

# 電子顯微鏡 乾板의 製作 및 그 特性 調査 研究

金 顯 昌 · 朴 奎 殷  
(成均館大學校 物理學科)

## Study on the emulsion and its physical properties

Hyun Chang KIM, Kyoo Eun PAK.  
(Dept. of Physics, Sung Kyun Kwan Univ.)

(1969. 5. 30 接受)

### ABSTRACT

By the use of electron microscope, the study has been made on the grain size in photographic emulsions, which are made at different temperature.

It is found that the optimum temperature is 60°C, at which the average grain size obtained is the biggest. Also electron micrographs show NaCl-type crystal structure of AgBr and AgCl, as we expected.

### 緒 論

寫眞乳劑를 만든다는 것은 特殊技術이 必要한데 그 中の 重要的 過程을 들것 같으면 다음과 같다.

가. Halogen 化銀의 結晶形成과 乳劑의 製作 및 物理熟成

나. 可溶性 鹽類를 除去하기 위한 水洗.

다. 熱處理, 즉 後熟成 또는 化學熟成.

以上の 것을 들수 있는데 乳劑化하기 爲한 媒介體로서는 普通 gelatin 을 使用한다. 乳劑를 만들 때의 物理熟成의 條件에 따라서 結晶粒子의 크기가 變함으로 物理熟成時의 溫度와 時間을 調節함으로써 適當한 크기의 結晶粒子를 만들수 있는 것이다.

乳劑를 만드는데 있어서 結晶의 크기를 調節하는데 또 하나의 役割을 하는 것은 gelatin 이다. Gelatin 의 量을 適當히 넣음과 同時에 熟成條件을 잘 맞추어 주면 透明度를 높이고 塗布後 乳劑層 形成을 단단하게 할 수 있다.

本 實驗은 中性法을 使用했으며, 또 原料混合에 있어서 沃素(I)를 넣지 않아서 AgI 가 形成되어 β-AgI 나 γ-AgI 가 形成되지 않도록 하고 부름(Br)과 鹽素(Cl)만을 넣어서 NaCl type 의 結晶만 나타나도록 原料混合을 操作했으며 乳劑 製作過程 中에서의 物理熟成中에 그 物理的인 條件인 溫度만을 變化 시켜서 A(50°C), B(55°C), C(60°C), D(65°C), E(70°C), F(75°C)의 6 個의 sample 을 만들고 이 만들어진 plate 와 Fuji ST plate 및 Kodak 1N plate 로 電子顯

微鏡을 통하여 比較 檢討했다.

### 實驗方法

#### 1. 乳劑의 調査

A 液	증유수 : 100 cc gelatin(Type:Ex); 4g	B 液	증유수 : 40 cc
			AgNO <sub>3</sub> : 5 g
C 液	NaCl : 1.6 g KBr : 1.7 g CdCl <sub>2</sub> : 0.3 g	C 液	증유수 : 52 cc
			gelatin(Type; Ex)
			: 14 g

A, B, C 液을 混合한 후 gelatin 이 잘 불켜지도록 室溫(15°C)에서 15 分間 放置하여 둔 후 一定溫度(50°C, 55°C, 60°C, 65°C, 70°C, 75°C)의 水槽(water bath)에 넣어서 20 分間 加熱한다.

#### 2. 物理熟成(physical ripening)

暗室內에서 B 液을 A 液에 넣어 一定溫度에서 30 分間 加熱하고 A 液+B 液에 C 液을 넣은 後 30 分間 加熱한다.

#### 3. 冷却凝固

熟成이 끝나면 빛에 닿지 않게 4°C 의 冷溫에서 24 時間동안 冷却 凝固시킨다.

#### 4. 細斷水洗

細斷하여(국수같이 만든다) 4°C 의 물에서 40 分間 水洗하여 不必要한 鹽을 除去한다.

#### 5. 化學熟成(chemical ripening)

水洗가 끝난 乳劑는 40°C 의 수조에서 30 分間 第二熟成을 한다. 여기에 hardner 로서 호르마린 40% 溶液과 크롬명반 10% 溶液을 각각 0.5 cc, 0.1 cc 를

넣고 잘 저어주면서 10分間 加熱한다.

6. 塗 布

化學熟成이 끝난 乳劑를 水平板 上의 유리판 위에 0.3 mm 두께로 발라서 水平板 위에서 固定시켜 24 時間 놓아둔다.

7. 乾 燥

塗布된 유리판을 40°C의 溫度에서 90分間 乾燥시킨다. 以上으로서 乾板製作은 完了된다.

