 색소분자는 일반적으로 자유기로 변화하게 되나, AgBr로부터 전자의 공급이 가능하며, 곧 색소로 재생이 가능하여 연속적인 증감작용이 가능하게 된다.^{31~33)}

② 에너지 전달설(energy transfer theory)

Mott에 의하면 여기된 색소분자의 에너지 준위가 너무 낮아서 흡수한 광 에너지에 의하여 직접 AgX 결정의 전도대에 전자 공여가 불가능으로서 AgX 결정의 금지대 중에 있는 여기자에 에너지를 전달하여 간접적으로 AgX 결정의 전도대에 전자가 생성하게 된다는 설이다. 이 설의 경우도 몇 가지 문제점이 지적되고 있으며, 특히 에너지 전달은 극히 단시간 내에 진행될 것이므로 이에 대한 검지가 어렵다.^{34~36)}

따라서 분광증감이론을 고려하여 사진유제 분광증감제로 사용될 수 있는 benzoxazolo carbocyanine계 증감 색소를 선택하였으며, 우리가 원하는 파장영역을 선택하여 분광영역 및 수용성 색소로서 잔색이 없고, 포그가 생성되지 않는 증감색소를 만들어 사진특성을

검토하고자 하였다.

II. 실험방법

1. 시 약

본 연구에서 증가색소의 응용실험과 유제제조에 사용한 시약들은 Table 1과 같다.

2. Benzoxazolo carbocyanine계 증감색소의 용매에 대한 안정성 조사

증감색소들의 용매에 대한 안정성 측정은 용매로서 메탄올, 클로로포름, DMF, 아세톤, 아세토니트릴, 벤젠, 톨루엔, 헥산, 에틸아세테이트를 사용하였으나 벤젠, 톨루엔, 헥산, 에틸아세테이트 등에는 전혀 녹지 않아 그 중 용해도가 좋은 메탄올, 클로로포름, DMF, 아세톤, 아세토니트릴을 선정하여 UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

3. Benzoxazolo carbocyanine계 증감색소의 전해질에서 J-aggregation 측정

증감색소의 농도가 묽을 경우, 전해질용액 하에서 UV 흡수 스펙트럼을 측정하면 증감 색소의 단량체가 응집되어 흡수띠가 장파장 영역으로 이동하는 현상이 나타난다. 증감색소의 농도가 진할 경우, 용액상이나 석영에 막을 입혀 UV 흡수 스펙트럼을 측정하면 증감 색소의 다분자 응집이 일어나 흡수띠가 장파장 영역으로 이동하는 현상이 나타난다.

이들 현상은 실제 사진유제의 분광감광과 밀접한 관계가 있으며, 분광감광을 예측하는 데 유용하게 이용될 수 있다. 따라서 본 실험에서는 증감색소의 농도가 묽을 경우 전해질용액에서 UV 흡수 스펙트럼 측정을 선택하였다. 즉, 10% 메탄올을 함유한 KCl $10^{-2}M$ 농도 하에서 benzoxazolo carbocyanine계의 증감색소를 각각 $2.5 \times 10^{-6}M$ 과 $5 \times 10^{-6}M$ 농도로 하여 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

4. 녹감유제 제조에 따른 분광감광 및 감광도 측정

Benzoxazolo carbocyanine계 증감색소에 대한 분

Table 1. Reagents

Reagents	Grades	Supplier
Methanol	E.P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Chloroform	E.P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Acetone	E.P	Samchun Pure Chemical Industries Ltd.
Acetonitrile	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
DMF	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
KBr	G.R	Junsei Chemical Co., Ltd.
NaCl	99.99%	Aldrich Chemical Company, Inc.
AgNO ₃	99.99%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Gelatin	99%	France
H ₂ SO ₄	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.
1-Phenyl-5-Mercapto-1-H-Tetrazole	98%	Tokyo Chemicals Industry Co., Ltd.
Na ₂ S ₂ O ₃	E.P	Junsei Chemical Co., Ltd.
2, 4-Dichloro-6-Hydroxy-1, 3, 5-Triazine Mono Sodium Salt	99%	Korea Research Institute of Chemical Technology
Diocetyl Sulfosuccinate Sodium Salt	98%	Aldrich Chemical Company, Inc.

광감광 및 감광도 측정을 하기 위하여 다음 3종의 용액으로부터 유제를 제조하였다.

1) A 용액

증류수 186mL

젤라틴 3.6g

KBr 7.6g

NaCl 1.65g

2) B 용액

증류수 15.5mL

AgNO₃ 15.5g

3) C 용액

증류수 49.6mL

KBr 1.86g

NaCl 4.2g

A 용액을 70°C로 유지하면서 B 용액과 C 용액을 동시에 1분간 주입하고, 교반속도를 200~300rpm으로 조절하여 40분간 물리숙성을 한 다음 냉각수로 급냉시켜 15°C로 되게 한다.

물리숙성이 완료된 유제에 10% 황산용액 2mL를 가하여 pH가 3.6 부근이 되면 AgX 입자가 침전되며, 침전된 AgX 입자를 20°C 증류수로 3회 세척하여 과잉의 염들을 제거하고, 최종 세척수의 전도도가 600 μ S/cm로 되게 한 후 젤라틴 26g과 증류수를 첨가하여 젤라틴의 농도가 9%, 전체 무게가 500g이 되게 맞추었다.

