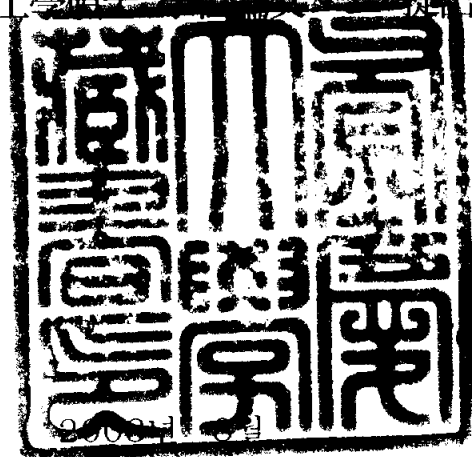


공학석사 학위논문

Lith film의 정작 후 물리현상에 관한 연구 : 현상액 조성의 영향

지도교수 임 권택

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함



부경대학교 산업대학원

사진정보공학과

고 광 립

이 논문을 고광림의 공학석사 학위논문으로 인준함

2003년 7월 11일

주 심 이학박사 김 중 태 

위 원 이학박사 정 연 태 (인) 

위 원 이학박사 임 권 택 

목 차

Abstract	iv
1. 서 론	1
2. 이론적 고찰	4
2.1 현상이론	4
2.2 현상반응	6
2.2.1 잠상형성	7
2.2.2 화학현상	9
2.2.3 물리현상	10
2.3 PD(Physical Development)시스템	11
2.3.1 PD 시스템 개요	11
2.3.2 Itek Process	14
2.3.3 PD-D와 PD-R 시스템	16
2.3.3.1 PD-D 시스템	16
2.3.3.2 PD-R 시스템	17
2.3.4 물리현상액(Physical developer)	19
2.3.5 물리현상액의 안정화	20
2.3.6 물리현상액의 안정도를 결정하는 인자들	24
3. 실험방법	28
3.1 실험재료	28
3.1.1 재료 및 기구	28
3.1.2 실험도구	29
3.2 실험방법	29
3.2.1 잠상형성	29
3.2.2 물리현상	30

3.2.2.1 계면활성제와 pH조절제를 포함하지 않은 물리현상액에서의 현상	30
3.2.2.2 pH조절제만을 포함한 물리현상액에서의 현상	30
3.2.2.3 계면활성제만을 포함한 물리현상액에서의 현상	31
3.2.2.4 계면활성제와 pH조절제를 모두 포함한 물리현상액에서의 현상	31
3.2.2.5 계면활성제와 pH조절제를 모두 포함한 물리현상액의 현상온도에 따른 변화	32
3.3 분석	32
4. 결과 및 고찰	34
4.1 물리현상액의 조성변화에 따른 노광시간별 현상시간 비교 ...	34
4.2 물리현상액의 조성변화	36
4.2.1 계면활성제와 pH조절제를 첨가하지 않은 물리현상액 .	37
4.2.2 pH조절제만 첨가한 물리현상액	38
4.2.3 계면활성제만 첨가한 물리현상액	39
4.2.4 계면활성제와 pH조절제 모두 첨가한 물리현상액	40
4.3 현상온도에 따른 비교	41
4.4 노광시간별 물리현상액의 조성별 차이 비교	43
4.5 현상온집단의 현미경사진	47
4.6 물리현상을 일반사진에 적용	48
5. 결 론	50
참고문헌	51

그림 차례

그림 1. 현상된 은입자의 구조	5
그림 2. 잠상형성 모형도	8
그림 3. Sapamine KW. 양이온성 계면활성제의 농도변화에 따른 Carey-Lea sol에서의 콜로이드 은입자의 전기연동 변화 ..	20
그림 4. epoxy group의 수의변화에 따른 무전해 구리도금액에서의 Polyrthylene glycol의 최소 유효 농도	23
그림 5. 전극과정으로써의 물리현상. 양극과 음극의 부분적 과정의 조합	26
그림 6. 노광시간 변화와 물리현상액 조성변화에 따른 현상시간 비교	34
그림 7. Print-out Silver와 현상은의 노광량에 따른 농도변화 ...	35
그림 8. 계면활성제와 pH조절제를 모두 첨가하지 않은 물리현상액에서의 노광시간별 차이	37
그림 9. pH조절제만 첨가한 물리현상액에서의 노광시간별 차이 ..	38
그림 10. 계면활성제만 첨가한 물리현상액에서의 노광시간별 차이	39
그림 11. 계면활성제와 pH조절제 모두 첨가한 물리현상액에서의 노광시간별 차이	40
그림 12. 계면활성제와 pH조절제 모두 포함한 물리현상액에서 현상온도에 따른 변화(잠상의 노광시간은 3분)	42
그림 13. 노광 30초일 때 계면활성제 조성변화에 따른 농도차이 ..	43
그림 14. 노광 1분일 때 계면활성제 조성변화에 따른 농도차이 ..	44
그림 15. 노광 2분일 때 계면활성제 조성변화에 따른 농도차이 ..	44
그림 16. 노광 3분일 때 계면활성제 조성변화에 따른 농도차이 ..	45
그림 17. 물리현상을 통해 얻은 상의 현상은집단 관찰	47
그림 18. 노광시간 2분, 현상시간 1분 10초 사진	48
그림 19. 노광시간 2분, 현상시간 1분 15초 사진	49

study on the post fixation physical development of Lith film
: the effect of the developer composition

Kwang-Rim Ko

Department of Photographic Science & Information Technology
Graduate School of Industry
Pukyong National University

Abstract

Photographic development is that an invisible latent image formed in the emulsion is changed to visible images by chemical reduction of silver halide. Physical development method is used to develop a latent image to metallic silver by providing Ag^+ from outside of photographic emulsion. After a latent image is formed by exposure in the emulsion, an AgX of the unexposed area was removed by fixation and then only a latent image remained in the emulsion. This processing is called post-fixation. A physical development proceeds with a developer which contains Ag^+ .

In this studies, I have learned about the effects of the physical development with respect to various changes of constituents of the physical developer by using a Lith film as photographic emulsion. Development time with developer having both surfactants and pH controller was extremely short. As well, development time became shorter as the Lith film was exposed longer period forming more latent images. When the time of development was fixed the most fine and stable images was gained by the physical developers containing the surfactants at $\text{pH}=1.3$. Moreover, it was found that the density of metallic

silver and the contrast was high when exposure time was enough. With the variation of the temperature of the development, the density and contrast of image was high at 20°C, while the image wasn't developed when the temperature was increased up to 55°C.

1. 서 론

오늘날 우리는 많은 정보의 홍수 속에서 생활하고 있으며, 정보는 바로 문명의 척도로서 작용할 뿐만 아니라, 보다 나은 미래의 세계를 여는 열쇠로서 작용한다.

오늘날 우리가 대할 수 있는 정보는 여러 가지가 있겠으나 우리의 시각을 이용하는 시각정보와 청각을 이용하는 청각정보가 주가 된다고 볼 수 있다. 이들 정보들은 서로 보완적이고 상관성을 가진다. 사진은 시각정보 중의 하나이며 시각을 이용한 정보화는 아주 옛날부터 있었으며 바로 문명의 탄생과 더불어 생겼다고 볼 수 있으며 현실 모방이라고 하는 책무에서 그림을 해방하고, 미술이 리얼리즘으로 추상적 표현으로 향하는 원동력이 되었다.

사진이란 Photograph는 회랍어로 ‘광(光)’이란 뜻의 ‘Photo’와 ‘그리다. 쓰다’란 뜻의 ‘graph’로 이루어진 것으로 전체적으로 ‘빛 그림 또는 광화(光畵)’라는 의미이다.

오늘날 우리가 사용하는 감광재료는 은염을 이용한 것으로 아주 짧은 시간의 노출에 의해서도 원하는 화상을 얻을 수 있으며, 보존성 또한 우수하다. 그러나 은염 사진이 나타나기 전에는 은 이외의 물질이 빛에 의해 반응하는 성질을 이용한 비은염 사진이 많이 사용되었다.

노광에 의하여 유제 내에 형성된 비가시상의 잠상부분을 가시상화하는 것을 현상(現象)이라 한다. 다시 말하면 노광에 의하여 잠상이 형성된 은염입자를 선택적 환원성이 있는 약품, 즉 현상제수용액에

넣어서 미노광 된 부분의 은염입자보다 잠상(潛像)이 형성된 부분의 은염입자를 우선적으로 선택하여 환원반응이 진행되게 함으로써, 잠상(潛像)을 중심으로 은입자의 생성이 가능하도록 하여 가시상화 하는 것이 현상이다. 이때 생성된 은을 현상은이라 하며, 그 양은 잠상은의 양보다 약 10^{10} 배나 증가된 양이며, 그 결과 가시화(흑화)가 가능하게 된다.

물리현상은 정착전물리현상(post-fixation physical development)과 정착 후 물리현상(after-fixation physical development)으로 나뉘어진다.

정착전물리현상법으로는 Odell법이 대표적이며, 그 처리과정은 다음과 같이 4과정으로 구성된다.

- ①전욕처리(Forebath)로서 lodizing bath처리
- ② Ag^+ 가 포함된 현상액으로 현상
- ③산성경막정착처리
- ④수세 및 건조

이 물리현상액은 본질적으로 불안정하므로 여러 가지 안정화법이 요구되고 있다.

유제에 노광을 행하여 잠상이 형성되게 한 뒤, 정착을 행하여 AgX 성분을 용해시키고, 잠상핵만 잔류시킨 뒤, Ag^+ 가 포함된 현상액으로 처리하여 은화상을 얻는 것을 정착 후 물리현상이라 한다. 이 물리현상은 정착전물리현상과는 달리 거의 화학현상이 없고 완전한 물리적현상만에 의한다고 볼 수 있다. 즉 순전히 잠상핵만이 남아 여기에 환원된 Ag^+ 가 침전, 성장하여 화상이 생성되는

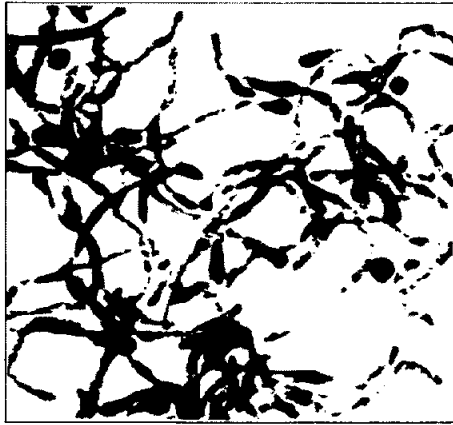
것이므로 잠상핵이 적당히 커야 할 필요가 있다. 정착 시 잠상은 이용해질 수 있으므로 현상이 가능한 핵의 크기가 되기 위해서는 노광 시 그 양도 상당히 많아야 한다. 또한 현상속도가 느려서 필요한 상 농도에 이르러는 데는 상당한 현상시간이 소요된다.

본 연구에서는 물리현상 중 정착 후 물리적현상법을 다루기로 하고 리스필름(Lith Film)을 이용하여 정착 후 물리현상액의 조성을 달리하여 그에 따른 변화를 살펴보고 물리현상의 개념을 이해하고, densitometer로 농도 값을 측정하여 특성곡선을 작성하여 최적의 물리현상의 조건을 얻는 연구를 한다.