電子顯微鏡으로 觀察하고자 하는 乳劑中에 包含되어 있는 AgBr 나 AgCl 은 光에 敏感하고 또 그 結晶 크기가 減少하는 現狀이 있다는것은 Tadatosi Hiki and Keiji Yada 의 實驗에서 證明된바다. 그래서 本實驗은 다른 方法으로는 할 수 없다고 생각되므로 二段 replica 法을 使用하여 暗室內에서 試料 製作을 했다. 이를 順序대로 적으면

가. 4.에서의 乳劑의 製作이 끝나면 乳劑를 증류수로 20% 稀釋하여 安全燈(WRATTEN SAFELIGHT, SERIES 3)下에서 10°C 2000 R.P.M. 15分間 遠心分離시켜 gelatin 을 除去한다.

나. gelatin 을 물에 녹여서 10% 용액으로 한 다음 加熱하고 여기에 hardner 를 使用하여 適當한 濃기로 만든 다음 gelatin 液을 一定두께로 바르고 乾燥시킨 후 가.에서 gelatin 을 除去한 AgBr, AgCl 을 이 위에 塗布하여 乾燥시킨다.

다. 暗室內 安全光下에서 이 판위에 methyl acetate 를 바르고 이 위에 acethyl cellulose 를 부치고 5分후 떼내어 一段 replica 로 한다.

라. 一段 replica 를 유리판 위에 固定하여 vacuum evaporator 에 넣어서  $4\sim 5 \times 10^{-5}$  mmHg(極과 replica 間의 거리는 5~7 cm)에서 一段 replica 가 黑褐色으로 될 때까지 carbon coating 을 한다.

마. carbon coating 이 끝난 후 適當한 넓이로 잘라내어 carbon coating 이 된 쪽에 paraffin coating 을 한다.

바. 50°C의 수조에서 methyl acetate 와 acetone 에 넣어 acethyl cellulose 와 paraffin 을 除去한후 carbon thin film 을 만든다.

사. 이 carbon film 을 collodion 막을 입힌 mesh 에 있어서 다시 vacuum evaporator 에 넣어 傾斜約 30°, 거리 10cm 에서 carbon shadowing 을 한다. 이것으로서 試料製作은 完了된다. 이때 使用한 眞空蒸着器는 HITACHI HUS-3 type 에 Ionization vacuum gauge control(Type GI-T)을 부작하였고, 電子顯微鏡은 HITACHI HS-6 型으로 검경 하였다.

實驗結果 및 考察

emulsion A,B,C,D,E,F,와 Fuji ST plate 와 Kodak 1N plate 에 對하여 各各 遠心分離 後에 電子顯微鏡 寫眞을 찍고 各 sample 에 對하여 粒子分布圖을 그렸다. 圖表에 있어서 橫軸을 粒子의 크기( $\mu$ ), 縱軸을 粒子 1,000 個에 對한 頻度數로 表示하였다.

Fig. 1~Fig. 8 은 이것을 보여준다. 寫眞에서 알 수 있는 바와 같이 溫度가 제일 낮은 50°C의 경우에는 粒子의 크기가 작지만 溫度를 조금씩 올려 줌에 따라서 粒子의 크기가 커진다는 것을 볼 수 있다. Fig. 5 와 Fig. 6 에서 보면 Fig. 1 과 比較해 볼때 큰 差異가 있다는 것을 알 수 있다. 즉 그 길이에 있어서 큰 것은 작은 것의 10배가 넘는다는 것이다. 이것은 體積上으로 본다면 큰 差異인 것이다. 처음 試圖한대로 AgCl, AgBr 의 NaCl-type crystal 을 寫眞에서 볼 수 있는데 그렇지 않은것은 NaCl-type 結晶이 파괴된 것이거나 coalescence ripening 에 의해서 여러개의 結晶이 하나의 複合結晶을 生成했다고 볼 수 있다. 또 NaCl-type 結晶이라도 a,b,c, 軸에 따른 結晶 成長 途中 表面力(surface force) dipole-dipole interaction, 또는 quadrupole-interaction 에 의해서 어떤 軸에 따라서 結晶 成長이 이루어져서 正六面體가 아닌 矩形의 面을 나타낸다고 생각된다.

