



평판 디스플레이용 칼라필터 소재의 상전이 및 나노결정화 거동에 관한 연구



부경대학교대학원

고분자 공학과

김 재 환

공학석사 학위논문

평판 디스플레이용 칼라필터 소재의 상전이 및 나노결정화 거동에 관한 연구 지도교수 박 성 수 이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

부경대학교대학원

고분자 공학과

김 재 환

김재환의 공학석사 학위논문을 인준함.

2009년 8월



위 원 공학박사 박성수 (인)

Contents

Contents i
List of Tablesv
List of Figuresvi
List of Schemeix
Abstractx
제 1 장. 서론
제 2 장. 이론적 배경
2-1. Phthalocyanine
2-1-1 Phthalocyanine의 역사3
2-1-2 동프탈로시아닌의 결정상4
2-1-2-1 α형 동프탈로시아닌
2-1-2-2 β형 동프탈로시아닌10
2-1-2-3 ε형 동프탈로시아닌13
2-1-3. 동프탈로시아닌의 안료화16
2-2. LCD
2-2-1. LCD의 역사20
2-2-2. LCD의 동작원리 (TN형)22
2-2-3. TFT-LCD
2-2-4. 색 구현 원리
2-2-5. LCD 컬러필터27
2-2-5-1. BM 중착

2-2-5-2. RGB 패턴 형성	28
2-2-5-3. 공통전극 ITO의 형성	29
2-2-5-4. 컬러기판 검사	29
2-2-6. LCD 컬러필터용 안료	32
2-3. 나노 기술	33
2-4. 시장현황	35

제 3 장. ɛ상 동프탈로시아닌 Crude 합성 및 특성

3-1. 서론		37
3-2. 재래식	및 마이크로파 합성 장치	38
3-3. 동프탈	로시아닌 crude 합성	40
3-3-1. 시역	약	40
3-3-2. See	ed법을 이용한 ε상 동프탈로시아닌 Crude의 합성	41
3-3-3. 용r	개에 따른 합성조건	43
3-3-4. 온모	도에 따른 합성조건	43
3-3-5. 가욱	열방식에 따른 합성조건	43
3-3-6. 분기	자설계를 통한 물성 향상	44
3-4. 특성분	·석. · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	45
3-4-1. X-:	ray Diffraction	45
3-4-2. 결기	정크기 측정	45
3-4-3. 결기	정순도 측정	45
3-4-4. 퓨节	리에 변환 적외선 분광기	46
3-4-5. UV	V-Vis Spectroscopy	46
3-4-6. Sca	anning Electron Microscopy	46
3-4-7. Tra	ansmission Electron Microscope	47

3-4-8. 색상 Test	
3-4-9. 열분석	47
3-5. 결과 및 고찰	
3-5-1. 구조분석	
3-5-2. 광학적 특성	
3-5-3. Seed법을 이용한 ε상 동프탈로시아닌 Crude의 합성	
3-5-4. 용매에 따른 합성조건	54
3-5-5. 온도에 따른 합성조건	57
3-5-6. 가열방식에 따른 합성조건	61
3-5-7. 분자설계를 통한 물성 향상	65
3-6. 결론	69
제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및	나노결정
제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및 화	나노결정 70
제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및 화 4-1. 서론	나노결정 70
제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및 화 4-1. 서론 4-2. 실험 방법	나노결정 70 70
제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및 화 4-1. 서론 4-2. 실험 방법 4-2-1. Ball mill을 이용한 8상 동프탈로시아닌의 나노화	나노결정 70 70 70 70
제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및 화 4-1. 서론 4-2. 실험 방법 4-2-1. Ball mill을 이용한 ε상 동프탈로시아닌의 나노화 4-2-2. ε상 동프탈로시아닌의 상전이	나노결정 70 70 70 70 71
 제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및 화	나노결정 70 70 70 70 71 71
 제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및 화	나노결정 70 70 70 70 71 72 72
 제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및 화	나노결정 70 70 70 70 71 72 72 72 79
제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및 화	나노결정 70 70 70 70 71 72 72 79 84
 제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및 화	나노결정 70 70 70 70 71 72 72 72 72 72 72 72 72

4-4. 결론	93
제 5장 총괄 결론	94
참고 문헌	96



List of Tables

제 2 장

제 3 장

Table 2.	The phase and yield of CuPcs at the various solvent co- nditions	55
Table 3.	The phase and yield of the CuPcs at the various temperature conditions	58
제 4 장	S F	
Table 4.	Crystal phase and crystallite size of the ϵ -CuPc after milling by XRD analysis	75
Table 5.	Crystal phase and crystallite size of the ε-CuPc after milling by XRD analysis (solvent : methanol)	78
Table 6.	Crystal phase and crystallite size of the ϵ -CuPc at various milling speed.	82