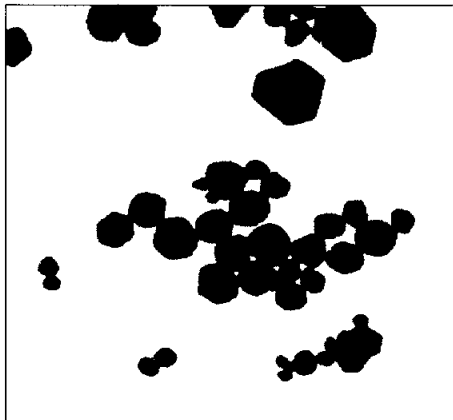
2. 이론적 고찰

2.1 현상이론

AgX입자에 광이 조사되면 광은이 입자 내부에 생성되어 소위 잠상이 생성되는데, 그 주 요소는 광전자와 격자간 은이온이었다. 현상의 경우에 있어서도 현상온의 생성의 주 요소는 은이온과 전자이다. 잠상생성의 경우와 차이점은 현상의 경우는 은이온이 입자 내부의 격자간 은이온일 수도 있고, 외부에서도 공급되어질 수 있다는 것이며, 전자는 입자 내부가 아니라 외부에서 공급된다는 것이다. 격자간 은이온에 의하여 주로 현상온이 생성되는 경우를 화학적현상 또는 직접현상이라 부르며, 외부 은이온에 의하여 주로 현상온이 생성되는 반응을 물리적현상 또는 간접현상이라 부르는데, 전자는 입자외부, 즉 입자와 접촉하는 현상액에서 공급되어 진다. 실제 현상에 있어서는 화학적현상만이 완전히 진행된다거나, 물리적현상만이 완전히 일어나는 경우는 드물고, 이 두 가지 현상이 다 같이 일어나며, 어느 쪽이 보다 우세하다는 정도에 따라 물리 또는 화학적현상으로 불리게 된다. 이 두 가지 현상에 의하여 생성된 현상온집단의 현미경사진을 그림 1에 표시하거니와 화학적현상에 의한 현상온의 모양이 섬유모양(filamentary structure)인데 반하여 물리적현상에 의한 것은 구상(Spherical structure)인 점에 차이가 있으며, 이것은 결정의 성장방식의 차이에서 연유된 것이다.



(a)



(b)

그림 1. 현상된 은입자의 구조

(a)화학현상에 의한 필라멘트 구조의 은입자

(b)물리현상에 의한 미립자 구조

2.2 현상 반응

현상과정의 주 반응은 Ag^+ 이온이 금속으로 환원되는 반응이다. 이 과정에서 Ag^+ 이온이 잠상이 함유된 할로겐화은 결정으로부터 공급되면서, 반응이 결정 표면의 잠상과 할로겐화은의 경계면에서 일어나는 것을 화학적 현상이라고 한다.

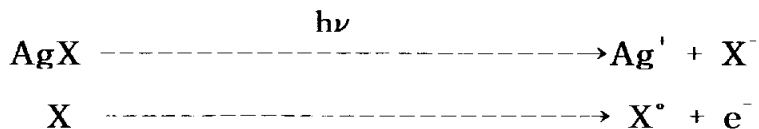
화학적 현상은 반응 속도가 빠르며 covering power가 큰 필라멘트구조의 상을 형성한다. 한편, 환원에 소요되는 Ag^+ 이온이 현상 용액 중에서 공급될 때는 현상 속도도 매우 느리며 또한 covering power가 낮은 구형의 상이 얻어진다. 이것을 물리적 현상이라고 한다.

일반적인 현상액에는 할로겐화은의 용매가 조금씩 존재하므로 보통 화학적 현상과 일부의 물리적 현상이 일어난다. 따라서, 완전한 물리적 현상을 하려고 하면 노광 후 현상 반응 이전에 잠상만 남겨 놓고 모든 할로겐화은을 녹여 낸 다음 가용성의 은이온 화합물이 포함된 현상액으로 처리하여야 한다. 이것을 정착 후 물리현상이라고 한다. 이때는 표면 잠상뿐만 아니라 내부 잠상도 현상에 참여하지만 현상 속도가 크게 떨어지므로 적정노광의 5~10배 정도의 노광이 필요하다.

2.2.1 잠상형성

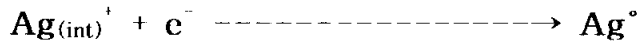
감광성 물질인 AgX결정이 빛을 받게 되면, 광 화학반응 즉 감광 작용의 결과가 결정 전체가 아닌 특정부분에만 일어나게 되는데, 이런 특정부분을 감광중심(sensitive center) 또는 감광핵(sensitive speck)이라 부른다. 감광핵이 될 수 있는 것은 금속 은원자(Ag°) 나 금속 금원자(Au°), Ag_2S 및 AgX 결정의 결함부분 등이다.

AgX 결정이 빛을 받으면 감광핵에 은원자의 석출이 생기게 되는데 이 은원자의 집단을 잠상이라 부르며, 잠상은 눈으로는 물론 고배율의 전자현미경으로도 볼 수는 없으나, 현상처리에 의하여 보다 많은 은원자가 생성되어 우리 눈으로 볼 수 있는 소위 가시상을 만들기 때문에, 가시상의 바탕이 되는 비가시상(hidden image), 즉 잠상이라 부른다. Gurney와 Mott의 잠상형성이론에 의하면 잠상형성은 2단계로 되어 있으며 그 하나가 ‘전자과정’이고 다른 하나가 ‘이온과정’이다. 할로겐화은(AgX)이 빛을 받으면 다음과 같은 반응에 의하여 전자(e^-)가 발생하게 되는데, 이것이 전자과정이다. 여기서 생성된 X° (정공)은 젤라틴에 흡수되거나 밖으로 방출된다.



여기서는 $h\nu$ 는 광양자, X° 는 정공(positive hole), e^- 는 광전자이다.

한편 발생된 전자는 감광핵으로 이동해 가서, 중성인 감광핵이 음전하를 띠도록 한다. 음전하를 띤 감광핵은 이동이 가능한 AgX 결정내에 있는 격자간 은이온(Ag^-)을 끌어당겨 다음과 같은 반응에 의하여 금속 은원자(Ag°)를 석출시키게 되는데, 이 과정이 ‘이온과 정’이며 이 금속 은원자가 잠상은이 되는 것이다.



잠상은이 생성되는 과정을 그림 2에 나타내어 보았다. 일반적으로 잠상이라 할 때에는 은원자가 최소한 4개 이상 모인 상태를 말하고 있다.

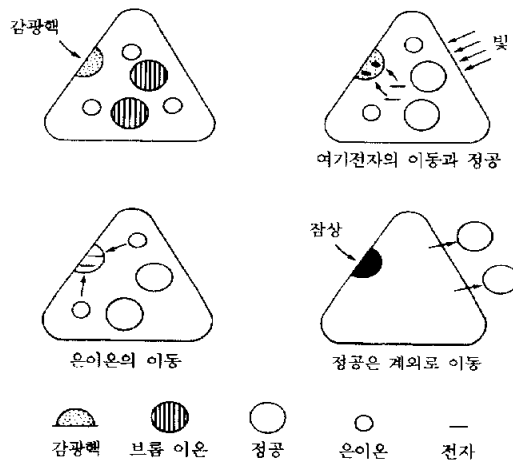


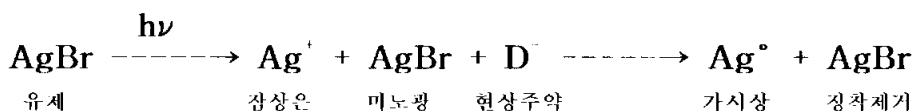
그림 2. 잠상형성 모형도

2.2.2 화학현상

잠상이란 은원자의 50~100개 이상의 한 집합체(cluster)이나 최소한의 경우 은원자가 3~4개는 되어야만 이루어진다. 정상적인 화상을 얻을 때는 대단히 짧은 양의 노광으로 현상처리과정에서 현상주약으로부터 전자를 공급받아 잠상이 10^9 배까지 대폭 증폭되어 가시상으로 성장, 발전하게 된다.

현상주약은 잠상을 가진 할로겐화은 입자에 전자를 공급할 때 에너지가 덜 소모되는 곳에 우선적으로 전자를 공급하기 마련이다. 노출된 할로겐화은 입자가 먼저 전자를 받아들여 잠상이 증폭되나 일부 현상주약은 미노광된 할로겐화은 입자에까지 전자를 공급할 수 있을 만큼 충분한 에너지를 가진 것도 있으며 미노광된 할로겐화은 입자상에 어떤 이유로든 일단 전자가 공급되면 은원자핵이 생기기 시작하며 상당량의 현상제가 전자를 공급할 수 있게 된다. 현상주약으로부터 나온 전자가 잠상이 생기기 쉬운 위치에서 할로겐화은 입자의 은이온과 결합해서 금속 은원자를 만든다.

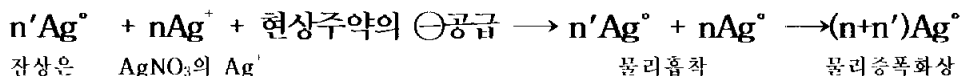
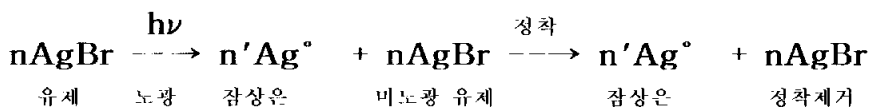
이렇게 하여 수백만, 수천만 개의 은원자가 생기면 비로소 눈으로 볼 수 있는 실질적인 화상이 되는 것이며 결과적으로 이 화상은 현상이라는 화학적 반응에 의하여 생긴 것이라 할 수 있다.



2.2.3 물리현상

잠상을 증폭시키는 또 다른 한 방법은 노광을 준 뒤 노광이 되었든 되지 않았든 간에 생겨난 잠상 이외의 모든 은이온을 정착 처리하여 유제층으로부터 제거한 후 질산은과 같은 가용성 염을 함유하고 있는 현상용액을 사용해서 남은 잠상만을 증폭시키는 방법이다. 이때 현상액에 녹아있는 질산은 중의 은이온에 현상주약이 계속 전자를 공급함으로써 생긴 은원자가 잠상인 은의 핵상에 계속 석출되어 눈으로 볼 수 있을 때까지 상을 증폭시킨다.

이와 같이 유제 중에 있는 할로겐화은 입자 자체의 은이온만으로 현상주약이 전자를 공급하여 가시은화상(可視銀畫像)으로까지 성장하는 것이 아니고, 질산은 용액 중의 은이온이 외부로부터 공급되고 이 은이온이 현상주약의 환원으로 전자를 공급받아 잠상은 표면에 은원자로 석출케 되어 잠상은 증폭되는 이러한 방법을 물리현상이라고 한다.



2.3 PD(Physical Development)시스템

2.3.1 PD시스템 개요

PD는 흔히 사진 용어에서 확립된 것으로 물리 현상(Physical Development)을 의미한다. 이러한 물리적 현상(즉, 잠상을 형성하는 콜로이드 형태의 핵 덩어리를 증가시키는 현상)의 포괄적인 양자 산출량을 증가시키는 방법을 PD Recording system(PD 기록 시스템)이라 한다. PD system은 이미지 증폭, 전통적인 할로겐화은 시스템인 감광물질의 화학적 전환 모두를 가진다.