세척이 완료된 유제 100g을 취하여 안정제(1-phenyl-5-mercapto-1-H-tetrazole-0.1%, 0.3mL), 증감제(Na₂S₂O₃-0.01%, 3mL)를 첨가하여 60°C로 유지시키면서 80분간 숙성을 하고, 경막제(2,4-dichloro-6-hydroxy-1,3,5-triazine mono sodium salt-5%, 3mL) 및 계면활성제(dioctyl sulfosuccinate sodium salt-1%, 10mL)를 첨가하여 화학숙성을 완료하였다. 증감색소의 첨가량은 유제 속에 포함된 AgNO₃, 0.03mol 당 0.1% 증감색소의 메탄올 용액을 각각 1mL, 2mL씩 넣어 인화지에 도포한 후 분광감광기 및 감광도측정기를 이용하여 분광감광영역과 사진특성을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Table 2. Maximum absorption peak value of 5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl) benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in various solvents

Methanol	Acetonitrile	Acetone	DMF	Chloroform
496nm	496nm	500nm	502nm	506nm

1. Benzoxazolo carbocyanine계 증감색소의 용매에 대한 안정성

Benzoxazole carbocyanine계 증감색소의 용매에 따른 UV 흡수 스펙트럼은 Fig. 2~6에 나타내었으며, 흡수최대피이크의 이동은 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 용매에 따른 흡수최대 피이크 이동은 메탄올을 기준해서 클로로포름의 λ_{max} 값이 10nm 정도로 가장 많이 장파장으로 이동되었음을 알 수 있었다. 또한, benzoxazolo carbocyanine계 색소의 용매에 대한 안정성을 측정한 결과 2일 동안 5가지 용매 모두가 안정하였지만, 그 중에서 흡수최대 피이크 값의 변화가 메탄올을 기준해서 거의 없고, 분광감광 및 사진특성에 영향을 주지 않아야 하며, 인체에 무해한 용매가 가장 적합하므로 증감색소를 용매에 녹여 사용될 수 있는 것은 메탄올과 아세톤이었다.

2. 전해질용액에서 Benzoxazolo carbocyanine계 증감색소의 J-aggregation

10⁻²M 농도의 KCl을 포함한 10% 메탄올 용액에 benzoxazolo carbocyanine계의 증감색소를 각각 2.5×10⁻⁶M과 5×10⁻⁶M 농도로 녹인 후에 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 측정하였고, 이들 UV 흡수스펙트럼은 Fig. 7에 각각 나타내었다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 각각의 농도에서 증감색소의 단량체가 응집되어 장파장 영역으로 흡수최대피이크가 이동하였다.

이때 흡수최대피이크값이 530nm로 나타나 이들 현상은 실제 사진유제의 분광감광과 밀접한 관계가 있으므로 분광감광을 예측하는데 유용하게 이용될 수 있다.