List of Figure

제	2	장
---	---	---

Fig.	1.	The molecular structure of phthalocyanine	5
Fig.	2.	The molecular arrangement of a-crystal CuPc	8
Fig.	3.	The XRD patterns of a-crystal CuPc	9
Fig.	4.	The molecular arrangement of β -crystal CuPc	11
Fig.	5.	The XRD patterns of β -crystal CuPc	12
Fig.	6.	The XRD patterns of <i>e</i> -crystal CuPc	14
Fig.	7.	The scanning electron microscopy micrograph of Cu-phth-	
		alocyanines crude	18
Fig.	8.	Operating principle of liquid crystal display	23
Fig.	9.	The structure of liquid crystal display	25
Fig.	10.	The manufacturing operations of color filter	31

제 3 장

Fig.	11.	The	scł	nematic	dia	gram	of	microwave	synthetic	system	39
Fig.	12.	FT-	IR	spectra	of	e−cop	per	phthalocya	nine		49

- Fig. 13. UV-Visible absorbtion spectra of the *e*-CuPc in NMP...... 51
- Fig. 14. XRD patterns of the ɛ-CuPcs; (a) without seed and (b) with

제 4 장

Fig. 23. TEM micrographs of ε-CuPcs after milling with various solvent; (a) DEG, (b) methanol, (c) IPA and (d) ethanol...... 73

Fig. 24.	XRD patterns of the ϵ -CuPcs after milling with various solvent; (a) DEG, (b) methanol, (c) IPA and (d) ethanol	74
Fig. 25.	TEM micrographs of ϵ -CuPcs after milling with methanol solvent for various milling time	76
Fig. 26.	XRD patterns of the ϵ -CuPcs after milling with methanol solvent for various milling time	77
Fig. 27.	TEM micrographs of <i>e</i> -CuPcs at various milling speed	80
Fig. 28.	XRD patterns of the $\epsilon\text{-CuPcs}$ at various milling speed	81
Fig. 29.	Schematic of ball-mill at various milling speed; (a) too fast, (b) too slow and (c) appropriate	83
Fig. 30.	TEM micrographs of the ε -CuPc recrystallized at various temperature for various solvent: (a) before recrystallization, (b) DMF, 25 °C, (d) n-butanol+toluene+water, 25 °C, (e) n-butanol +toluene+water, 87 °C, (f) NMP+water, 25 °C and (g) NMP +water, 87 °C	85
Fig. 31.	Color test of the ϵ -CuPcs; (a) ϵ -CuPc crude, (b) ϵ -CuPcs after milling, (c) commercial ϵ -CuPc and (d) ϵ -CuPc after recrystallization	88
Fig. 32.	Color (stain) test of the ϵ -CuPcs; (a) ϵ -CuPc crude, (b) ϵ -CuPcs after milling, (c) commercial ϵ -CuPc, (d) ϵ -CuPc after recrystallization.	89
Fig. 33.	Particle size analysis of <i>e</i> -CuPc after milling	91
Fig. 34.	Thermal stability of ϵ -CuPcs (TG-DSC)	92

List of Scheme

제 2 장

Scheme. 1. Mechanism of phthalocyanine formation from phthalonitrile... 15

제 3 장



The Study for Behavior of Phase Transformation and Nanocrystallization on the Fabrication of Color Filter Materials used in Flat Panel Display

Jae Hwan Kim

Department of Polymer Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

Nano-sized ε -phase copper phthalocyanine (ε -CuPc) has been used as high quality liquid crystal display (LCD) color filter material due to its unique reddish blue and bright hue. The production of nano-sized ε -CuPc is dependent on several factors such as shear force, solvent, temperature and the presence of a suitable derivative.

In this study, crude ε -CuPc was synthesized by seed process and chemical structure of ε -CuPc was confirmed by utilizing infrared spectroscope. Then it was grounded up to nano scale using various condition such as solvent and milling speed. Particle size, shape and crystalline structure were compared and evaluated after particle size reductions by using transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffractometer (XRD). Also the behavior of phase transformation of nano-sized ε -CuPc was investigated in various condition such as solvent and temperature. Finally, dipersion and thermal properties of samples were analyzed by particle size analyzer (PSA) and thermogravimetry-differential scanning calorimeter (TG-DSC), respectively.