Physical Development 용어는 사진학 초기로 거슬러 올라간다. 이것은 물리적 과정을 제시한다. 수은증기를 이용한 Dagurreotypes의 보색과정은 은핵상에 과포화된 증기가 응축하는 것으로 실로 물리적이다. 최근의 핵화의 분자광선증폭(molecular beam amplification)의 과정은 A.F.와 E.E. Kaspaul에 의한 것으로 조절된 전자광선(electron beams), 이온광선(ion beams), 분자광선(molecular beams)에 의해 생산되는 필수조건에 두며, 이것은 사실상 진정한 현대의 물리현상과정이다.

Jonker와 Molenaar에 의해 발견된 알칼리 용액에서의 각각의 thiourea 의 분해를 조절함으로써 반도체성의 황화납 또는 황화카드뮴을 가지는 사진 상 핵 (Hg, Ag)의 증폭의 습식과정(wet process)도 역시 물리적과정이다.

좁은 의미의 물리적 현상을 촉매 핵에 의해 유발된 합성원자의 침전과 용해된 금속 이온의 환원으로 설명할 수 있다.

이 과정은 핵이 성장하는 과정이며 성장핵은 촉매 성질을 보여 줄 뿐 아니라, 물리적 현상은 자체 촉매 성질을 지닌다.

이러한 핵들을 구성하고 있는 사진의 잠상은 가시화 되기 위해 선택적으로 증폭된다. Faerman와 Vocikova는 전자전도성을 보이는 핵은 전통적인 물리현상 안에서 환원 반응을 촉진할 수 있음을 입증했다. 그래서, 금속 핵들로부터 떨어져, 여러 가지의 콜로이드 금속 황화물은 효과적인 촉매제이며, 이 같은 특성은 확산-전환과정(diffusion-transfer Processing)에서 사용된다. 그러한 과정동안 할로겐화는 사진은 소량의 물리적현상을 필요로 하며, 때문에 소위 물리적현상 용액을 동반하는 직접적인 화학현상에 사용되는 잇점이 있다.

다른 PD system에서 잠상이 노광된 핵으로 구성된다면 물리적현상은 이미지 증폭의 방법으로 중대한 가치가 있다.

PD System에서의 잠상핵은 노광에 의해 비롯되었거나 노광전에 사진재료 속에 미리 균일하게 분포되어 있을 것이다. 후자의 경우 노광의 효과는 넓게 활성인 핵의 비활성이거나 비활성인 핵의 활성일 것이다. 결론적으로, 물리적으로 현상할 수 있는 잠상을 얻을 수 있는 4가지 방법은 다음과 같이 분류할 수 있다.

1. 직접 광-핵화(negative-working process)

Tubbs와 Forty는 분해된 영역 위에 금속아연의 증발에 의해 노광된 납요오드화물의 contrast가 증가했다.(vapour development)

Yudelson과 Dernbach는 potassium palladous oxalate의 감광성을 기초로 하여 PD process를 설명했다. 이 과정은 직접 광-핵화이며, 노광에 의해 Palladium 핵을 공급할 수 있다.

palladium 잠상은 물리적으로 nickel, cobalt, iron로 현상된다.

2. 균일하게 분산되어 있는 촉매반응을 일으키는 활성핵의 광-비활성화(Positive working process)

노광은 물리현상 처리 후 positive image의 노광부에서 은핵의 비활성화의 원인이 된다. ($\text{Ag} \rightarrow \text{AgJ}$)

3. 균일하게 분산되어 있는 비활성핵의 광-활성화(negative working process)

Gilman와 Goffe는 전통적인 물리현상제에서 은입자의 성장을 억제하는 1,1-dimethyl-2,2-cyanine iodide와 콜로이드 은이 분산된 사진층을 제조하였다. 노광은 물리현상 후 발생하는 억제작용의 파괴의 원인이 된다.

4. 선택적인 화학작용

본래의 광반응 산출물 또는 잔존하는 감광성물질에 의한 간접적인 핵화(negative and positive working process)

물리적으로 현상 가능한 핵은 2가 황을 포함하는 혼합물과 함께 일차 광반응 산출물의 반응으로 노광에 의해 형성된다. 사진층은 소량의 thioacetamide와 납 요오드화물의 분산을 포함한다.

2.3.2 Itek RS Process

Itek RS Process는 감광성을 가지는 TiO_2 를 사용하여 만든다. 그 방법은 TiO_2 를 유기 결합제에 분산시키고 baryta paper나 필름과 같은 지지체위에 코팅시킨다. 이 지지체에 적당한 파장의 빛으로 노광시키면 제한된 시간동안 지속적인 전기적 변화가 발생한다. 전기적 변화로는 핵화와 물리현상에 의해 수반하는 화학증폭현상이 있을 수 있다. 마찬가지로 ZnO 는 방사능에 감광하는 성분으로써 사용될 수 있다.

할로젠화 은과 TiO_2 에서 일어나는 주된 과정에서 중요한 차이점은 후반의 잠상형성이 가역적이라는 점이다. 이것은 어느 정도의 잇점을 가질 수 있는데, 예를 들면 미노광부에 재노광하고 다시 처리과정을 거친 물질을 최종현상처리한 물질에 추가시킬 수 있다는 점이다.

그 처리단계는 다음과 같다.

Exposure(노출)

Nucleation (activation)(핵화(활성화))

Development(현상)

Vohl에 의하면, TiO_2 는 두 가지 결함을 가진다고 한다.

type1. 정공과 전자가 동등한 계류단면적을 갖는 재결합중심

type2. 전자보다 정공에서 더 큰 계류단면적을 가지는 전공트랩 미노광부에서는 type1의 결함이 없다. 노광부에서는 표면부분에 형성된 전자-정공쌍이 분리되어져, 정공은 음하전의 표면으로 확산되고

전자는 양하전의 내부로 확산된다. 또한 type1 결함은 전자를 붙잡을 수 없다. 노광은 전자집단에서 type2에서 type1 결함으로 어느 정도의 이동을 야기시키고, Vohl은 그 후자 결함이 은이온의 환원이 일어나는 위치라고 제안했다.

잠상의 증폭은 다음의 단계에 따른다.

(a) 활성화/핵화 단계는 은 질산은 용액에서 처리한다. 들뜬 상태의 TiO_2 는 은이온을 금속은으로 환원시키고, 나머지 과잉의 은이온은 그 층에 남아 있다가 다음 현상단계에서 금속은의 원천으로 제공된다.

(b) 현상은 전형적인 할로겐화는 현상제에 담귀 처리한다. 따라서 이 과정에서 물리현상이 이용되고, (a)단계로부터 은이온과 촉매 역할을 하는 금속은 핵이 제공된다.

(c) 정착은 전통적인 사진 정착용액을 사용하여 처리하고, 마지막으로 수세과정을 거친다.

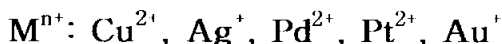
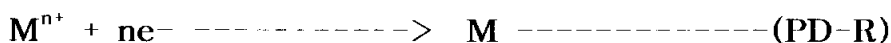
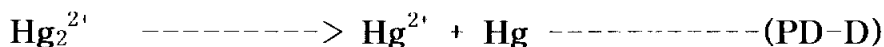
2.3.3 PD-D와 PD-R 시스템

물리적으로 현상될 수 있는 잠상은 노광에 의해 일시적으로 또는 감광성이 있는 금속 이온의 반응에 의해 간접적으로 생성시킬 수 있다. 핵화반응의 형태의 type에 따라서 PD-D시스템(수은 이온의 불균등화에 의한 핵화)과 PD-R시스템(금속이온의 환원에 의한 핵화)으로 만들었다.

2.3.3.1 PD-D 시스템

핵화는 일차 광-반응 다음의 두 번째 반응의 결과이다.

금속 핵화 반응과 관련된 형태들은 다음과 같다.



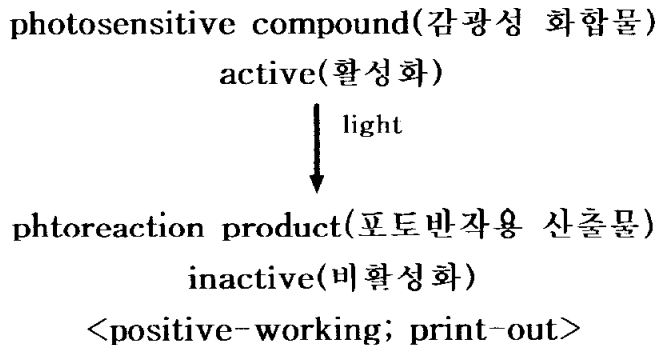
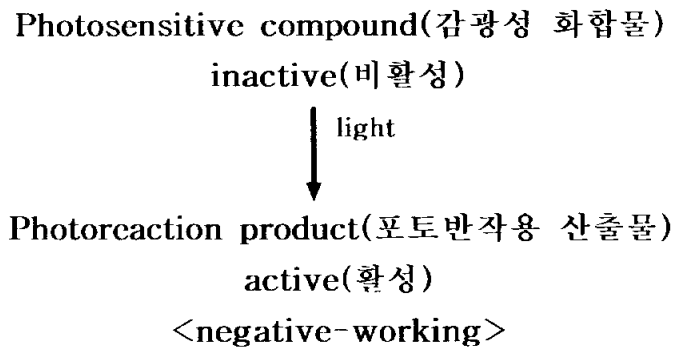
PD-D 반응은 수은 이온의 불균등화와 관련이 있다. 수용성 수은 염 용액 이온은 수은 이온과 수은 원자를 균일하게 가지고 있다. 만약 분리에 의해 수은 이온이 빠지면, 수은 이온은 불균형을 이루기 시작한다. 수은은 수은이 포화된 용액이 물 속에서 쉽게 용해될 수 있도록 하며, 수은은 과포화상태를 더 촉진시킬 때 응집되는 성질이 있다.

2.3.3.2 PD-R 시스템

PD-R 반응은 각각의 금속 핵을 생산하기 위해 금속 이온들을 환원시킨다. PD시스템을 유용하게 하기 위해서는 이러한 핵의 반작용을 빠르게 진행시켜야만 한다.

핵화 반응의 과정은 빛에 의해 산출되어지거나 또는 감광성 물질이 빛에 의해 비활성화 되거나 또는 비감광화 된다.

후자의 경우가 positive-working print-out process이다.



그러므로 수은 이온을 불균등화 할 수 있는 특수한 금속이온을 환원시키는 감광성 화합물을 찾아야 한다.

PD-D와 PD-R 시스템에서의 상 형성의 결과는 다음과 같다.

Step 1 : 감광성의 물질의 노광.

Step 2 : 핵화 용액과 함께 처리하거나 물로 수세하거나 금속 침상을 형성.

Step 3 : 가시상의 형성을 위해 물리현상액으로 처리.

PD-D와 PD-R의 두 방법에서, 핵화 반응에 관여하는 금속염은 노광후 사진층에 존재하거나 감광성 용액에 미리 존재할 수 있다.