3. 녹감유제의 분광감광 및 감광도 측정결과

1) Benzoxazolo carbocyanine계 증감색소의 분광

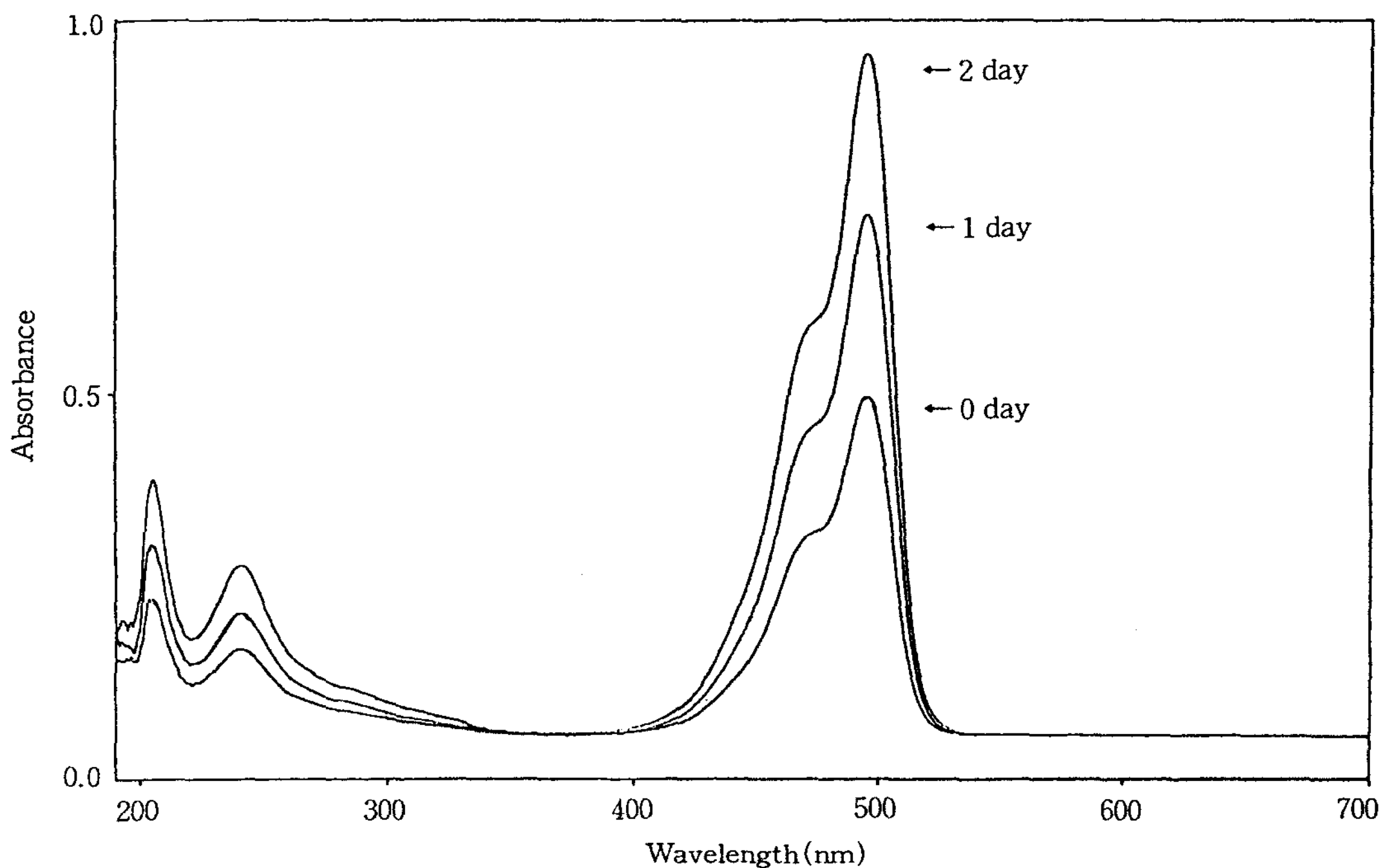


Fig. 2. Stability of 5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in methanol.

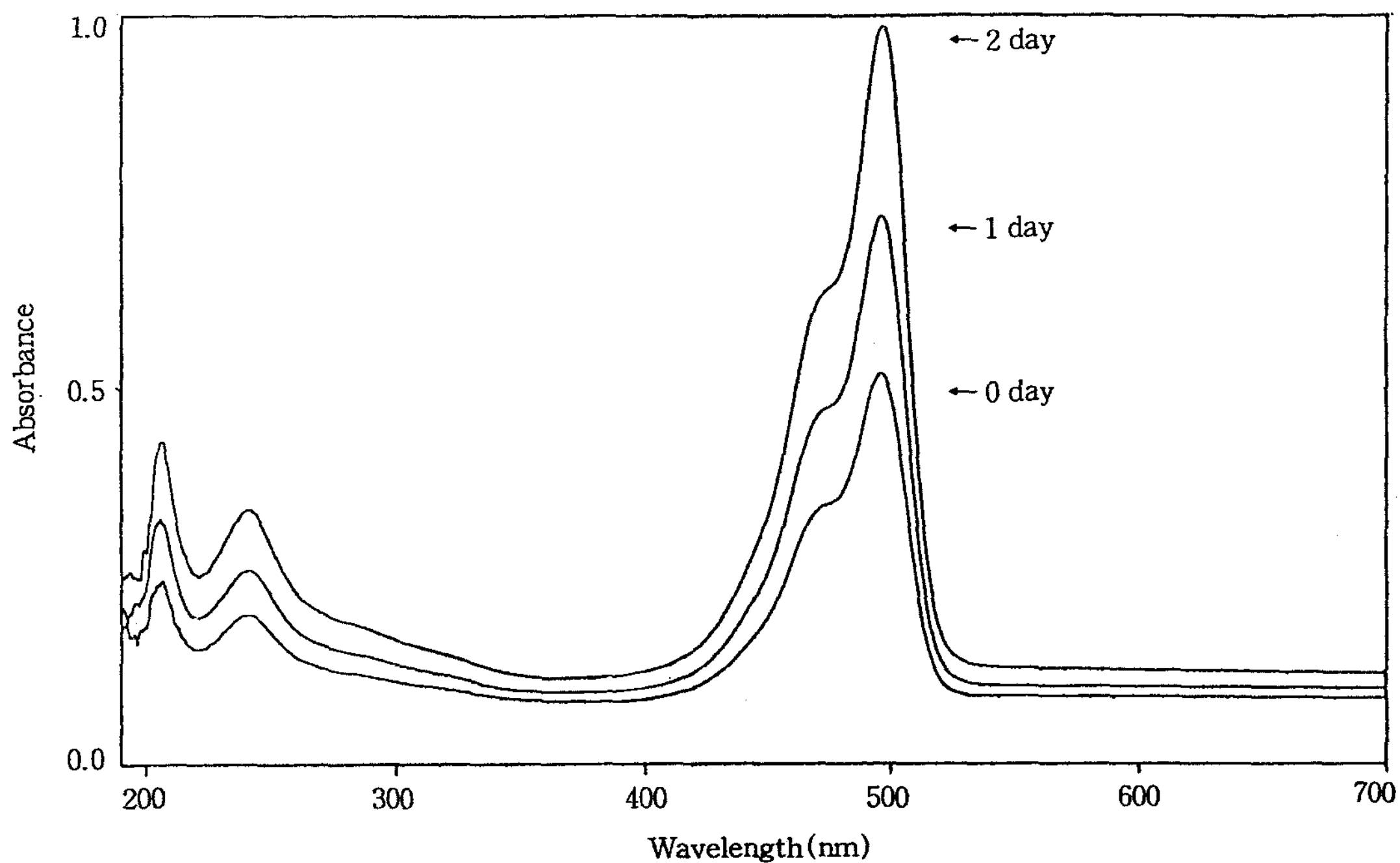


Fig. 3. Stability of 5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in acet onitrile.