제 1 장. 서론

디스플레이는 인간과 전자장치와의 정보교환을 행하는 중요한 인터페이 스이며 CRT (Cathode Ray Tube), LCD (Liquid crystal Display), PDP (Plasma Display Panel), FED (Field Emission Display), OLED (Organic Light Emission Display) 등이 있다. 디지털 방송의 실시, PC 시장의 급 성장 등에 따라 기존의 CRT 대신 경박·단소, 저소비전력, 대형 화면의 평판디스플레이에 대한 수요가 증대되고 있다. 중소형 디스플레이시장은 LCD가, 대형 디스플레이시장에서는 PDP가, 소형 디스플레이 시장에서는 유기EL디스플레이 (Organic Electro-luminescence Display)이 시장을 주 도 하고 있다[1,2].

평판 디스플레이 산업에서 대부분을 차지하는 LCD 분야는 2010년경에 는 약 870억 달러 규모까지 지속적인 성장을 계속 유지할 것으로 전망되 는 고 부가가치 산업분야이다. LCD의 핵심 부품인 칼라필터는 칼라 액정 디스플레이의 주요 디바이스이며, 패널 부품소재 중에 가장 중요성이 높 으면서 비용 면으로도 LCD 전체비용의 약 22%정도로 큰 비율을 차지하 고 있다. 특히, 칼라필터의 청색화소를 구현하는 주요한 원료인 epsilon형 copper phthalocyanine은 선명하고 reddish한 색상과 내광성 및 내열성외 의 모든 물성들이 우수하여 현재까지 가장 많이 사용되어 지고 있다. 그 러나 그 제조법이 복잡하며, 높은 전력 소비량과 낮은 생산성 때문에 국 내에서는 생산기술이 전무 하고, 전량수입에 의존하는 실정이다.

프탈로시아닌계 금속은 결정성이 뛰어나며 합성방법이나 재결정화 방 법, 또는 치환된 금속의 종류에 따라 α, β, y, m, ε 형태 등 여러 가지 종 류의 결정 형태를 가지며, 결정형태에 따라 전기·화학적 또는 분광학적 흡수 특성이 달라지기 때문에 결정크기, 입자 분포, 상전이 거동에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 태양전지, 광학디스크, 비선형광학 특성, 디스플레이 재료 등으로 적용되어지고 있다[3,4].

따라서 본 연구에서는 ɛ상 동프탈로시아닌을 평판디스플레이용 소재로 써 적용하기 위해, 물리적, 화학적 성질이 우수한 ɛ상 동프탈로시아닌의 저가격화, 저에너지 소비화, 고품질화를 위해 공업적으로 유리하며 에너지 절약적인 seed법을 이용하여 합성하였다. 물리적, 화학적 방법을 이용하여 나노분산화 시켜, 뛰어난 착색력과 선명한 색상을 가지는 LCD Color filter용 ɛ형 동프탈로시아닌을 제조하였으며, XRD, TEM, PSA, TG-DTA, FT-IR 등의 장비를 이용하여 제조된 동프탈로시아닌의 구조 및 결정특성, 미세구조, 분산성 등을 비교·분석하였다.



2-1. Phthalocyanine

2-1-1 Phthalocyanine의 역사

프탈로시아닌은 바위기름이라는 그리스 단어의 naphtha와 짙은 파랑의 cvanine의 단어로 이루어져있다. 프탈로시아닌은 착색력이 뛰어나 안료. 잉크 등의 착색제로 사용되고 있다. 1907년에 프탈로시아닌은 "The South Metropolitan Gas Company (London)"에서 Braun과 Techemiac에 의해서 우연히 합성되었다. 그들은 phthalamide와 acetic anhydride로부터 만들어지는 1.2-cvanobenzamide의 특성을 연구했고 플라스크에 녹지 않 는 파란 물질인 metal-free phthalocyanine을 발견했다[5]. 1927년에 copper phthalocyanine (CuPc)은 de Diesbach 와 Von der Weir에 의해서 dibromobenzene과 CuCN으로부터 1.2-dicvanobenzene을 만드는 조합과정 만들어졌다[6]. Linstead와 그 동료들은 에서 우연히 1933경에 phthalocyanines의 구조와 특성을 분석하였다[7-10]. Robertson은 X-rav diffractometry를 이용하여 다양한 phthalocyanines의 결정구조를 연구하 였다[11-14]. 1929년, phthalocyanine의 첫 X선 회절 패턴은 Scottish Dyes Ltd에 의하여 이슈가 되었다. 1935년 "The Imperial Chemical Industries"는 CuPc를 생산하기 시작했으며, 그 후로 I. G. Farbenindustrie(1936)과 Du Pont Company(1939)에서 만들기 시작해서 현재까지도 세계의 많은 곳에서 생산되고 있다[15~22].