Fig. 9 는 emulsion A,B,C,D,E,F 의 6 個에 대하여 平均 粒子 크기를 graph 로 나타낸 것이다. Graph 에서 알 수 있는 바와 같이 平均 粒子 크기는 emulsion C가 가장 크고 따라서 그 크기가 비슷하다. plate 製作에 있어서는 emulsion 內의 AgBr, AgCl 粒子의 크기가 거의 같은것이 要求되므로 또 一般的으로 큰 結晶이 작은 結晶보다 光에 敏感하기 때문에 emulsion C를 使用하여 電子顯微鏡用 plate 를 製作했다. Fig. 10 은 製作 plate 의 特性曲線을 보여 준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 足(toe) 部分의 log E와 만나는 점의 값은 1.2이다. 感光度(ASA)=0.8이다. 直接 製作 plate 를 使用하여 電子顯微鏡 寫眞을 찍어 본 結果 Fig. 11 에서 보는 바와 같은 結果를 얻었다.

Fuji ST plate 와 製作 plate 의 露出 現像條件을 Table 1 에 表示한다. Fig. 11 과 Fuji ST plate Fig. 12 를 比較해 보면 Fig. 11 에서 乳劑가 같은 두께로 塗布되어 있지 않다는 것을 알 수 있다. 또 現像時間에 있어서 製作 plate 의 現像時間이 感도가 적은데 오히려 적은 것은 製作 plate 의 表皮處理를 하지 않은 結果이다. Kodak 의 1N 分光分析用 乾板은 높은 感光度(5)의것으로 粒子中에 Ag ion 이 현상되어나오는 검은 點과 平均 粒子크기가 1.2 $\mu$  정도인것을 보여준다.

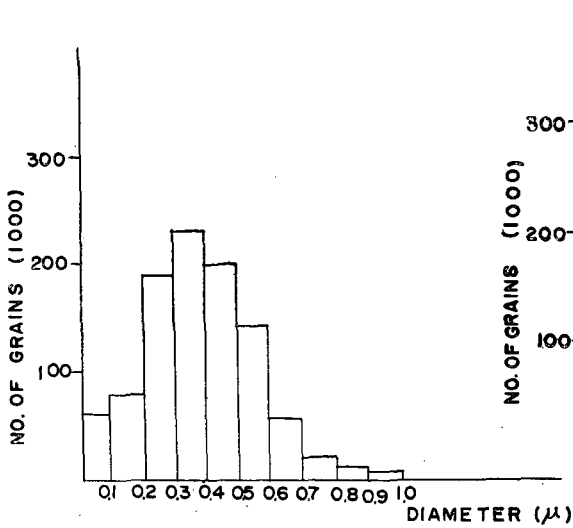
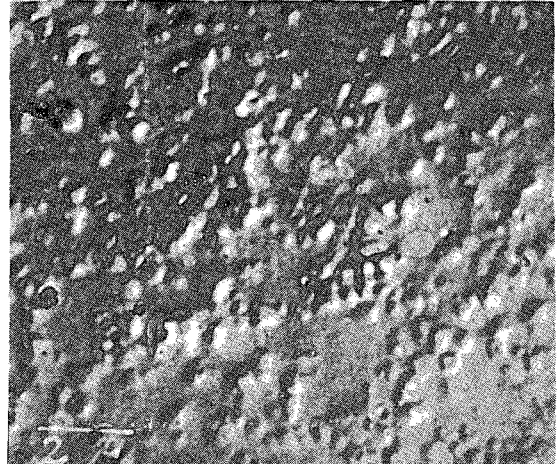
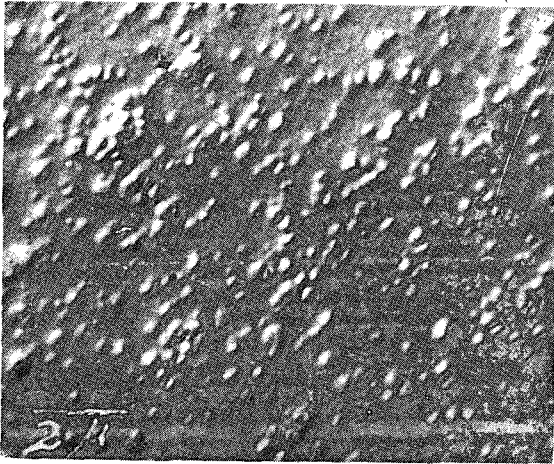