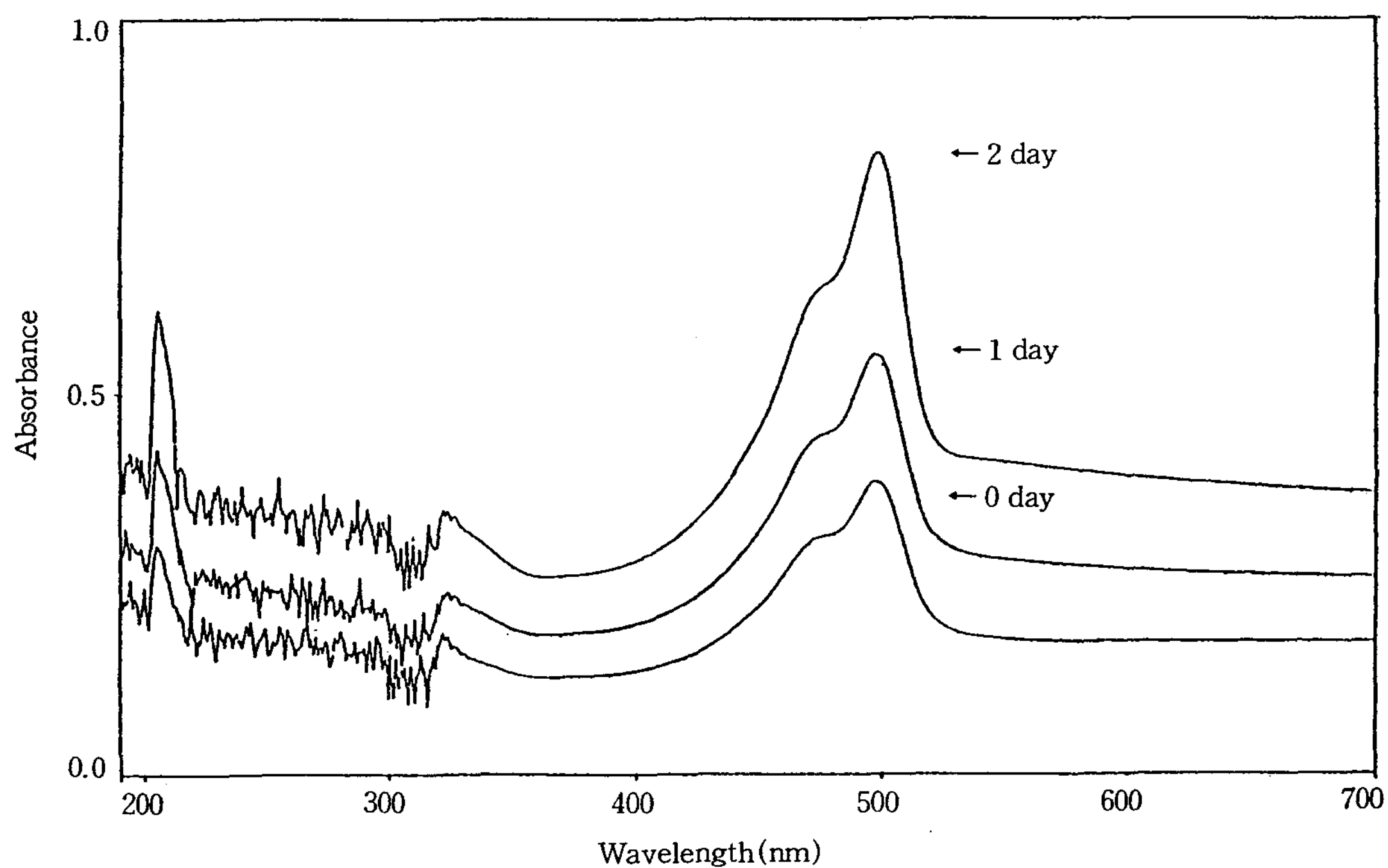


Fig. 4. Stability of 5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in acet one.