2-1-2 동프탈로시아닌의 결정상

Phthalocyanine은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 판상형 구조로 다양한 결 정상을 가지는데, 일반적으로 Phthalocyanine이 세 개 이상의 다른 결정 구조를 가진 것으로 보고되고 있다. 이와 같이 동 Phthalocyanien (CuPc) 또한 결정축에 대한 분자 배향의 차이에 따라 α, β, ɣ, δ, ε, π, σ, R, X 등 의 다양한 결정형태가 존재 하고 있다. 이러한 결정형태는 X선회절패턴분 석을 통하여 확인할 수 있다. Table 1은 CuPc의 결정상에 따른 주요 피 크수치 나타내었다.

각 결정상 마다 색상, 입자모양, 열적특성, 전기적 특성등 물리·화학적 으로 다양한 특성을 나타내며, 현제 산업적으로 가장 많이 이용되고 있는 결정상은 α, β, ε 세가지 정도이다[23].

11 19



3

a	x	δ	3	R	х	π	σ	β
(2 0)								
6.8	6.5	7.7	7.6	7.6	7.7	5.1	5.0	7.0
7.2	7.4	10.1	9.2	9.1	9.5	7.0	8.7	9.2
9.9	9.7	10.1	11.4	14.2	14.2	8.8	10.0	10.5
15.5	10.4	11.8	14.2	16.8	17.5	9.1	17.3	12.5
16.2	15.9	17.6	17.1	17.5		10.0	18.4	18.1
24.0	21.3	23.5	17.5	20.4			23.2	18.5
24.9	23.8	25.4	20.6	21.9			25.4	21.3
26.6	24.9		21.3	23.6			26.8	23.5
27.5	26.3	1	21.8	27.0	AL	1.	28.5	26.0
	26.3	25	23.6	28.4		N.		27.8
	27.7	5	25.9	30.2	-	~//	1	30.3
	30.3	5/	28.7			1		
	15	/ /	30.1				D	
	NUC	14	No la	CH	24	II	SITU	

Table 1. Peak angles of XRD patterns with CuPcs

2-1-2-1 a형 동프탈로시아닌

동프탈로시아닌의 다양한 결정상중에 하나인 α형 동프탈로시아닌은 98%의 농황산중에 동프탈로시아닌을 용해시킨 후 물에 취출시키는 이른 바 acid pasting법 또는 acid slurry법에 의해 비교적 간단한 방법으로 얻 을 수 있으며, 미세한 붉은 빛이 도는 청색을 나타낸다. 그러나 열역학적 으로 매우 불안정하여 방향족 유기용매중에서 안정한 상태인 β형으로 결 정전이를 일으키기 쉽다. Fig. 2에 나타낸 것과 같이 정방구조를 나타내고 있으며, [001]방향으로 배향을 나타내며, Fig. 3과 같은 X선 회절 패턴을 나타내며 비교적 저가이며, 일반 공업적인 안료로 사용되어 진다.





Fig. 2. The molecular arrangement of α -crystal CuPc.



Fig. 3. The XRD patterns of a-crystal CuPc.

2-1-2-2 β형 동프탈로시아닌

동프탈로시아닌의 다양한 결정상중에 하나인 β형 동프탈로시아닌은 무 수프탈산, 요소 및 염화동 또는 프탈로니트릴 및 염화동을 원료로 하여 180 ℃ 이상의 고온에서 반응하여 얻어지며 초록빛이 도는 청색으로 색소 분야에서 α상보다 상대적으로 더 선호된다.

열역학적으로 매우 안정하여 유기용매하에서 결정전이가 거의 일어나지 않으며 한가지 방향으로 성장하려는 성질에 의해 막대모양으로 성장한다. β형 동프탈로시아닌은 Fig. 4에 나타낸 것과 같이 사방구조로 [200]방향 으로 배향을 나타내며, Fig. 5과 같은 X선 회절 패턴을 나타낸다.





Fig. 4. The molecular arrangement of β -crystal CuPc.



Fig. 5. The XRD patterns of β -crystal CuPc.

2-1-2-3 ε형 동프탈로시아닌

동프탈로시아닌의 다양한 결정상 중에 하나인 ε형 동프탈로시아닌의 기 존합성 방법으로써는 α형 또는 β형 동프탈로시아닌을 합성한 후 ball mill 을 이용하여 용매처리하는 방식이나 α형 동프탈로시아닌과 특정유도체를 과량의 소금으로 장시간 kneading하는 방식, 특정유도체와 과량의 술포란 용매중에서 고온으로 장시간 합성하여 만드는 방법등이 있다. 즉 전단응 력, 용매, 온도, 첨가물 등의 모든 조건이 적정해야 합성이 가능하며, 붉은 빛이 강한 선명한 청색으로써 열이나 용제에 매우 안정하며 착색력이 매 우 우수하여 전하발생재료, 그라비아 잉크, LCD칼라필터, 비선형 흡수제 및 광학데이타 저장용으로도 사용되어 진다. 그러나 그 반응조건이 워낙 까다로워 batch당 생산성이 나쁘며 막대한 전력과 생산단가가 높은 단점 이 있다. Fig. 6에 ε형 동프탈로시아닌의 X선 회절 패턴을 나타낸다.