Fig. 1. Size frequency histogram at 50°C

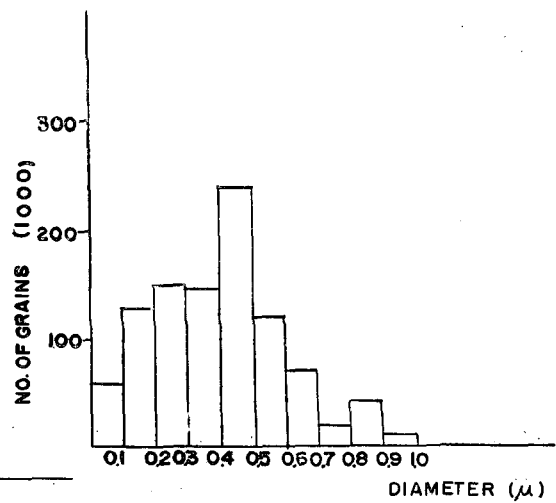


Fig. 2. Size frequency histogram at 55°C

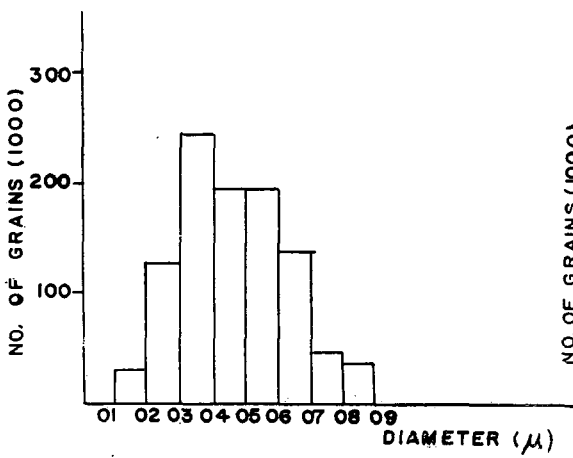
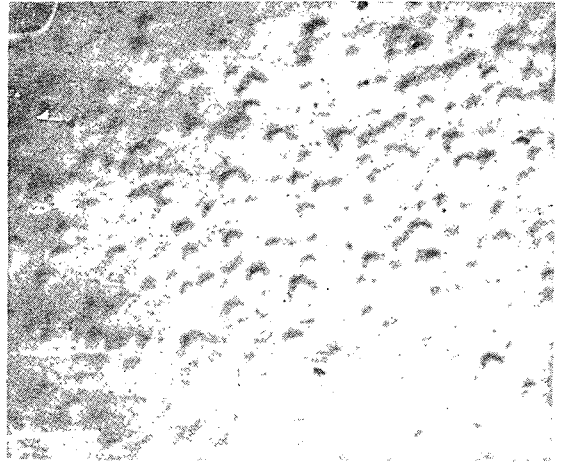
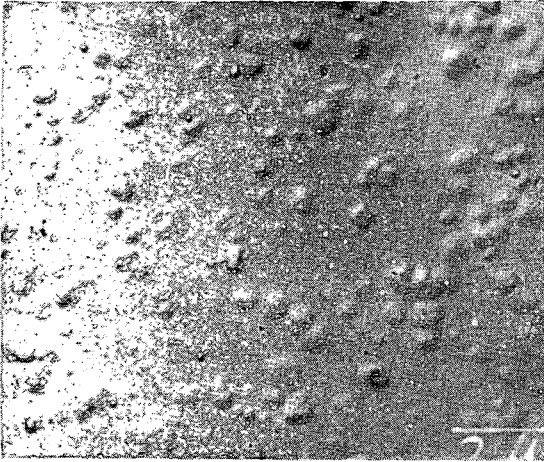