2.3.4 물리현상액(physical developer)

전술한 바와 같이 현상은 물리현상과 화학현상으로 나누어진다. 물리현상은 서론에서 밝힌바와 같이 정착 전 물리현상과 정착 후 물리현상으로 나누어지는데 여기서는 정착 후 물리현상액에 대해서 알아본다.

유제에 노광을 행하여 잠상이 형성되게 한 뒤, 정착을 행하여 AgX 성분을 용해시키고, 잠상액만 잔류시킨 뒤, Ag⁺가 포함된 현상액으로 처리하여 은화상을 얻는 것을 정착 후 물리현상이라 한다. 이 물리현상은 정착 전 물리현상과는 달리 거의 화학현상이 없고 완전한 가까운 물리적현상만에 의한다고 볼 수 있다. 즉 완전히 잠상액만이 남아 여기에 Ag⁺가 침전하여 화상이 생성되는 것이므로 잠상액이 적당히 커야 할 필요가 있다. 더구나 정착 시 잠상은 용해될 수 있으므로 현상이 가능한 액의 크기가 되기 위해서는 노광 시 그 양도 상당히 많아야 한다. 또한 잠상액만에 의한 현상이므로 필요한 상농도에 이르러는 데는 상당한 현상시간이 소요된다.

정착 후 물리현상은 정착 시 잠상은 용해로 인하여, 저노광부의 작은 잠상액들은 파괴되기 쉬우므로, shadow detail을 더욱 살리기 힘들며, 장시간의 현상 등에 따른 화상입자의 증대화와 더불어, 불순물의 침전에 따른 오염발생 등의 문제점이 있을 뿐만 아니라, 유제의 종류에 따라선 현상이 불가능한 경우도 있기 때문에 실용상으로는 대개 부적당하다고 하겠다. 정착 후 물리현상액의 조성은 정착 전 물리현상액의 경우와 비슷하며, 어느 경우나 AgNO₃와 같은 Ag⁺의 공급제가 필요하다.

2.3.5 물리현상액의 안정화

Carey-Lea sol에서 콜로이드은입자인 물리현상액에서 자발적인 핵이 발생하며 대부분 음 전기이동 전하를 수반한다. 그림2 에서 보는 것처럼 양이온 계면활성제의 첨가에 의해 전환될 수 있다.

곡선은 계면활성제의 농도가 증가할 때 0을 통과해서 지나가는 핵의 전기이동 값을 보여준다.

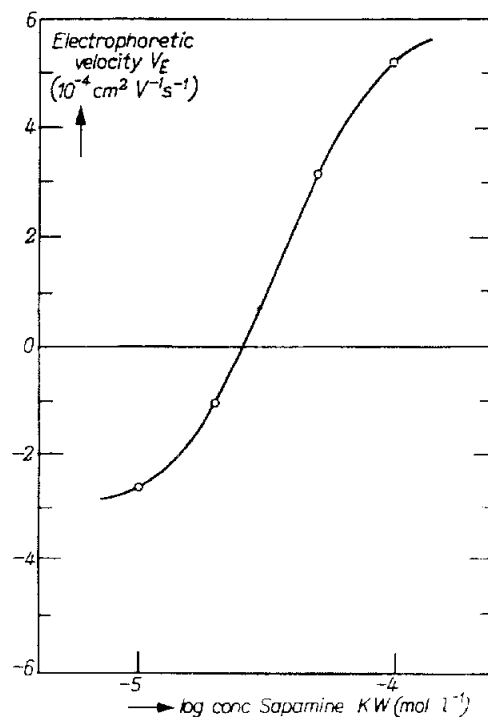


그림 3. Sapamine KW. 양이온성 계면활성제의 농도변화에 따른 Carey-Lea sol에서의 콜로이드 은입자의 전기이동 변화

전하 반전의 결과로 자발적인 핵의 성장이 지연되는 것을 발견할 수 있고, 현상액 반감기(half-life)의 증가에 영향을 끼친 반면에, 광핵이 사진재료 속에 존재하는 한 초기 현상 비율이 영향을 받지 않는다.

계면활성제 미분자가 은이온을 둘러싸서 전자가 핵으로 이동하는 것을 방해하고, 양하전으로 반전된 은이온이 거리를 두고 있기 때문에, 성장을 방해한다.

Manhardt와 Archambault는 비이온성, 2가 황 계면활성제, polyethylene glycols과 alkylmercaptans의 thioethers를 포함하면 물리 현상액에서의 안정도개선 효과를 보여준을 발견했다. 이 효과는 2가 황 원자에 확실한 친화성을 갖는 은 표면에서의 특이한 계면활성제의 흡착에 공헌할 것이다. 이 경우에는 핵 주위에 계면활성제가 둘러싸서 입체적 장애효과가 작용하게 된다. 비이온성 계면활성제만 사용 시에는 양이온성, 비이온성 계면활성제를 모두 사용했을 때보다 효과가 떨어짐을 발견할 수 있다.

안정화된 계면활성제 현상제는 중요한 업적을 만들었으며 이후 더욱 집중된 high-speed 현상제의 합성으로 제한된 반감기(half-life)를 가지는 현상제 용액의 결과를 가져왔다.

현대이론은 핵-용액 표면에서 촉진된 환원/산화 반응의 개념에 의해 구분된다. 물리적 컬러 현상은 이 이론을 직접적으로 증명하고 있다. 결국 이것은 금속원자 대신에 같은 방식에서 잠상핵이 염색분자의 응축의 중심으로 활동하는 것으로 매우 기발한 것으로 보인다.

Physical developers depositing non-noble metals은 은의 결핍으로 종종 PD 잠상 위에 thin, resistive, magnetic 또는 초전도성층을 형성하는 기술이 사용되어왔다. 그러므로 적당한 물리현상액 혼합함으로써 이들 물질들의 인식을 가능하게 해야한다.

사진학의 분야 외부에서, 무전해 도금 방법은 비전도성 물질 위에 얇은 금속 필름막(동, 니켈, 코발트)의 자발적인 촉매적 분해를 위해 개발되었다. 이것은 촉매적이고 대부분 palladium의 균일한 코팅으로 만들어진다.

무전해도금용액은 물리현상제 위에 혼합한다는 점에서 확실한 유사성을 보여준다. 동(copper)을 보존하는 용액들은 알칼리성이고, 대부분 환원제인 formaldehyde를 포함한다. 니켈 또는 코발트를 함유하는 것은 산성 또는 알칼리성이며, 환원제인 hypophosphite, boranate 또는 hydrazine을 포함한다. 구리는 전도체의 금속으로 사용되며 무전해 용액은 resistive(Nip)과 magnetic 박막(Ni, Co, Fe and alloys)의 분해에 사용되어 왔다.

구리, 수은, 은 아말감, 은, 백금, 금과 같은 PD 잠상 금속은 무전해 니켈(코발트) 석출의 모든 type에 부족한 촉매적 활성을 항상 보이지 않으며 종종 특별한 활성화제의 처리가 필요하다. 무전해 구리 석출에서 수은과 은 아말감도 마찬가지다. 반대로 palladium은 뛰어난 촉매제이다.

그림 4는 특별한 동 도금 중탕을 위해 많은 수의 ethoxy groups(n)의 기능을 가지는 polyethylene glycols의 최소 유효 농도를 보인다. 곡선은 연성(延性)의 동의 영역으로부터 비연성(延性)의 영역이 분리됨을 보여준다. 유효 농도는 탄소 사슬이 길수록 더 작

다. 활성에서 사슬 길이의 효과는 코로이드 화학에 잘 알려져 있으며, 흡착현상의 한 부분으로 작용한다는 것을 말해준다.

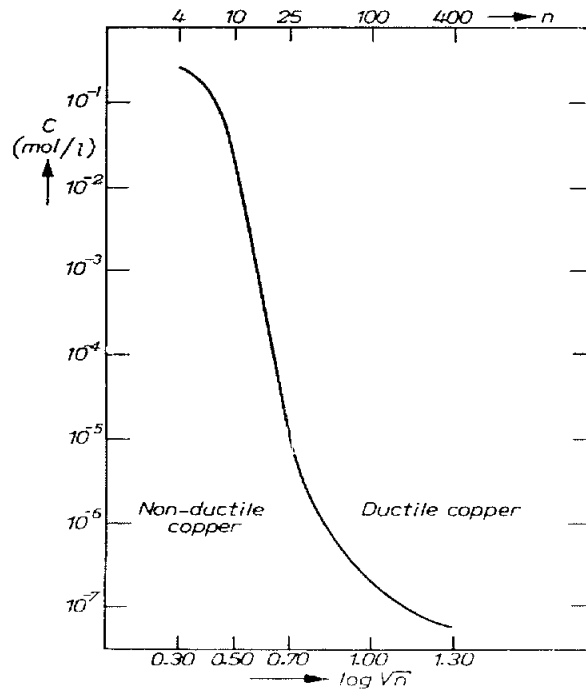


그림 4. epoxy group의 수의변화에 따른 무전해 구리
도금액에서의 Polyethylene glycol의 최소 유효 농도

2.3.6 물리현상액의 안정도를 결정하는 인자들

물리현상제에서 자연발생하여 생성된 핵들은 대부분 음전하를 운반하기 때문에 양이온 계면활성제들은 그들 성장의 효과적인 반응 억제제들이다. 자연적으로 발생하는 핵화는 전위차 $E_{Ag} - E_{Dev}$ 를 가능한 작게 만듦으로써 억제할 수 있다. 이것은 현상제로서 ferrous(Fe^{2+})/ferric(Fe^{3+}) 산화환원 쌍을 선택함으로써 이루어졌다. ferrous(Fe^{2+})/ferric(Fe^{3+}) 이온을 기본으로 한 물리 현상제들은 거의 같은 현상속도를 갖는 비가역적인 메몰 현상제에서의 30분과 비교하여 120일의 반감기(half-life)를 가지며, 8시간의 반감기를 갖고, 몇 초 내에 잠상을 형성할 수 있다.

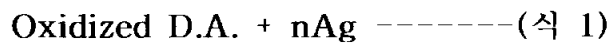
또 다른 것은 물리컬러현상과 비귀금속의 침전을 위한 물리적 현상제들이며 이들 현상제는 컬러 현상제와 초전도성의 주석의 침전에 의한 현상제로 얻어진다.

이런 시스템에서 물리 현상은 금속핵의 잠상을 강화하는 방법으로 사용되었다. 이런 잠상을 얻는 3가지 방법들은 다음과 같다.

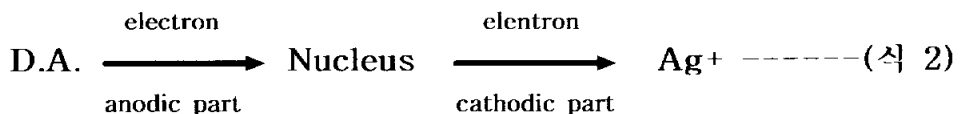
1. 감광성 물질의 노광(1차 빛반응)
2. 변형에 의한 금속잠상형성
 - a. 일시적인 광핵화에 의한 PD-I (negative)
 - b. 일정하게 분산된 핵의 광-비활성화에 의한 PD-D (positive)
 - c. 연속반응에 의한 핵화에 의한 PD-D, PD-R(negative)
3. 금속잠상의 물리현상

물리 현상액의 유용성은 잠상이 존재하는 영역과 핵이 존재하지

않는 영역 사이의 분별능력에 달려있다. 그러므로, 일반적인 가역적인 반응은 물리현상액에서 일어나며 다음 등식과 같이 표현할 수 있으며 잠상핵에 의해 촉진된다.