Fig. 6. The XRD patterns of ε -crystal CuPc.



Scheme. 1. Mechanism of phthalocyanine formation from phthalonitrile.

2-1-3. 동프탈로시아닌의 안료화

동프탈로시아닌 crude는 Fig. 7과 같이 막대모양의 불규칙한 크기로 구 성되어 있으며, 이러한 중간제품은 잘 분산되지 않아 수지 및 인쇄잉크의 색소로 사용이 곤란하여 미분쇄 과정이 필요하다. 분쇄공정은 에너지 집 약적인 특성이 있고, 미세한 분체로 갈수록 이러한 현상은 두드러지며, 아 주 작은 효율의 증가로도 매우 큰 에너지 개선효과를 얻을 수 있다[24].

Pietsch[25] 등에 의하면 강하게 응집된 안료입자를 미립자화 시키는 방 법으로 롤 밀이나 롤 분쇄를 이용하여 두 고체 표면의 충돌로 운동에너지 에 의한 건식분쇄와 주변의 medium을 통해 물질 속으로 전이하는 기계 적 에너지에 의한 습식분쇄로 나눌 수 있다. 즉 기계적 전단력에 의해 파 괴되어 입자크기의 감소, 안료입자 표면이 바인더나 매질에 부착되어 젖 어드는 것, 완전히 혼합된 안료입자가 전 매질에 고루 퍼지는 것, 분산된 입자들을 함유한 안료로 이뤄진 계가 재 응집하거나 집합을 이루는 것을 막아 주는 것이다. 미립화란 집합체나 덩어리와 같은 안료입자의 응집체 를 1차 입자까지 분쇄하는 과정이지만, 어떤 강력한 분산기를 사용하더라 도 젖음성이 좋지 않다면 분산이 잘 되지 않는다. 분산 안정성이 불량하 다면, 미세화가 이뤄져도 재 응집하여 입자크기가 증가하는 효과가 나타 난다. 따라서 습윤 및 분산 안정성을 충분히 고려해서 난 분산 상태인 집 합체를 최소의 기계적 에너지로 쉽게 분산하여야 한다. 동프탈로시아닌 crude을 안료화하는 방법으로 acid pasting, kneader process, ball mill법 등으로 분류할 수 있다[26]. Acid pasting 제조방법은 다량의 폐황산이 발 생되지만 아주 맑고 깨끗한 a형 동프탈로시아닌 입자를 제조할 수 있으 며, kneader process 제조방법은 장치비가 비싸고 에너지 소모량이 많은 단점이 있으나 안정한 결정입자인 β형 동프탈로시아닌 제조에 적합하여

일반적으로 많이 사용되고 있는 방법이다. Ball mill법은 기계적으로 단시 간에 최적의 입자제어가 가능하고, 폐기물이 거의 발생 되지 않는 장점을 가지고 있으며, 이 방법에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다[27].





Fig. 7. The scanning electron microscopy micrograph of Cu-phthalocyanines crude.

2-2. LCD

액정(liquid crystal)이란 분자가 차지하는 위치와 분자축 방향이 고체 액정에서 볼 수 있는 것과 같은 (3차원 공간에서) 완전한 규칙성을 가지 는 상태와 통상의 등방성 액체에서 볼 수 있는 것과 같은 불규칙한 상태 와의 중간 상태를 가리키는 물질을 말한다. 물질의 이런 상을 액정 또는 중간상(mesomorphic phase 또는 mesophase)이라고 한다. 즉, 중간 상태 의 물질은 외관적으로는 유동성 있는 끈적한 액체이면서 광학적으로는 이 방성을 띤 결정을 보이고 있다. 액체와 결정이 양립하는 성질을 가진 물 질이다. 이러한 성질은 어떤 온도 범위에서 나타나는 것(thermotropic 액 정)과 물 또는 유기 용매에서 농도차에 의해 나타나는 것(upotropic 액정) 이 있다. 이러한 성질을 이용하여 디스플레이에 적용시킨 것이 LCD로써, LCD는 수백만개의 작은 셀들이 매트릭스 형태의 구조로 이루어진 박막 표시장치다. 액정 셀은 끝이 봉해진 2장의 유리판 사이에 액정이 들어 있 는 구조로 유리판 내면에는 각각 나타내고자 하는 상을 표시하기 위한 전 극이 형성돼 있다. 이들 전극들은 외부 단자에 전기적으로 접속돼 있다.