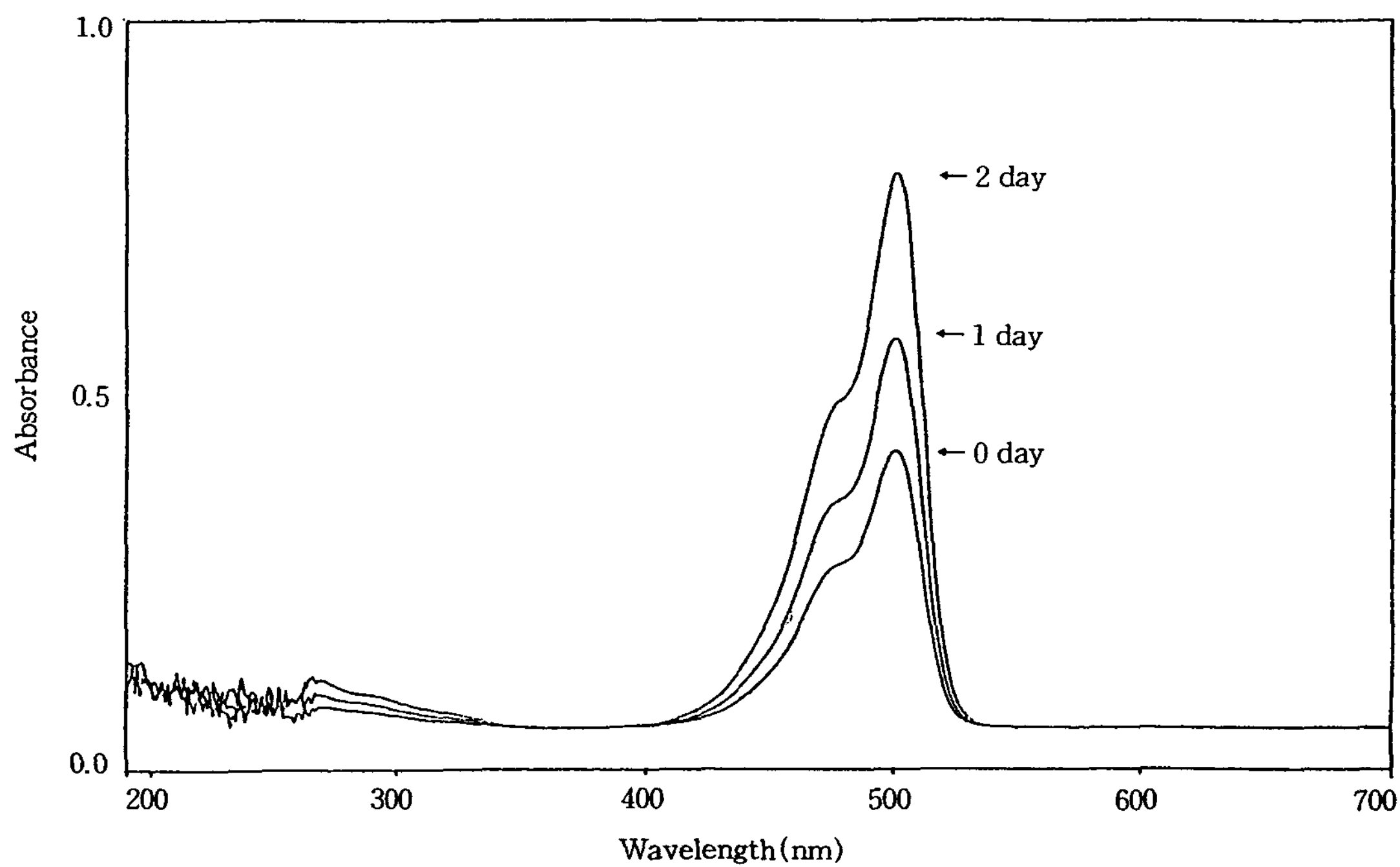


Fig. 5. Stability of 5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in dimethylformamide.

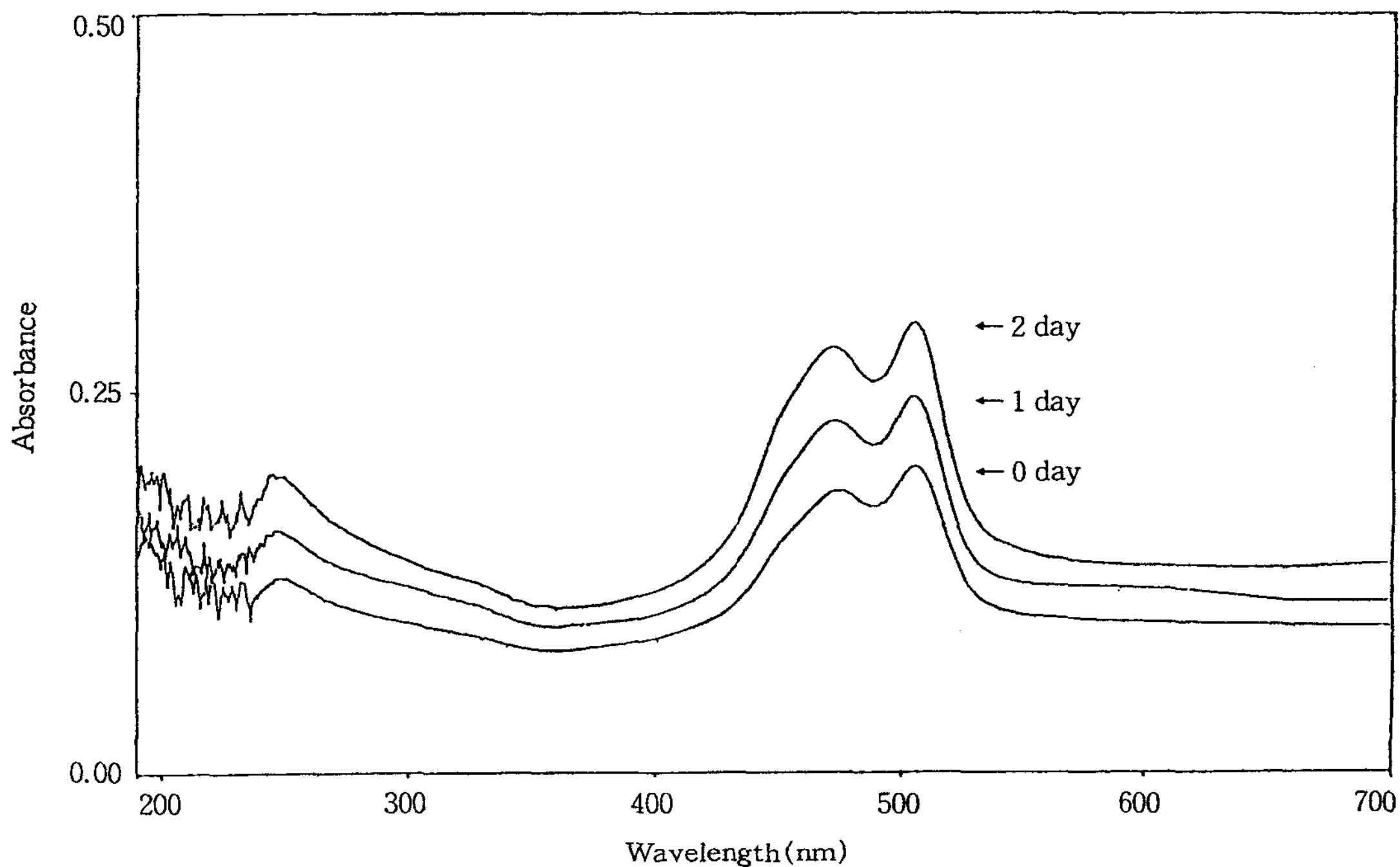


Fig. 6. Stability of 5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt in chloroform.