전자화학적인 관점에서 이러한 핵들은 단기-회로 국부 전류의 쌍들을 생산하기 위한 것으로 추정된다.



핵에서 전자전달은 어느 곳에서나 발생할 수 있으며, 마찬가지로 은이온에서의 전자전달도 표면 어디에서나 발생할 수 있다.

특히 현상제와 은이온의 동시적인 생성은 현상제의 음극 전류-전압 곡선과 은이온의 양극 전류-전극 곡선이 반대극에서 동일 값을 나타내는 고정된 혼합 전위로 추정되는 핵 때문이며 이것은 현상속도를 결정짓는다.

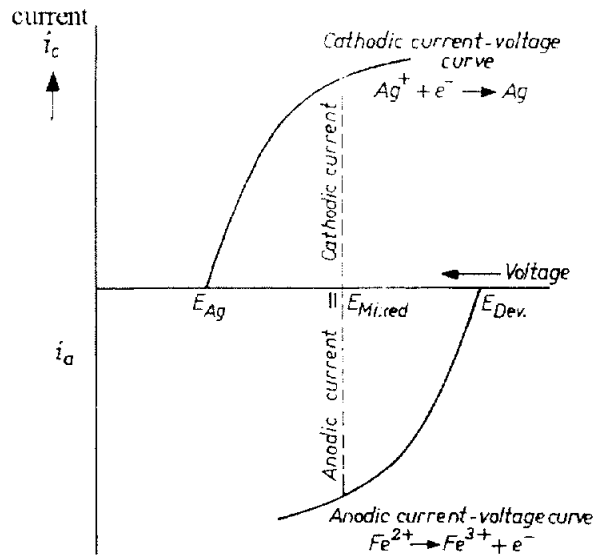


그림 5. 전극 과정으로써의 물리현상.

양극과 음극의 부분식 과정의 조합

전류-전압 곡선은 농도에 의존하므로 혼합된 전위와 현상속도 또한 농도에 의존한다.

열역학의 관점에서 전위 차는

$$\Delta E = E_{Ag} - E_{Dev} \dots \dots \dots (\text{식 3})$$

위의 반응을 움직이는 힘이다. 유럽협정에서 사용하는 ΔE 는 오른쪽으로 진행되는 식 1을 만들기 위해 양의 값이어야 한다.

결론적으로, 물리현상액은 본래 불안정한 용액들이며, 때문에 평행점은 $\Delta E=0$ 으로 특정 지워진다. 그들은 촉진되지 않은 은이온의 환원에서 촉진된 자발적인 핵의 성장에 의해 자발적인 핵화의 결과는 항상 동일한 경향을 보인다. 이것은 금속은의 빠른 침전을 이끈다.

3. 실험방법

3.1 실험재료

3.1.1 재료 및 기구

물리현상액 조성에 사용된 약품은,

Ferrous ammonium sulphate ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Ferric nitrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Silver nitrate (AgNO_3), Sulfuric acid (H_2SO_4 수용액)는 모두 JUNSEI 제품을 사용하였으며, Citric acid ($\text{HOC}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$)는 KATAYAMA CHEMICAL 제품을 사용하였고, 비이온성 계면활성제인 Poly(ethylene glycol-co-propylene glycol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_y\text{OH}$ (average Mn 1,700))는 Aldrich사의 제품을 사용하였다.

그리고 현상액에 쓰인 물은 증류수를 사용하였다.

잠상 형성에 사용된 Lith 필름은 FUJIFILM사의 제품을 사용하였으며, Lith 필름용 현상액은 네오리스 리스필름현상제(Poohung Photo Chemical, Co.Ltd)를 사용하였다. 잠상형성에 사용된 정착액은 Super Fixer를 사용하였다.

3.1.2 실험도구

잠상 형성은 KOOKJAE사의 KJ-CAMERA 1000 제판카메라를 사용하였으며 STEP TABLET은 Kodak color-27을 사용하였다.

타이머, 트레이, 압등, 온도계, 메스실린더, 비이커, 시약순갈을 사용하였으며, 교반기는 DW-502HS를 사용하였다.

PH측정은 Zeta Plus: Zeta Potential Analyzer, PH-meter를 사용하여 측정하였으며, 광학농도계(투과형)는 Dainippon Screen MFG사의 Type: DM-550 (Japan)을 사용하였고 광학현미경은 ZEISS Axioskop 50 (Germany)을 사용하였다.

확대기는 LPL Black& white enlarger 7700(Japan)을 사용하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 잠상 형성

Kodak 제품인 Kodak color-Separation Step Tablet T-27(gray scale이 1~27까지의 27단계)을 사용하고 리스필름을 사용하여 제판 카메라로 과노광을 주어 print-out image를 만들었다.

30초, 1분, 2분, 3분의 노광 시간을 달리하여 잠상을 형성시키고 미노광역의 할로겐화은을 제거하기 위해 20℃ 온도의 정착액에 15분 정착시킨 뒤 수세하였다. 수세 후 건조 시에 필름 표면에 물방울이

마르면서 만드는 얼룩이 생기지 않도록 주의한다.

건조와 보관은 암실에서 행하였다.

3.2.2 물리현상

3.2.2.1 계면활성제와 pH조절제를 포함하지 않은 물리현상액에서의 현상

20℃ 증류수 43g에 Citric acid 1.05g를 완전히 녹인 다음 Ferrous ammonium sulphate(Fe II) 3.92g를 녹인다. 그 다음 Ferric nitrate(Fe III)를 1.61g를 넣고 녹인 후 마지막으로 Silver nitrate 0.42g를 넣고 물리현상액을 제조한다.

제판카메라로 노광 후 정착과 수세를 거쳐 미리 잠상이 만들어진 리스필름으로 적정 현상시간의 상을 얻은 후 흐르는 물에 수세한다. 그리고 각 노광시간에 따른 물리현상액의 조성별 비교를 위해 현상시간을 30초로 고정하여 현상한 후 흐르는 물에 수세한다. 단, 여기서는 계면활성제와 pH조절제를 첨가하지 않고 실험을 하였다.

3.2.2.2 pH조절제만을 포함한 물리현상액에서의 현상

20℃ 증류수 43g에 Citric acid 1.05g를 용해시킨 후 Ferrous ammonium sulphate(Fe II) 3.92g, Ferric nitrate(Fe III) 1.61g, Silver nitrate 0.42g 순서로 충분히 용해시킨 후 pH-meter를 이용

해서 물리현상액에 진한황산수용액을 천천히 첨가하여 물리현상액이 pH1.3이 되도록 조절해 준다.

pH1.3이 된 물리현상액에 미리 제작한 리스필름의 잠상으로 첫 번째로 적정현상시간의 상을 얻고, 두 번째로 현상시간을 30초로 고정하여 현상하고 현상이 끝난 후에는 흐르는 물에 수세한다.

3.2.2.3 계면활성제만을 포함한 물리현상액에서의 현상

20℃ 증류수 42g에 계면활성제 1g를 넣고 완전히 녹인 다음 Citric acid 1.05g를 녹인다. 이때 계면활성제가 완전히 용해되지 않으면 서로 엉겨붙어 현상액의 액상이 오히려 불안정해지므로 계면활성제를 완전히 용해시킨 후 다음 시약을 용해시켜야한다.

충분히 용해시킨 후 Ferrous ammonium sulphate(Iron II) 3.92g, Ferric nitrate(Iron III) 1.61g, Silver nitrate 0.42g의 순서로 완전히 용해 시켜 물리현상액을 제조한다. 미리 제작한 리스필름의 잠상으로 첫 번째로 적정 현상시간의 상을 얻고, 두 번째로 현상시간을 30초로 고정하여 현상하고 현상이 끝난 후에는 흐르는 물에 수세한다.

3.2.2.4 계면활성제와 pH조절제를 모두 포함한 물리현상액에서의 현상

20℃ 증류수 42g에 계면활성제 1g를 완전히 용해시킨 다음 Citric acid 1.05g를 용해시킨 후 Ferrous ammonium sulphate(Iron II) 3.92g, Ferric nitrate(Iron III) 1.61g, Silver nitrate 0.42g 순서로 충

분히 용해시킨 후 pH-meter를 이용해서 물리현상액에 진한황산수 용액을 천천히 첨가하여 물리현상액이 pH1.3이 되도록 조절한다.

미리 제작한 리스필름의 잠상을 넣고 첫 번째로 적정 현상시간의 상을 얻고, 두 번째로 현상시간을 30초로 고정하여 현상하고 현상이 끝난 후에는 흐르는 물에 수세한다.

이때 물리현상에서 얻은 상은 화학현상으로 얻어지는 상보다 농도가 현저히 떨어지므로 step tablet으로 잠상을 만든 후 물리현상을 한 상에서 가장 어두운 단계(step)의 농도를 광학농도계로 측정하였을 때 1.0 일 때를 적정현상시간으로 정한다.

3.2.2.5 계면활성제와 pH조절제를 모두 포함한 물리현상액의 현상온도에 따른 변화

계면활성제와 pH조절제가 모두 첨가된 물리현상액으로 현상온도의 변화에 따른 실험을 하였으며, 20℃와 55℃로 현상온도를 달리 하여 비교하였다. 그리고, 실험에서 물리현상액의 pH1.3으로 조절된 현상액은 산성이므로 피부에 닿지 않도록 주의하였다.

3.3 분석

물리현상액에서 현상은 각 조성별 변화에 따른 4가지 실험과 온도변화에 따른 실험으로 이루어졌으며 현상이 끝난 리스필름은 수

세, 건조 후 광학농도계(투과형) Dainippon Screen MFG사의 Type: DM-550(Japan)을 사용하여 현상이 끝난 리스필름의 상의 농도를 측정하여 특성곡선을 제작하여 농도변화와 곡선의 기울기 γ -값을 계산하여 contrast를 비교한다.

γ -값= $\tan \theta$ 이며 θ 는 직선과 logH - Axis 또는 그 평행선과 이루는 각도가 된다. γ -값은 감재의 contrast를 결정하게 되며, 이 값이 클수록 보다 contrast가 증가하게 된다.

4. 결과 및 고찰

4.1 물리현상액의 조성변화에 따른 노광 시간별 현상시간 비교

노광시간을 달리하여 물리현상액에서의 노광량이 현상시간에 미치는 영향과 물리현상액의 조성변화에 따른 현상시간을 비교하여 물리현상액에 첨가되는 계면활성제와 pH조절제가 현상시간에 미치는 영향을 알아보았다.