Fig. 3. Size frequency histogram at 60°C

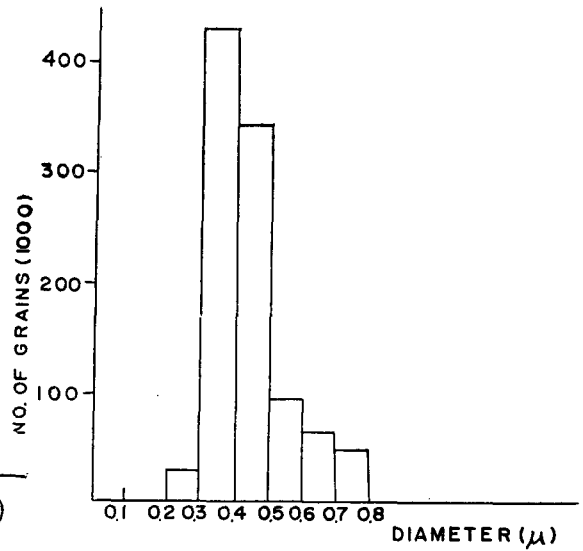


Fig. 4. Size frequency histogram at 65°C

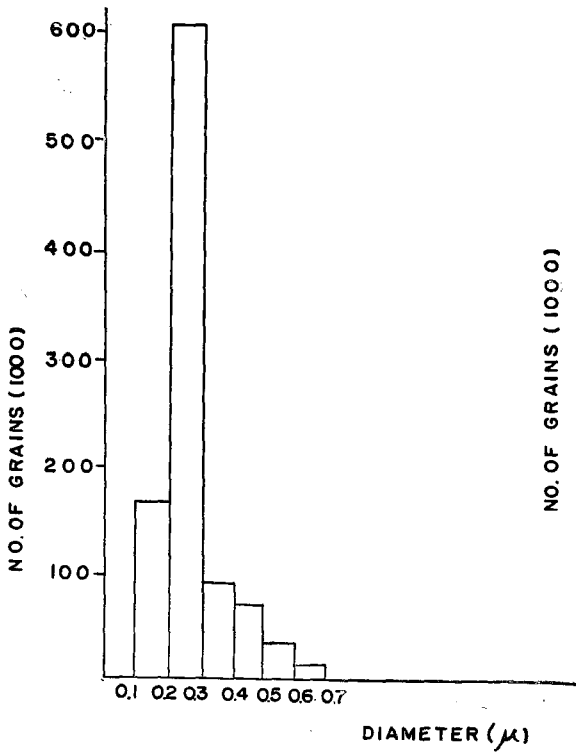
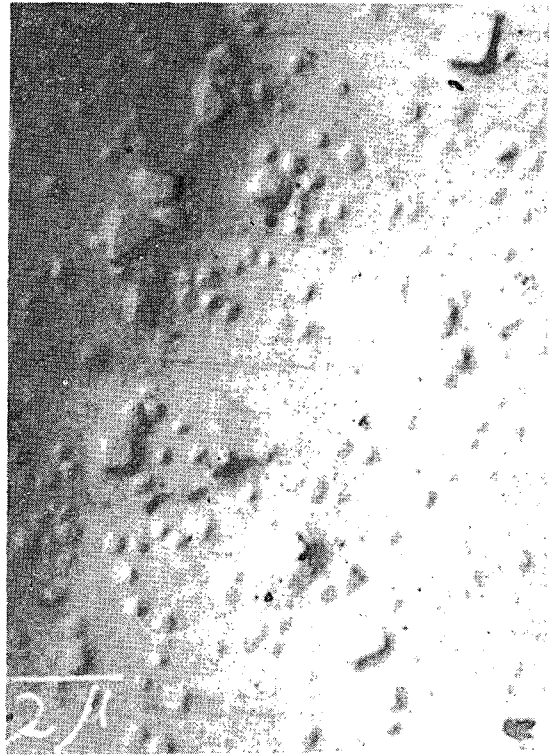
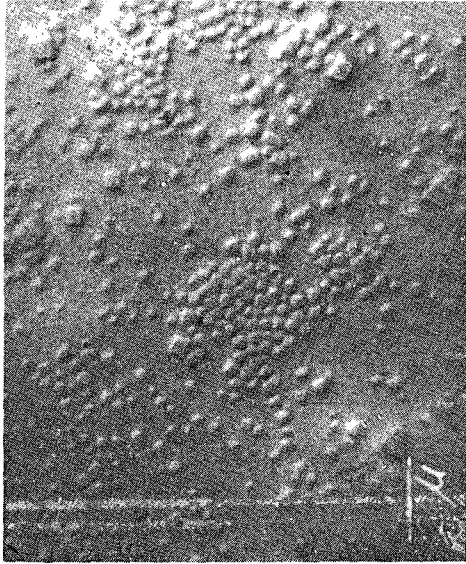