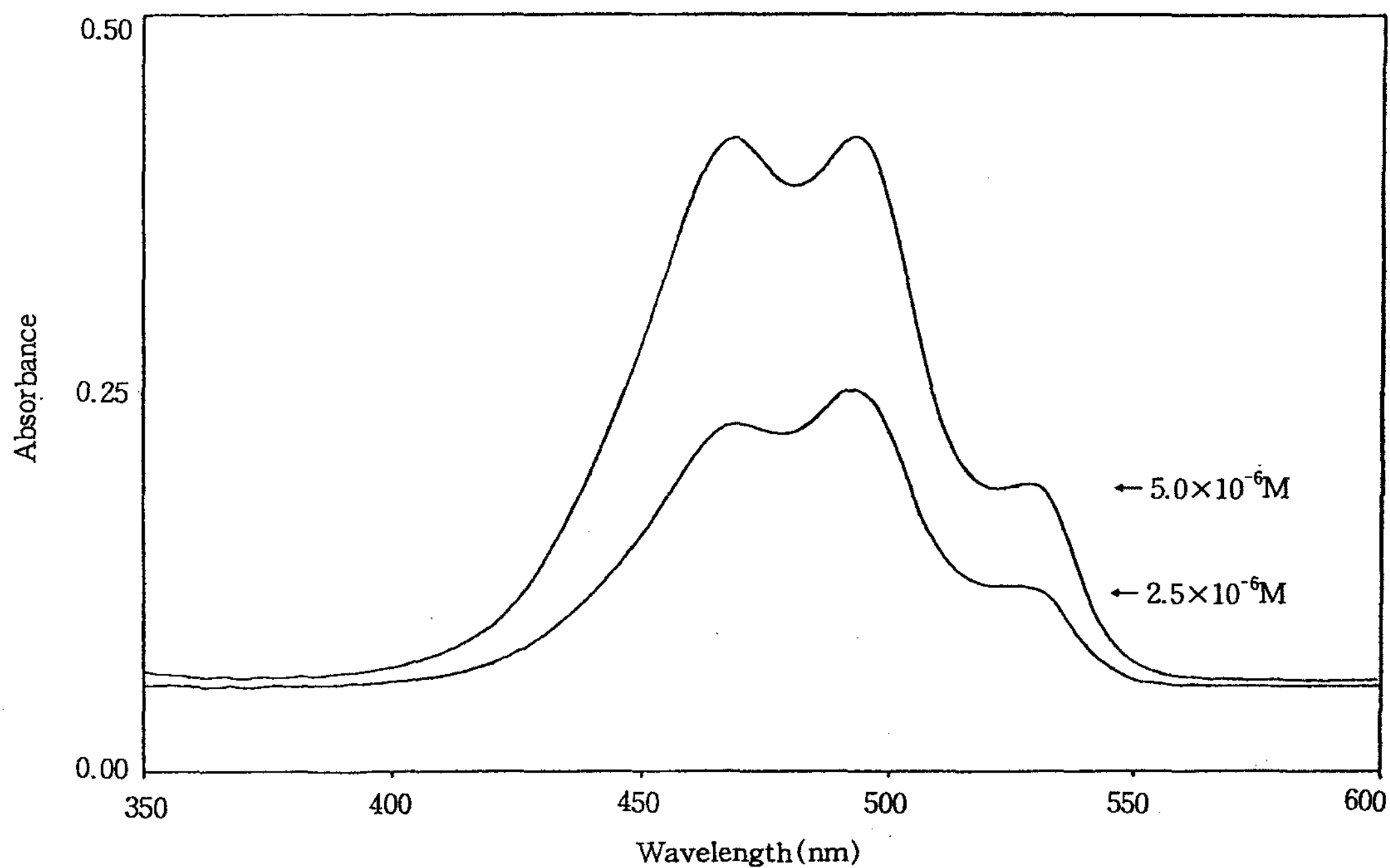


Fig. 7. Absorption spectrum of 5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt solutions of $2.5 \times 10^{-6} M$ and $5 \times 10^{-6} M$ concentrations in 10% methanol containing $10^{-2} M$ KCl showing the monomer-J-aggregate equilibria.

감광 측정결과

분광감광측정기로 측정한 분광과장영역은 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 benzoxazolo carbocyanine계 증감색소는 $527 \leq \lambda_{G_{max}} \leq 590\text{nm}$ 의 분광과장 범위를 가지는 것인데, 분광감광 측정을 해 본 결과 분광영역이 482~541nm였으며, $\lambda_{G_{max}}$ 값은 530nm였다.^{37, 38~40)} 따라서 이 계통의 증감색소는 녹감유제층에 사용될 수 있음을 알 수 있었다.^{41~45)}

2) Benzoxazolo carbocyanine계 증감색소의 감광도 측정결과

AgNO₃ 0.03mol당 benzoxazolo carbocyanine계 증감색소를 메탄올에 녹여 농도가 0.1% 되게 하여 각각 1mL, 2mL씩 사진유제에 첨가하여 사진특성을 측정한 결과는 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에 나타낸 바와 같이 증감색소를 1mL 첨가시 콘트라스트는 2.7이었고, 감도는 50이였으며, 포그는 0.03이였다. 증감색소는 2mL 첨가시 콘트라스트는 2.8이였고, 감도는 55였으며, 포그는 0.06이였다.

현상, 정착 및 수세과정을 거친 후 잔존하는 색소는 전혀 없었다.

IV. 결 론

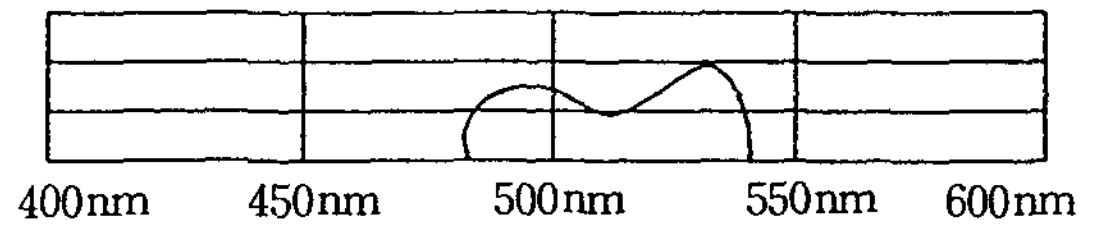
본 연구에서는 사진화학 분야에 사용할 수 있는 증감색소에 대해 기본적인 사진특성을 조사하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증감색소의 용매에 대한 안정성을 검토하기 위해 메탄올, 아세토니트릴, 아세톤, DMF, 클로로포름 등의 5가지 용매를 선정하여 UV-Vis spectrophotometer로 2일 동안 측정한 결과 모두 안정하였다.