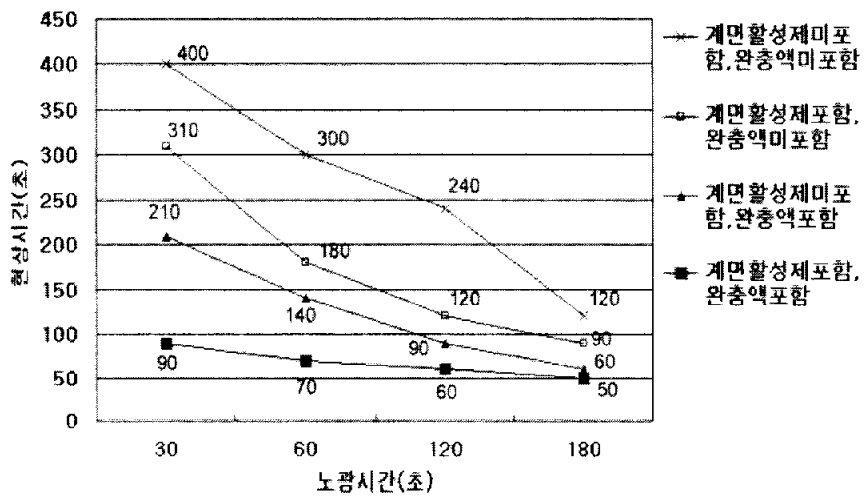


그림 6. 노광시간 변화와 물리현상액조성변화에 따른 현상시간 비교

물리현상액의 조성변화에 따른 노광 시간별 현상시간을 비교하기 위해 4가지의 조성이 다른 물리현상액을 제조하고 30초, 1분, 2분, 3분의 노광시간을 달리하여 미리 제작한 리스필름의 잠상으로 적정 현상시간을 얻는다. 다음 그림에서 노광시간 변화와 물리현상액의 조성변화에 따른 현상시간의 변화를 나타내었다.

현상결과, 노광시간이 증가할수록 현상시간은 감소하며, 조성이 다른 물리현상액에서도 현상시간은 감소하였다. 잠상을 제조할 때 과노광을 주어 print-out image를 만들었으며, 노광시간이 증가할수록 print-out silver의 양이 증가하기 때문에 잠상입자가 많이 생성된 것일수록 현상시간이 적게 소요되기 때문이다.(그림 7)

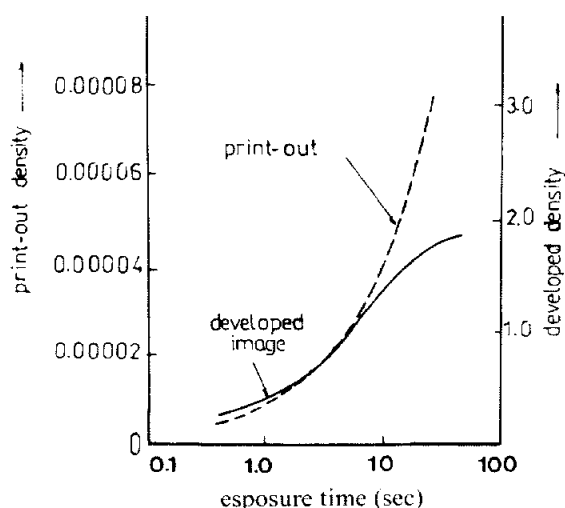


그림 7. Print-out Silver와 현상은의 노광량에 따른 농도변화

계면활성제 (Poly (ethylene glycol-co-propylene glycol))를 포함하지 않고 pH가 조절되지 않은 물리현상액에서의 현상시간이 가장 많이 소요되었으며 계면활성제만 첨가한 물리현상액과 pH조절제만 첨가한 물리현상액의 현상시간을 비교했을 때 후자가 현상시간이 더 적게 소요되었다.

pH조절제를 첨가하여 물리현상액의 pH를 조절해 줌으로써 Ferrous(Fe^{2+})/Ferric(Fe^{3+}) 산화환원반응에서 환원반응이 활발해지기 때문에 아무 것도 첨가하지 않은 물리현상액에서보다 현상시간이 빠르며, 계면활성제만 첨가한 물리현상액은 계면활성제가 은이온을 싸고 있어 은이온간의 거리가 멀어지고 입체적 장애효과로 인하여 pH조절제만 첨가한 물리현상액보다는 현상속도가 약간 느리다. 계면활성제와 pH조절제를 모두 첨가한 물리현상액에서의 현상시간이 가장 짧게 소요되었다.

4.2 물리현상액의 조성변화

실험은 계면활성제와 pH조절제를 모두 첨가하지 않은 물리현상액과 계면활성제만을 첨가한 물리현상액, 계면활성제를 첨가하지 않고 pH조절제만을 첨가한 물리현상액, 계면활성제, pH조절제 모두 첨가한 물리현상액에서 현상이 이루어졌으며, 각각의 물리현상액에 따라 30초, 1분, 2분, 3분 노광시간을 달리한 잠상을 현상시간을 30초로 현상하여 특성곡선을 분석하였다. 첨가되는 pH조절제(H_2SO_4

수용액)는 물리현상액을 pH1.3으로 조절해 줌으로 해서 Ferrous (Fe^{2+})/Ferric(Fe^{3+})의 산화 환원반응에서 환원반응을 촉진시켜주는 작용을 하게 되며, 계면활성제(Poly(ethylene glycol-co-propylene glycol))는 물리현상액의 은이온을 균일하게 분산시켜준다.

4.2.1. 계면활성제와 pH조절제를 첨가하지 않은 물리현상액

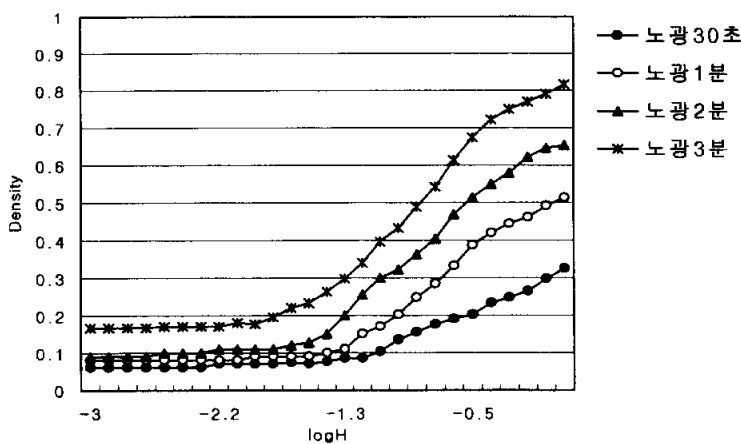


그림 8. 계면활성제와 pH조절제를 모두 첨가하지 않은 물리현상액에서의 노광시간별 차이

물리현상액에 계면활성제와 pH조절제를 첨가하지 않고 상온 20℃에서 30초, 1분, 2분, 3분으로 노광시간을 달리하여 제작한 리스

필름의 잠상으로 30초 동안 현상하였다.

실험 결과, 리스필름용 현상액에서의 화학현상과 비교해서 현상시간이 많이 소요되었으며, 노광시간이 부족할수록 현상시간이 많이 소요되었다. 얻어진 상은 균일한 농도가 얻어지지 않았으며, 선명하지 못했다. 물리현상 후의 상은 노광시간이 증가할수록 농도가 짙어짐을 그림의 특성곡선을 통해 알 수 있다. 곡선의 기울기인 γ -값의 계산결과 노광30초 $\gamma=0.318$, 노광1분 $\gamma=0.636$, 노광2분 $\gamma=0.681$, 노광3분 $\gamma=0.863$ 으로 노광시간이 길어질수록 contrast는 증가하지만 리스필름용 현상액에서 화학현상이 이루어진 리스필름과 비교해서 contrast가 현저히 떨어짐을 확인할 수 있었다.

4.2.2 pH조절제만 첨가한 물리현상액

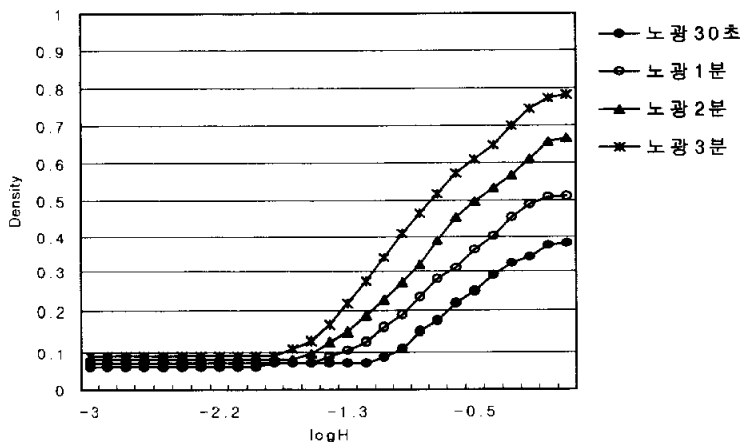


그림 9. pH조절제만 첨가한 물리현상액에서의 노광시간별 차이

물리현상액에서 진한황산수용액을 첨가하여 pH1.3으로 조절한 후 상온 20℃에서 30초, 1분, 2분, 3분으로 노광시간을 달리하여 제작한 잠상으로 30초 동안 현상하였다.

현상시간은 계면활성제와 pH조절제 모두 첨가하지 않은 물리현상액에서의 현상시간보다 빨랐으며, 그림에서 나타낸 것처럼 상의 농도가 더 진했다. contrast 차이를 알기 위해 γ -값을 계산하였다.

노광30초 $\gamma=0.586$, 노광1분 $\gamma=0.689$, 노광2분 $\gamma=0.827$, 노광3분 $\gamma=0.896$ 으로 노광량이 증가할수록 γ -값이 증가하며 아무 것도 첨가하지 않은 물리현상액의 γ -값과 비교해서 더 크다. 물리현상액에 pH조절제를 첨가해서 현상속도가 빨라지고 contrast가 높아졌다.

4.2.3 계면활성제만 첨가한 물리현상액

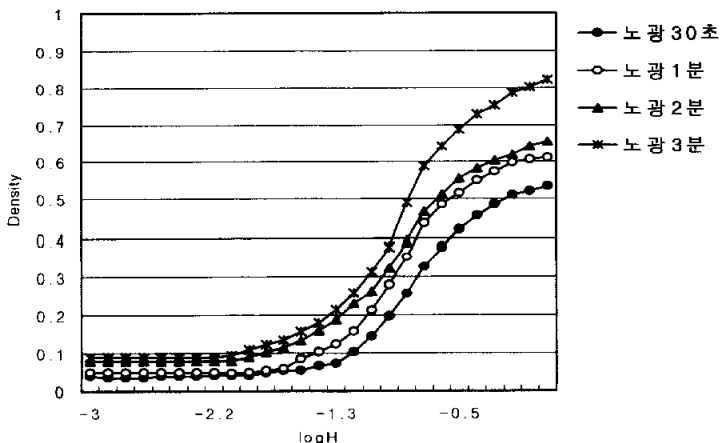


그림 10. 계면활성제만 첨가한 물리현상액에서의 노광시간별 차이

계면활성제를 첨가한 물리현상액을 제조하여 상온 20℃에서 30초, 1분, 2분, 3분으로 노광시간을 달리하여 제작한 잠상을 30초 동안 현상하였다. 물리현상액에 계면활성제를 첨가한 결과 계면활성제를 첨가하지 않은 물리현상액에서보다 현상속도가 빨랐다.