Fig. 5. Size frequency histogram at 70°C

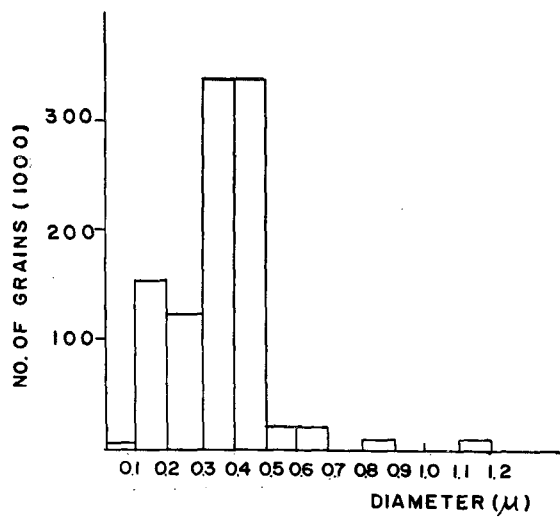


Fig. 6. Size frequency histogram at 75°C

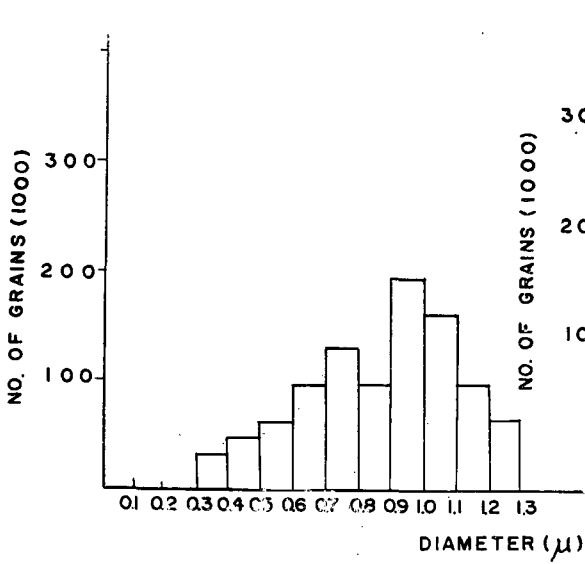
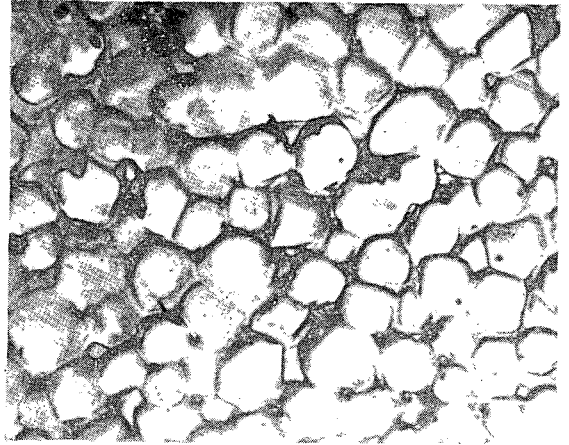
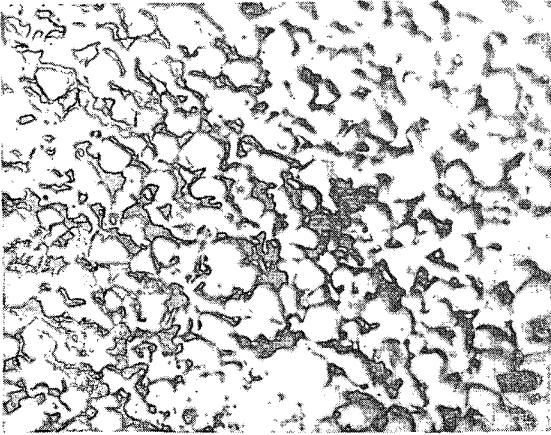