그러나 사진유제에 사용될 수 있는 용매로는 메탄올과 아세톤이 최적용매임을 알 수 있었다.

2. 증감색소의 응집에 따른 파장 이동을 조사한 결과 전해질 용액에서 UV-Vis spectrum은 benzoxazolo carbocyanine계 증감색소의 λ_{max} 값이 530nm였고, 장파장쪽으로 이동하였다.

3. 녹감유제층에 사용될 수 있는 분광영역은 $527 \leq \lambda_{G_{max}} \leq 590\text{nm}$ 이며, benzoxazolo carbocyanine계 증감색소에 대한 분광감광을 측정한 결과 분광영역이 482~541nm로 나타났고, 또한 $\lambda_{G_{max}}$ 값은 530nm로



Range : 482~541 nm, $\lambda_{G_{max}} = 530\text{nm}$

Fig. 8. Wedge spectrogram of the color paper containing benzoxazolo carbocyanine dye.

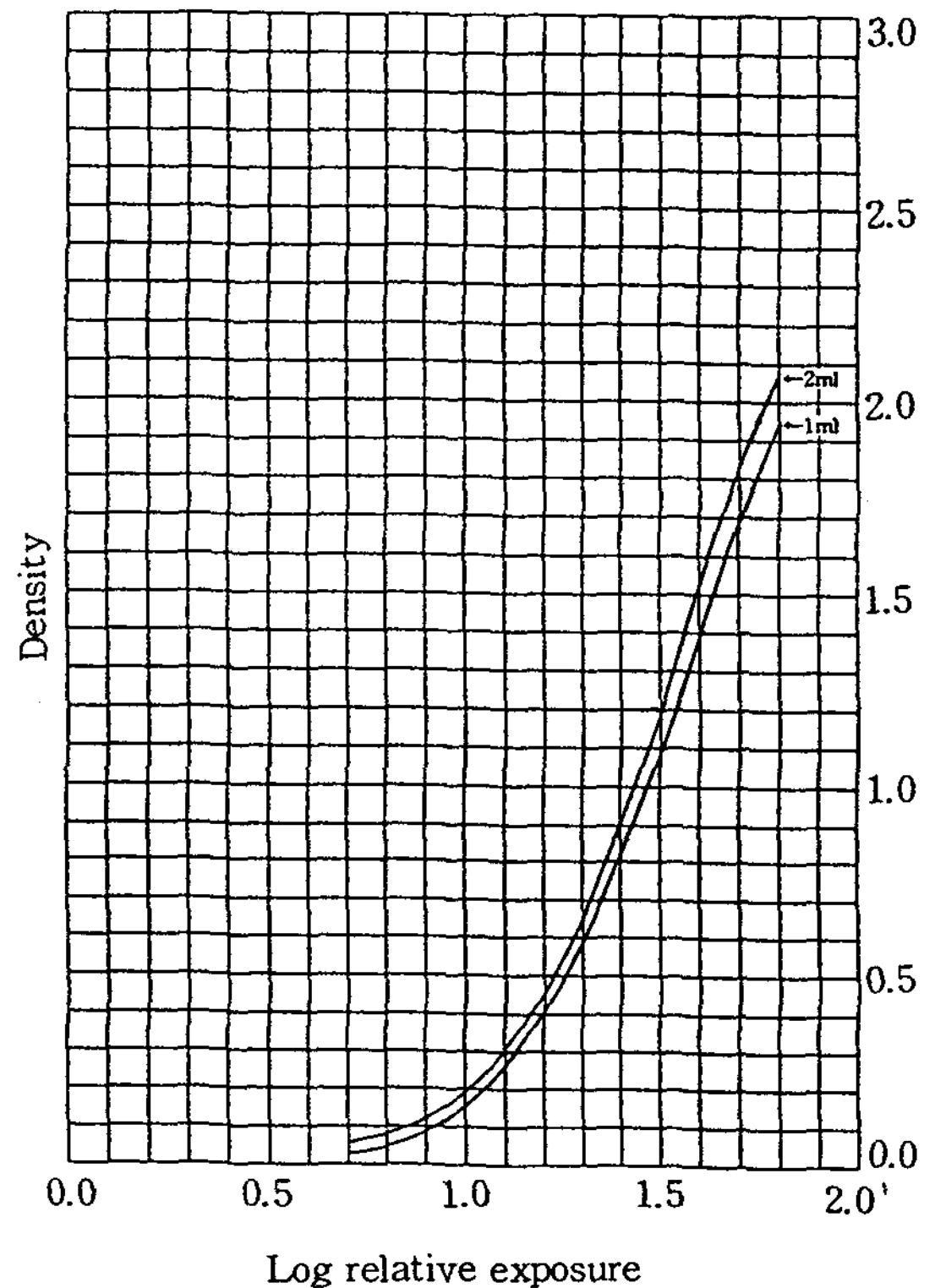


Fig. 9. Photographic characteristic curves of the color paper added 5,5'-diphenyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)benzoxazolo carbocyanine triethyl ammonium salt to photographic emulsion.

나타나 녹감유제층에 사용될 수 있는 증감색소임을 알 수 있다.