व म थ

2-2-1. LCD의 역사

액정의 LCD 장치 응용은 1960년대에 실온에서 유전 이방성을 갖는 네 마틱 액정을 합성하여 DSM (dvnamic scattering mode)-LCD를 실현하면 서 시작되었다. DSM-LCD는 전자계산기, 시계 등에 사용되었으나, 소비 전력이 비교적 크고 화질이 좋지 않은 단점을 가지고 있었다. LCD는 이 후 정보 표시량의 증대, 표시면적의 증대, 선명성의 향상, 그리고 자연색 을 구현하는데에 중점을 두고 연구되어 왔다. LCD는 흑백 표시의 TN-LCD에서 라인 수가 64 이상으로 늘어나면, 크로스 토크에 의해 화면 이 선명하지 않은 문제가 나타났고, 당시에는 이것이 액정산업의 한계로 인식되었다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 대응책으로 제시된 것이 1972 년 P. Brody가 제안했던 능동행렬 LCD (active 매트릭스 LCD, AMLCD) 이다. AMLCD는 단순 매트릭스 LCD에 비해 응답시간과 계조를 포함하 는 화질 특성이 우수하여, 큰 화면크기와 많은 화소수가 필요한 TV 수신 기, 포터블 컴퓨터에 이용되는 모니터, 프로젝션 TV와 비디오카메라의 모 니터용에 이용되는 작은 LCD 모듈에 적용되면서 발전하여 디스플레이 산업에서의 현재 위치를 점하게 되었다. 그 동안 개발된 여러 가지 능동 행렬 기술 중 오늘날 가장 많이 사용되고 있는 디스플레이는 비정질 실리 콘(a-Si:H) TFT와 저온 다결정 실리콘 TFT를 이용한 LCD이다. TFT에 관해서는 1935년에 영국의 O. Heil이 구조 특허를 취득하고, 1961년에 기 본 개념이 나온 이래, 1971년에 Lechner가 행렬 디스플레이의 각 화소를 독립적으로 스위칭하면 100:1 혹은 그 이상의 고대비비(high contrast ratio)를 얻을 수 있을 것이라는 기본 개념을 발표하였다. 1976년에 AMLCD 평면 TV가 제안되었고 1978년 Lipton 등에 의한 MOSFET 1.75 형, 30625화소 LCD와 Brody와 Luo에 의한 CdSe TFT LCD가 개발되었

다. 1979년에 LeComber 등이 비정질 실리콘 TFT의 LCD에의 응용에 대 해 연구하기 시작한 후, 1982년에 다결정 실리콘 박막 트랜지스터를 이용 한 poket TV가 최초로 상업화 되면서 TFT-LCD는 급속히 발전하여 현 재의 위치에 이르게 되었다. 그 후 많은 학자들에 의해 다결정 실리콘 박 막 트랜지스터를 쉽게 얻을 수 있는 방법이 연구되었고, 1980년대 후반에 다결정 실리콘 박막 트랜지스터의 누설전류를 줄이려는 시도가 진행되었 다. 1990년대 들어와서 TFT-LCD가 노트북, 모니터, TV, 핸드폰 등에 사 용되는 대표적인 평판 디스플레이로 자리잡게 되었는데, 현재는 비정질 실리콘 TFT가 주종을 이루고 있으나, 다결정실리콘 TFT도 차세대 기술 로 자리매김하면서 꾸준히 성장하고 있는 추세이다[1].



2-2-2. LCD의 동작원리 (TN형)

액정의 방향을 유도하기 위해 배향 처리된 면과 액정이 접촉하면 액정 분자들이 배향막골과 평행하게 배열된다. 모든 액정 분자가 양쪽의 기판 면 가까이에서는 평행으로 배열돼 있고, 양쪽 기판은 서로 배열방위가 90 도 비틀어져 있다. 따라서 액정분자는 양기판 사이에서 배열방위가 연속 적으로 90도 비틀어져 있게 되고 빛은 액정을 통해 분자들의 방향을 따라 서 진행한다. 분자들이 90도 비틀어져 있으면 Fig. 8과 같이 빛도 90도 틀 어져 통과한다. 액정분자들이 배향막골과 평행하게 정렬된 상태에 전압과 같은 외부 힘이 인가되면 액정의 방향은 꼬임(90도 비틀어져 있는 상태) 이 풀려서 한 방향으로 정렬하게 된다. 이렇게 액정이 패널면에 수직으로 정렬되면 빛은 직진하게 된다. 결국 입사한 빛을 통과시키느냐 마느냐는 액정의 꼬임과 풀림으로 결정된다. 양쪽 유리판에 편광판을 부착해 액정 을 통과한 빛을 다시 한 방향으로 모아주어 화소에 빛을 입사시켜 최종적 으로 화면에 나타나게 된다.