Fig. 7. Size frequency histogram of ST plate

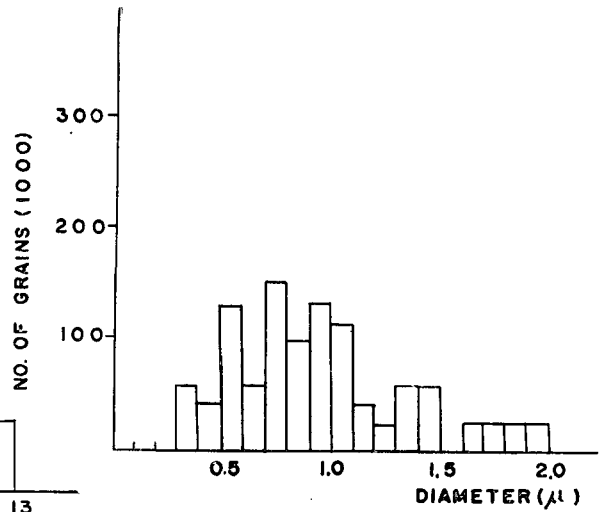


Fig. 8. Size frequency histogram of 1N plate

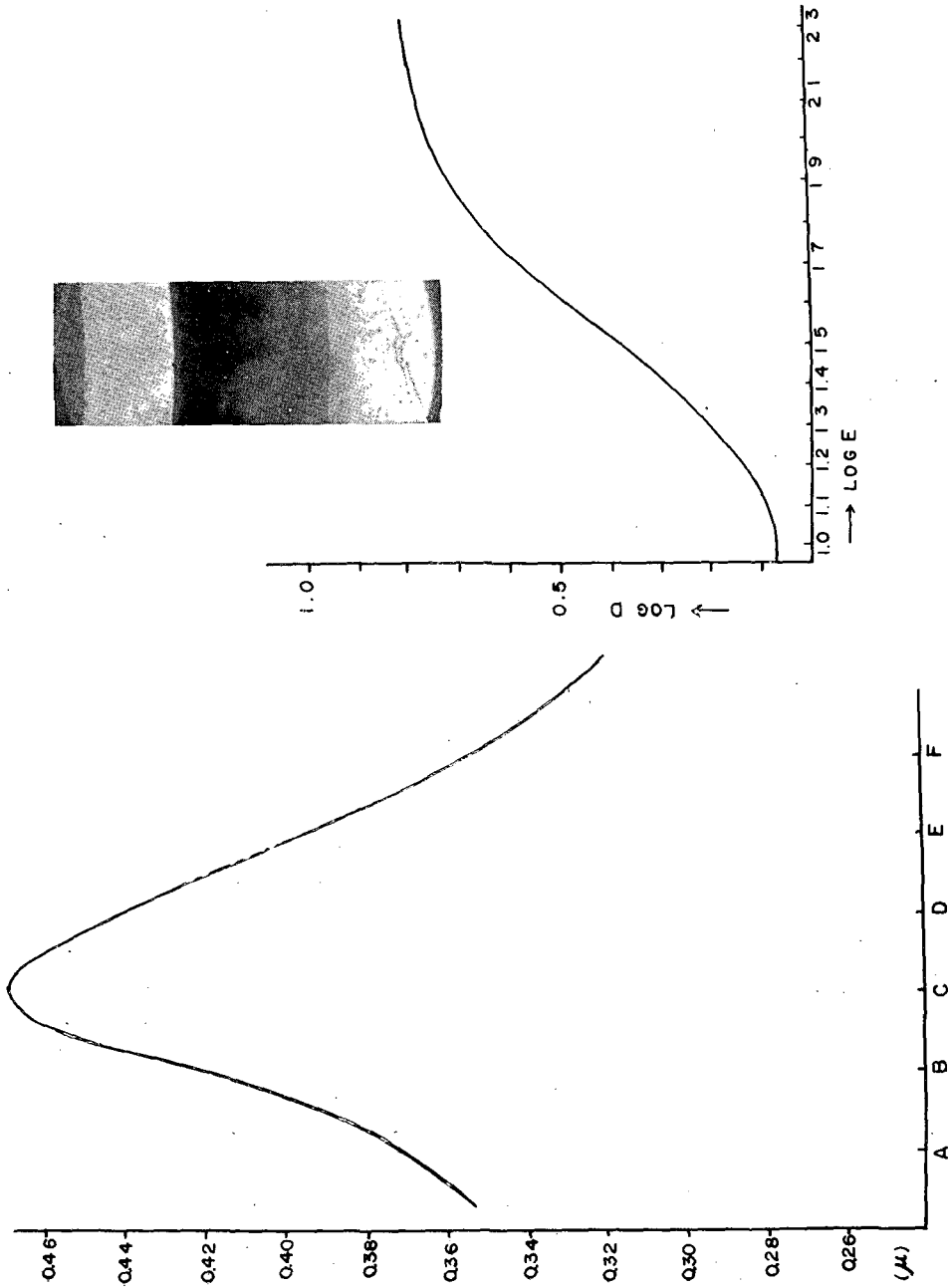


Fig. 9. Average size in each emulsions made at different temperature

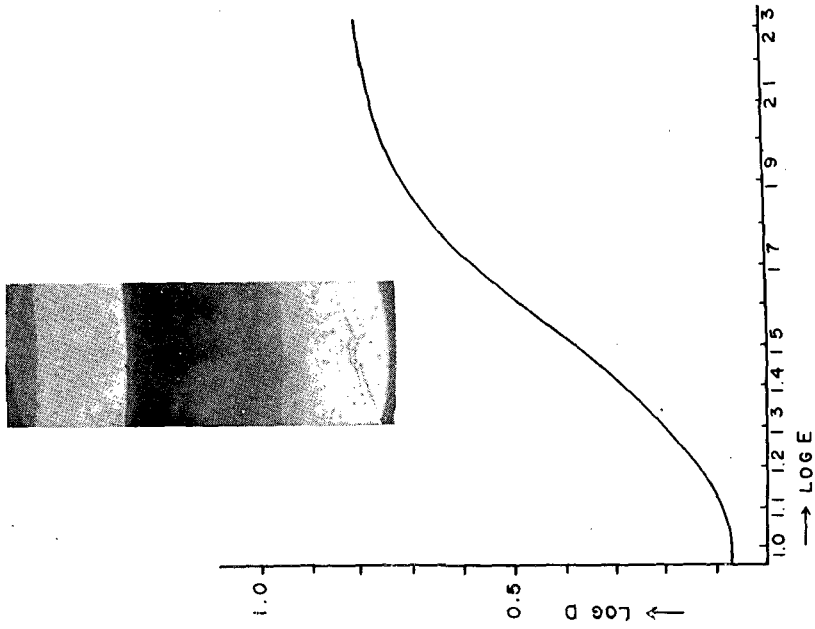


Fig. 10. Characteristic curve of emulsion C plate

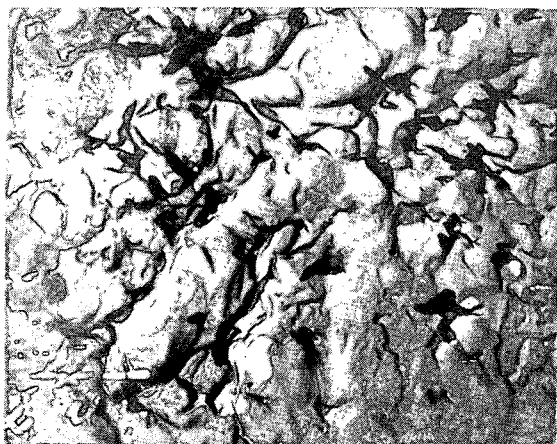


Fig. 11. Micrograph of  $Fe_2O_3$  taken by emulsion C plate.

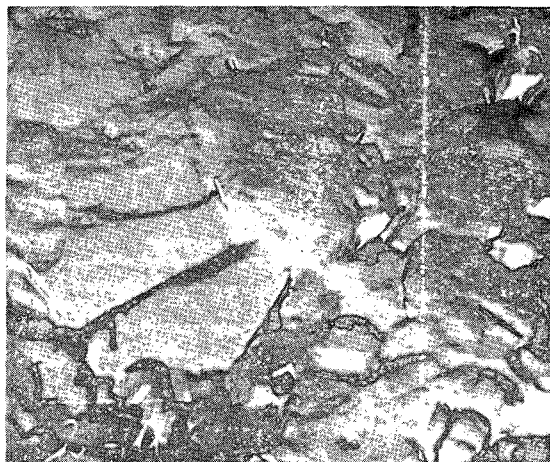


Fig. 12. Micrograph of  $Fe_2O_3$  taken by Fuji ST plate

Table 1. Time for Exposure and Development

Kinds of plate	Time for exposure	Time for development	Temperature of developer	Sensitivity
Fuji ST plate	5 sec	1 min	25°C	2.5
Test plate	5 sec	30 sec	25°C	0.8

結 論

Fig. 1에서 Fig. 6까지의 電子顯微鏡 寫眞이 보여 주는 것과 같이 物理熟成에 있어서는 Ag ion 과 halide ion 과를 섞어 줄때 沈澱時間을 延長시켜도 結晶이 成長되고, 한편 沈澱時間을 一定하게 維持하더라도 그 때의 溫度를 增加시켜 줌으로서 結晶 成長 速度를 促進시켜 큰 grain 을 얻을수 있음을 알았다. 또 結晶 成長 途中 큰 粒子는 더 커지고 작은 粒子는 더 작아진다는 것과 AgBr 나 AgCl 이 NaCl-type crystal 이라는 것을 確實히 나타내고 있다.