4. Benzoxazolo carbocyanine계 증감색소에 대해 감광도를 측정하고 사진특성을 구한 결과는 다음과 같다.

증감색소를 1mL 첨가시 콘트라스트는 2.7, 감도는 50, 포그는 0.03이였고, 2mL 첨가시 콘트라스트는

2.8, 감도는 55, 포그는 0.06이었다.

5. Benzoxazolo carbocyanine계 증감색소를 사진 유제에 첨가한 후 현상, 정착 및 수세과정을 거친 다음 잔존하는 증감색소를 조사한 결과 잔존하는 색소가 전혀 없었다.

문 헌

- Pierre Glafkides : Photographic Chemistry, Fountain Press(London), Vol, 2, 729(1960).
- T. H. James : *J. Imaging Sci.*, 29, 45(1985).
- Xiang-feng Zhou, H. J. Geise, Bi-xian Peng, Zen-xing Li, Min Yan, R. Dommissse, R. Carleer : *J. Imaging Sci. Technol.*, 38, 18(1994).
- Takaharu Matsubara, Toshio Tanaka : *J. Imaging Sci.*, 35, 274(1991).
- Naotoshi Nakashima, Reiko Ando, Toyoki Kunitake : *Chem. Lett.*, 1577(1983).
- Naotoshi Nakashima, Reiko Ando, Hiroshi Fukushima, Toyoki Kunitake : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 707(1982).
- Y. Yonezawa, R. Hanawa, H. Hada : *J. Imaging Sci.*, 34, 249(1990).
- Toshio Tanaka, Takaharu Matsubara : *日本寫眞學會誌*, 56(1), 43(1993).
- Toshio Tanaka, Takaharu Matsubara : *J. Imaging Sci. Technol.*, 37, 585(1993).
- A. A. Muentner, D. V. Brumbaugh, J. Apolito, L. A. Horn, F. C. Spano, S. Mukamel : *J. Phys. Chem.*, 96, 2783(1992).
- R. Steiger, J. N. Aebischer, E. Haselbach : *J. Imaging Sci.*, 35, 1(1991).
- Tadaaki Tani : *J. Imaging Sci.*, 29, 165(1985).
- J. Feldott, SSND, M. Mahesh : *J. Imaging Sci.*, 34, 72(1990).
- Y. Hayashi, S. Ogawa, M. Sanada, R. Hirohashi : *J. Imaging Sci.*, 33, 124(1989).
- Daniel D. F. Shiao : *J. Imaging Sci.*, 30, 22(1986).
- J. Lenhard : *J. Imaging Sci.*, 30, 27(1986).
- 吳濟雄 : 寫眞工學, 清文閣, 109(1991).
- 姜泰誠 : 寫眞化學, 圖書出版 光書, 81(1987).
- 井上英一 : 寫眞工學の基礎(非銀鹽寫眞編), コロナ社, 39(1982).
- B. H. Carroll, G. C. Higgins, T. H. James : Introduction to Photographic Theory(The Silver Halide Process), A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons New York, 53(1980).
- Kurt I. Jacobson, Ralph E. Jacobson : Imaging systems, John Wiley & Sons New York, 59(1976).
- Hisashi Nakatsui, Yasushi Hishiki : *J. Imaging Sci.*, 29, 76(1985).
- 安弘國 : 寫眞化學, 法經出版社, 155(1985).
- D. M. Sturmer, D. W. Heseltine : The Theory of The Photographic Process(Third Edition), Macmillan, 194(1967).
- F. M. Hamer : *J. Chem. Soc.*, 3160(1928).
- J. W. Mitchell : *J. Imaging Sci.*, 30, 102(1986).
- 安弘國 : 寫眞材料學概論, 法經出版社, 174(1987).
- A. H. Herz : *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 323(1974).
- J. R. Lenhard, B. R. Hein : *IS & T's 47th Annual Conference/ICPS*, 129(1994).
- T. Ceulemans, D. Vandenbroucke, R. De Keyzer, D. Schoemaker : *IS & T's 47th Annual Conference/ICPS*, 74(1994).
- Tadaaki Tani : *J. Imaging Sci.*, 34, 143(1990).
- Tadaaki Tani, Takeshi Suzumoto, Katsuhisa Ohzeki : *J. Phys. Chem.*, 94, 1298(1990).
- J. W. Mithcell : *J. Imaging Sci.*, 33, 103(1989).
- J. F. Hamilton, J. M. Harbison, D. L. Jeanmair-e : *J. Imaging Sci.*, 32, 17(1988).
- 角田隆弘 : 新 感光性樹旨, 印刷學會出版部, 15(1981).
- J. W. Mitchell : *J. Imaging Sci.*, 30, 91(1986).
- Samuel H. Stein : *U. S. Pat.*, 3,861,919(1975).
- Japanese Reserch Insitute for Photosensitizing Dyes Co. LTD, 8(1972).
- Ronald W. James : Photographic Emulsions

- Recent Developments, 203(1973).
40. Joe E. Maskasky : *J. Imaging Sci.*, 35, 29(1991).
41. J. Harenburg, J. Heieck, F. Granzer, J. Siegel, G. Israel : *IS & T's 47th Annual Conference/ICPS*, 134(1994).
42. O. Schroder, F. Granzer, J. Siegel : *IS & T's 47th Annual Conference/ICPS*, 236(1994).
43. Shimazaki, Hiroshi : *Eur. Pat. Appl.*, 0,499,209, A1(1992).
44. Yuji Hotta, et al. : *U. S. Pat.*, 4,764,457(1988).
45. Koshizuka, Kunihiro, et al. : *Eur. Pat. Appl.*, 0,107,488, A2(1984).