물리현상 후 얻어진 상은 아무 것도 첨가하지 않은 물리현상액과 pH조절제만 첨가한 물리현상액보다 상의 농도가 더 진하고, 선명하며 균일한 농도였다. γ -값의 계산결과 노광30초 $\gamma=1.052$, 노광1분 $\gamma=1.105$, 노광2분 $\gamma=1.230$, 노광3분 $\gamma=1.368$ 으로 pH조절제만 첨가한 물리현상액과 아무 것도 첨가하지 않은 물리현상액보다 contrast가 높다. 상에서 Step Tablet에 의한 단계별 농도의 경계가 번짐 없이 뚜렷한 것으로 보아 계면활성제에 의해 잠상에 은이온이 균일하게 흡착되어 안정된 상을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

4.2.4 계면활성제와 pH조절제 모두 첨가한 물리현상액

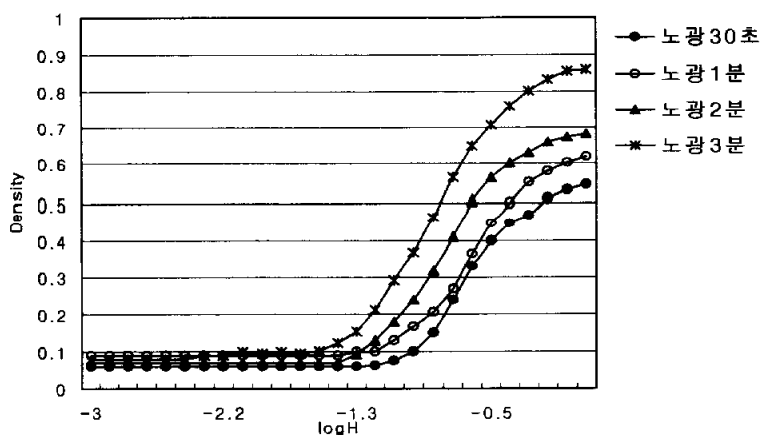


그림 11. 계면활성제, pH조절제를 모두 첨가한 물리현상액에서의 노광시간별 차이

계면활성제와 pH조절제를 모두 첨가한 물리현상액의 상온 20℃에서 30초, 1분, 2분, 3분으로 노광시간을 달리하여 제작한 잠상을 30초 동안 현상하였다.

물리현상액에 계면활성제와 pH조절제를 모두 첨가했을 때 현상시간은 물리현상액의 조성변화 결과 중 가장 적게 소요되었다. 물리현상 후 얻어진 상은 화학현상에서처럼 선명하였고 다른 물리현상액보다 진하고 균일한 농도였으며 계면활성제만 첨가한 물리현상액에서처럼 안정한 상이 얻어졌다. γ -값의 계산결과도 노광30초 $\gamma=1.38$, 노광1분 $\gamma=1.42$, 노광2분 $\gamma=1.5$, 노광3분 $\gamma=1.8$ 로 아무 것도 첨가하지 않은 물리현상액, pH조절제 또는 계면활성제만 첨가한 물리현상액보다 contrast가 높다.

4가지 조성변화의 물리현상액 중에서 계면활성제와 pH조절제를 모두 첨가한 현상액에서 가장 현상속도가 빨랐으며 얻어진 상은 다른 물리현상액에서 현상한 상보다 선명하고 안정하였다. 물리현상액의 조성변화 중에서도 상의 농도가 가장 진하며 γ -값의 계산결과 contrast가 높은 상을 얻을 수 있었다.

4.3 현상온도변화에 따른 비교

물리현상액에서 온도가 현상에 미치는 영향을 알아보기 위해 현상온도변화에 따른 실험을 하였다. 실험은 현상시간이 가장 빠르고 안정한 상이 얻어지는 계면활성제와 pH조절제를 모두 첨가한 물리

현상액을 사용하여 20℃와 55℃로 현상온도에 따른 변화를 비교하였다. 잠상은 농도가 진하며 contrast가 높게 나온 3분노광을 주어 제작한 리스필름 잠상을 사용하였으며, 현상은 30초간 행하였다.

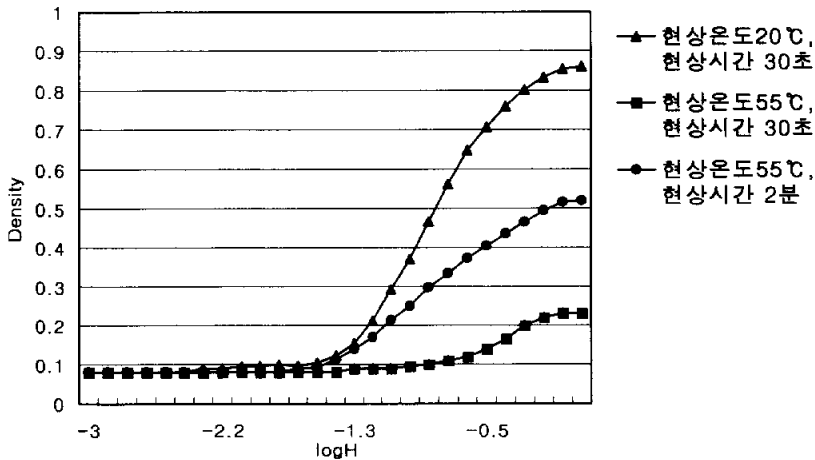


그림 12. 계면활성제와 pH조절제를 모두 포함한 물리현상액에서 현상온도에 따른 변화 (잠상의 노광시간은 3분)

20℃에서의 상은 그림에서 나타내었듯이 농도가 진하며 contrast가 높고 안정한 상이 나왔지만, 현상온도를 55℃로 상승시켰을 때는 현상이 거의 이루어지지 않았다. 현상온도 55℃에서 현상시간을 더 주었지만 20℃에서의 물리현상보다 농도가 연하고 contrast가 떨어진다. H.Jonker와 L.K.H. VAN BEEK의 실험에 의하면 20℃와 55℃에서는 현상속도의 차이는 있었지만 잠상이 같은 물리현상액에서 현상이 성공적으로 이루어졌으나 본 실험에서는 55℃에서 리스

필름의 잠상의 현상이 성공적으로 이루어지지 않았다.

4.4 노광시간별 물리현상액의 조성별 차이 비교

노광시간에 따른 물리현상액의 조성별 농도차이를 비교하여 노광시간이 물리현상에 미치는 영향을 물리현상액의 조성별로 알아보았다. 노광시간을 30초, 1분, 2분, 3분으로 달리하여 제작한 리스필름 잠상으로 계면활성제와 pH조절제를 모두 첨가하지 않은 물리현상액, pH조절제만 첨가한 물리현상액, 계면활성제만 첨가한 물리현상액과 계면활성제, pH조절제를 모두 첨가한 물리현상액에서 30초 동안 현상한 상의 농도를 측정하여 다음 그림 13에서 나타낸 것과 같이 특성곡선을 제작하여 노광시간 별로 물리현상액의 조성변화에 따른 농도차이를 비교하였다.