本 論文에서는 粒子의 diameter 의 測定을 主로 取扱하여 histogram 을 完成하였다.

實驗結果를 要約하면

1. 溫度의 增加에 따라서 粒子의 크기가 增加한다.
2. a,b,c 의 軸에 따라 結晶 成長 速度가 다르다.
3. AgBr, AgCl 의 結晶形態는 NaCl-type 를 이루고 있는것이 大部分이나 coalescence 와 파괴로 因하여 다른 形態도 存在한다는것.

4. 乾板製作에는 emulsion C(60°C)가 가장 적당하다는 것.

5. 製作 plate 로 電子顯微鏡 寫眞을 찍어 본 結果 使用 可能하다는것.

REFERENCES

1. J. F. Hamilton, F. A. Hamm and L. E. Braday. (1956). Motion of Electrons and Holes in photographic Emulsion Grains. Journal of Applied physics, 27, 8, 874.
2. J.H. Webb. (1955). Ultrashort Light and Voltage pulses Applied to Silver Halide Crystals by Turbine-Driven Mirror and Spark-Gap Switch. Journal of Applied physics, 26, 11, 1309.
3. J.R. Haynes and W. Shockley. (1951). The Mobility of Electrons in Silver Chloride. Physical Review, 82, 6, 935.
4. J.T. Fourie. (1958). Method for Making Successive Replicas of Same Spot. Journal of Applied physics, 29, 4, 608.
5. Tadatosi Hibi and Keiji Yada. (1959). Successive Electron microscopic Observation of Coloured and Bleached KCl Crystal. Journal of the physical Society of Japan, 14, 455.