पा थ ग

A 10


Fig. 8. Operating principle of liquid crystal display.

2-2-3. TFT-LCD

TFT (Thin Film Transistor)란 전계효과 트랜지스터(FET : Field Effect Transistor)인 MOS(Metal Oxide Semiconducter) FET의 일종으로 유리기판위에 비정질실리콘 등의 반도체막을 형성시켜 여기에 FET구조 를 만든 것을 말한다. 박막형성기술은 수백 옹스트롬내지 수천 옹스트롬 의 얇은 막을 절연기판상에 진공증착에 의해 형성하는 기술로서 처음엔 박막 재료로 Cds 등이 사용되었으나, 지금은 비정질 실리콘막이 주류를 이루고 있다.

TFT-LCD는 Fig. 9에서 나와 있는 것과 같이 TFT가 형성되어 있는 층 아래 유리 기관, Color Filter가 형성되어 있는 윗 유리 기관, 그리고 그 사이에 주입된 액정(Liquid Crystal)로 구성되어 있다. TFT는 전기적 신호를 전달, 제어하는 역할을 하며, 액정은 인가된 전압에 따라 분자구조 를 달리하여 빛의 투과를 제어한다. 그렇게 제어된 빛은 Color Filter를 통과하면서 원하는 색과 영상으로 나타나게 된다.

TFT-LCD는 CRT보다 소비 전력이 적고 방사선 방출이나 화면의 떨림 이 없으며, 가볍고 얇기 때문에 휴대하기 편리하다. 또한, 비발광체이기 때문에 눈에 부담이 적은 장점을 가지고 있다. 초기의 LCD TV는 빠른 동작을 표현하는데 한계를 가지고 있었고, 시야각이 좋지 않으며, 백라이 트가 필요하다는 단점을 가지고 있었으나 최근 이러한 문제점들이 상당부 분 해결되면서 시장이 급격하게 확대되고 있다. 오랫동안 LCD는 오직 작 은 크기만 가능하여 PDP와는 경쟁할 수 없다고 믿어져 왔으나 최근 삼 성, LG필립스, 샤프 등의 회사에서 2004년에 40인치, 45인치 등의 LCD를 상용화하고, 삼성에서 82인치 HDTV TFT LCD개발에 성공하면서 많은 회사에서 LCD 생산에 많은 투자를 다시 하기 시작했다.



Fig. 9. The structure of liquid crystal display.

2-2-4. 색 구현 원리

초기에 흑백만을 지원했던 LCD에서 색을 표현하기 위해 많은 방법이 시도되어 왔다. 초기에는 Nematic 액정의 복굴절 효과나 Cholesteric 액정 의 선택반사와 같은 액정 자신이 가진 광학적 성질을 이용하는 방법, 재 료의 광학적 성질을 액정에 주입하여 이용하는 방법 등이 주로 사용되었 으나, 현재는 3원색의 Micro 컬러 필터를 하나하나의 화소 전극상에 형성 하고 적(Red, R), 녹(Green, G), 청(Blue, B)의 빛의 3원색에 해당하는 컬 러 필터를 투과한 색광을 혼합함으로써 자연색(Full Color) 표시를 실현하 는 방식을 주로 쓴다. LCD에서 컬러 필터를 통과하는 빛의 양은 액정을 이용하여 제어하는데, 이 때 몇 단계로 액정을 제어 할 수 있느냐에 따라 표현 가능한 색의 수가 결정되므로, LCD에서 표현 할 수 있는 색의 수는 사용되는 화상 데이터의 bit수에 의해 결정된다고 할 수 있다.

만약 액정이 빛을 완전히 차단하거나 또는 완전히 통과시키는 두가지 기능만 할 수 있다고 가정하면 (R,G,B가 각각 1bit인경우) 표현 가능한 색의 수는 총 2의 3제곱인 8가지 경우의 수가 나온다. 만약 R,G,B 각각이 2bit의 데이타를 가지고 단위 색 을 제어한다면 2의 6제곱인 64가지의 경 우가 나온다. 특정 픽셀의 색상을 정의하기 위하여 적, 녹, 청 각각 1 바 이트씩, 총 3 바이트의 데이터가 사용되게 되면, 트루컬러, 즉 24 비트 컬 러 시스템이 된다. 그러나 대부분의 컬러 디스플레이 시스템은 오직 8 비 트만을 사용하며, 이 경우에는 256가지 컬러를 제공할 수 있게 된다.