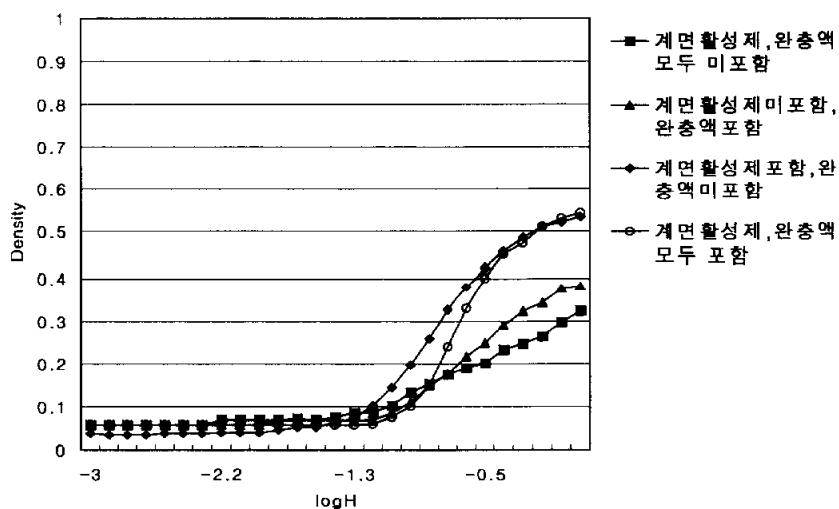


그림 13. 노광 30초일 때 계면활성제 조성 변화에 따른 농도차이

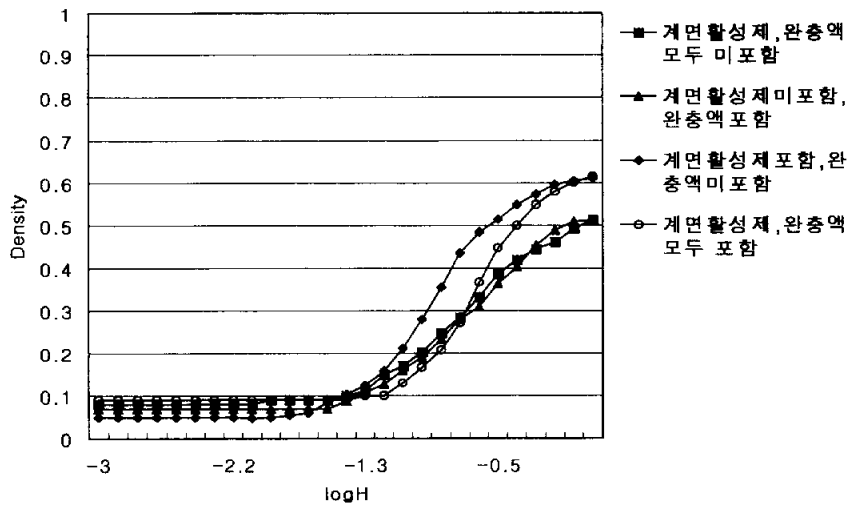


그림 14. 노광 1분일 때 계면활성제 조성 변화에 따른 농도차이

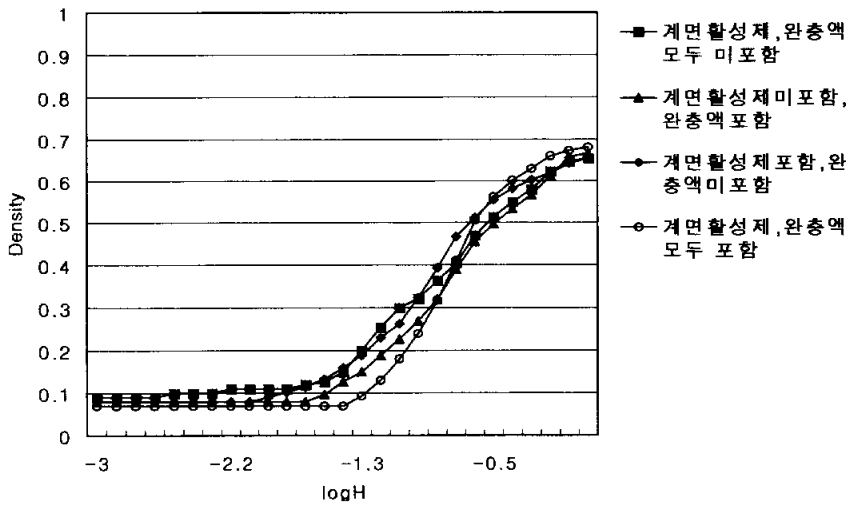


그림 15. 노광 2분일 때 계면활성제 조성 변화에 따른 농도차이

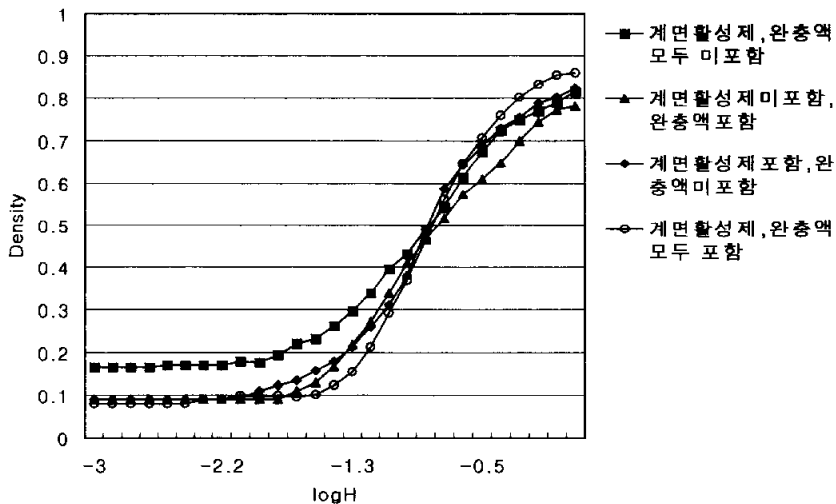


그림 16. 노광 3분일 때 계면활성제 조성 변화에 따른 농도차이

각각의 노광시간별 물리현상액 조성변화에 따른 차이를 비교하면, 그림 13에서 노광시간이 30초일 때 계면활성제가 첨가되어 있는 현상액과 그렇지 않은 현상액과의 차이가 다른 노광시간의 잠상보다 많이 났다. 계면활성제의 첨가로 인해 물리현상액중의 은이온은 계면활성제로 둘러싸여 있어 계면활성제를 첨가하지 않은 물리현상액의 은이온보다 계면활성제에 의해 물리현상액에서 균일하게 분산되어진 은이온은 잠상의 은입자와 흡착되기 쉽다. 노광시간이 짧은 잠상의 은입자는 노광시간이 긴 잠상의 은입자보다 Print-out silver의 생성수가 적으므로 노광시간이 긴 잠상보다는 상대적으로 물리현상액중의 은이온과의 흡착력이 떨어지며 흡착속도가 느려지게 되는데, 계면활성제의 첨가로 은이온과 잠상의 은입자간의 흡착이 쉬워지므로 동일시간 현상했을 때 농도가 더 진한 상이 얻어진

다.

그림 14을 보면 노광시간이 1분일 때 노광시간 30초일 때보다는 차이는 작지만 계면활성제의 첨가 여부에 따라 농도차이가 난다. 하지만 그림 15, 16에서와 같이 2분, 3분으로 노광시간이 긴 잠상에서는 계면활성제를 첨가한 물리현상액과 그렇지 못한 현상액에서의 농도차이는 그렇게 크게 나타나지 않았다. 잠상 제조시 과노광으로 인하여 잠상의 은입자가 충분히 많이 생성되었기 때문에 계면활성제에 의한 기여도는 크지 않기 때문이다.

pH조절제의 첨가로 상의 농도가 아무 것도 첨가하지 않은 물리현상액보다 진해졌지만 계면활성제를 첨가한 물리현상액보다 농도가 연하다. 전체적으로 노광시간이 증가할수록 물리현상액의 조성변화에 관계없이 농도가 진해졌으며 γ -값 계산결과 contrast가 높았다.

4.5 현상은집단의 현미경사진

본 연구에서 물리현상액을 이용하여 현상을 거친 상의 리스필름을 투과형 현미경을 이용하여 현상은집단의 모양을 관찰하였다.

화학현상에서의 섬유모양과 달리 아래의 그림과 같이 물리현상의 구상(Spherical structure)의 모양이 관찰되었다.

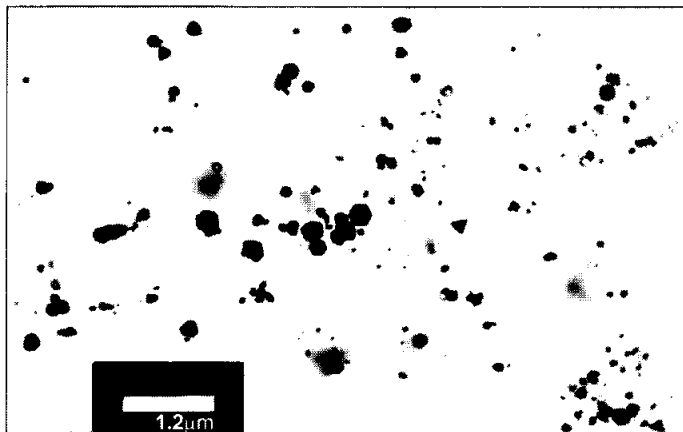


그림 17. 물리현상을 통해 얻은 상의 현상은집단 관찰

(광학현미경 $\times 400$ 배율)

4.6 물리현상을 일반사진에 적용



그림 18. 노광시간 2분, 현상시간 1분 10초 사진



그림 19. 노광시간 2분, 현상시간 1분 15초 사진

5. 결 론

본 논문에서는 물리현상 중 정작 후 물리적현상법을 다루었다. 이것은 노광 후 정작과정을 거쳐 미노광부의 AgX를 제거하고 순수한 잠상만 존재하는 리스필름(Lith film)을 제작하였으며 정작 후 물리현상액의 조성을 달리하여 그에 따른 변화를 살펴보았다.

물리현상액의 조성 중 계면활성제와 pH조절제의 첨가를 달리하여 현상시간을 비교하였다. 계면활성제와 pH조절제가 모두 첨가된 물리현상액에서의 현상시간이 짧게 소요되었으며 노광시간을 많이 준 잠상일수록 현상시간이 가장 짧게 소요되었다.

노광시간이 다른 잠상을 조성이 다른 물리현상액에서 현상시간을 고정하여 현상하고 현상이 끝난 상의 농도측정을 통하여 단계별 농도에 따른 특성곡선을 제작해서 각각의 물리현상액에 따라 γ 값을 비교하였다. 계면활성제와 pH조절제가 모두 첨가된 물리현상액에서 현상을 거친 상의 contrast(γ 값)가 가장 높았으며, 잠상의 노광시간이 길어질수록 contrast(γ 값)가 가장 높고 선명하고 안정한 상을 얻을 수 있었다. 현상시간이 짧고 contrast가 높은 조건인 노광시간 3분의 잠상을 이용하여 온도를 20℃와 55℃로 달리하여 현상시간을 고정하고 비교하였을 때 20℃에서는 농도가 진하고 선명하며 안정한 상이 얻어졌지만 55℃에서는 거의 현상이 이루어지지 않았다.

참 고 문 헌

1. *Physical Development Recording Systems. I.General Survey and Photochemical Principles*, H.Jonker,C.J.Dippel, Photographic Science and Engineering, **1969**, (13), 1-8.
2. *Physical Development Recording Systems. III.Physical Development*, H.Jonker,A.Molenaar, Photographic Science and Engineering, **1969**, (13), 38-44.
3. *Principles of PD Recording Systems and their Use in Photofabrication*, H.Jonke,L.K.H.vanBEEK, The Journal of Photographic Science, **1971**, (19), 96-105.
4. *Kinetic of Physical Development*, D.C.Shuman,T.H.James, Photographic Science and Engineering, **1971**, (15), 42-47
5. *Photography, Theory and Practice*, Clerc, Louis-Philippe, London, Issac Pitman & Sons, **1930**.
6. *Ausfuhrliches Handbuch der Photographic*, Eder,J.M, **1930**.

7. *Imaging Systems*, K.I.J,R.E.J, FOCAL PRESS LIMITED,
1976, p109~p115
8. *The Theory of the Photographic Process*, Kenneth Mees,C.E,
New York/London, 1966.
9. 사진공학, 오제웅, 청문각, 1996, p188~p191, p210~p211.
10. 사진공학실습, 오제웅 · 임권택 공저, 1996, p133.
11. 그래픽 사진법, 청문각, 오제웅 지음, 1997.
12. 사진화학, 광화, 강태성 지음, 1987.
13. 사진학 강의, 타임스페이스, 바바라 런던 · 존 업튼 공저, 1999.
14. 대학사진, 미진사, 최익찬 지음, 1998, p85, p218~p220.
15. 사진의 과학, 학문사, 田中益男 지음, 1995.
16. 사진기술개론, 학창사, 유만영 원저, 1996.
17. 사진과 과학, 성안당, 구상태 지음, 2000.

감 사 의 글

연구가 진행된 지난 시간 동안 부족한 저에게 베풀어주신 후의에 대한 보답을 짧은 글로 다 할 수 없음을 알면서도 여러분들을 기억의 한편에 간직하고 싶어 이렇게 글을 올립니다.

부족한 제가 연구를 완성할 수 있도록 세심한 배려와 아낌없는 지도로 이끌어 주신 임권택 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

그리고 세심하게 논문의 심사를 맡아주신 김종태 교수님, 정연태 교수님께도 감사를 드리며, 대학원 생활동안 많은 가르침을 주셨던 배동준 교수님, 황철환 교수님께 감사의 마음을 전합니다.

학부를 졸업한 후에도 따뜻한 관심과 지도를 보내주셨던 오제웅 교수님, 허 훈 교수님, 김지홍 교수님을 비롯하여 여러 교수님께도 감사드립니다.

저의 미진한 연구에 자신들의 부족한 시간을 할애해준 분들께도 감사드립니다.

끝까지 논문을 이끌어 가는데 많은 시간과 가장 헌신적으로 도와준 박은주, 조언을 아끼지 않은 황하수, 항상 열심인 이민영, 자상한 허재영, 성실한 명인혜, 따뜻한 마음의 김현정님 정말 고맙습니다. 좋은 연구를 기대합니다.

멀리 미국에서 논문 자료를 보내준 남임 누나, 협조와 격려를 아끼지 않은 혜숙 선배, 순희 누나, 정호형, 연일형, 판천이, 힘들 때마다 기도로 위로하며 힘이 되어준 은주에게 많이 감사드립니다.

어렵고 힘들었던 논문준비 기간 동안 서로 격려하며 함께 한 종관이형, 진철이형, 재봉이형 논문동기들의 앞날에 행운이 깃들기를 바랍니다.

말씀과 기도로 힘을 준 김정태 목사님과 멀리 미국에서 항상 안부를 물어봐 주시는 이성훈 목사님에게도 감사를 드립니다.

관심을 가져주었던 친구들 창현, 윤철, 윤정, 소영, 문경, 보애, 선희, 성희, 기홍, 경백, 대석, 성균, 은희, 오숙, 희숙, 혜숙을 비롯하여 다 부르지 못한 모든 친구들에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

그리고 저의 논문을 격려하고 도움을 준 동래구청 문화공보과 직원 여러분께도 감사드립니다.

마지막으로 항상 옆에서 기도로 용기를 주신 부모님과 형님, 형수님, 여동생, 어린조카들(요환, 은희, 정환, 준환, 창환)에게 이 논문을 드립니다. 오늘이 있음을 하나님께 감사드립니다.

10공학관 212 연구실에서