2-2-5. LCD 컬러필터

TFT-LCD의 Color 화면은 백라이트에서 나온 백색광이 액정셀을 통과 하면서 투과율이 조절되고 Red, Green, Blue의 컬러 필터를 투과해 나오 는 3원색이 혼합되면서 이루어 진다. 컬러 필터 기판은 Black 매트릭스 (BM), 색상을 구현하는 RGB 패턴, 그리고 액정 셀에 전압을 인가하기 위한 공통 전극(ITO)으로 구성되어 진다. BM은 RGB 패턴 사이에 위치 하여 R.G.B 셀 사이의 빛을 구분하고 차단하며, LCD의 콘트라스트를 향 상시키는 역할을 한다. 또한, TFT의 직접적인 광 조사를 차단하여 TFT 의 누설 전류 증가를 방지하는 역할도 한다. 저반사 특성을 가지는 컬러 필터 기판의 제조공정은 일반적으로 Cr/CrOx를 이용한 BM의 형성과 컬 러필터의 형성, 공통 전극의 형성으로 이루어 진다. BM의 재질로는 Cr 등의 금속 박막이나 Carbon 계통의 유기 재료가 주로 쓰이며. Cr/Cr Ox 의 이층막 구조의 BM은 LCD Screen의 저 반사화를 목적으로 사용되기 도 한다. 유기 재료를 사용하는 경우 BM-on-TFT 어레이 구조가 가능하 여 고개구율 화소 설계가 가능하다. 컬러 필터는 RGB 컬러 필터 형성에 사용되는 재료에 따라 안료(pigment) 방식과 염료(dve) 방식이 있으며, 제 작 방법에 따라 염색법, 분산법, 전착법, 인쇄법 등으로 분류할 수 있다. 현재 TFT-LCD 의 컬러 필터제조에 가장 많이 사용되는 방법은 안료분 산법이다. 아래 설명은 Fig. 10.와 같이 컬러 필터제도 공정인 안료분산법 에 관한 설명이다.

2-2-5-1. BM 증착

유리기판 기판을 세정한 후, BM 재료로 사용되는 Cr/CrOx를 스퍼터링 방법으로 증착한다. 패턴 형성은 TFT-어레이 공정과 유사하게 진행하는 데, PR 대신 감광성 재료인 R, G, B 컬러 필터를 사용하는 것이 다른 점 이다.즉 따로 PR을 사용하여 패턴을 형성하는 것이 아니라, 마스크를 이 용하여 노광 후 현상만을 하고 열경화 공정을 거쳐 PR 특성이 있는 컬러 층을 만들어 내는 것이다. 하부의 TFT 기판에 형성된 픽셀 전극와 함께 액정 셀을 동작시키기 위한 공통 전극의 형성은 RGB 패턴 형성 후에 이 루어진다. 투과성과 도전성이 좋으며 화학적, 열적 안정성이 우수한 투명 전극 재료인 ITO를 스퍼터링에 의하여 증착하며, 공통 전극으로서의ITO 는 별도의 패턴 형성을 하지 않는다. 공통 전극 형성 전에 RGB 패턴의 보호와 평탄화를 위하여 Acryl 계나 폴리이미드 계 Resin 사용하여 평탄 화막(Over coat)을 형성하는 경우도 있다.

2-2-5-2. RGB 패턴 형성

BM 패턴을 형성한 후 색상을 구현하는 RGB 패턴은 안료(pigment)가 함유된 PR을 사용하여 photo-lithography기술을 이용하여 형성하며, 다른 점은 Photo Resist로 Color Resist를 사용하는 점이다. 컬러필터의 형성은 통상적으로 R, G, B순서이다. 이때 컬러필터의 패턴 정밀도가 상대적으로 높지 않기 때문에 동일 마스크를 사용하여 화소pitch만큼 이동시키면서 RGB 패턴을 노광하여 형성하는 것이 일반적이다. 안료입자는 일반적으로 빛을 산란시켜 불투명하지만 입자 크기가 빛의 파장보다 작으면 빛을 투 과시켜 투명하게 되므로 입자 크기가 작을수록 투명도가 높고 우수한 분 산 특성을 나타낸다. Spin 방식 도포는 인쇄법에 비하여 color PR의 소모 량은 많지만 두께 균일성이 우수하기 때문에 가장 많이 사용된다. 노광에 의한 광중합 반응은 일정 수준에 도달하면 정지하므로 열에 의한 중합 반 응 지속을 위하여 Post Exposure Bake를 별도로 실시하며, 현상은 Dipping, Puddle, Shower, Spray 법등이 사용된다. 일반적으로 컬러 PR은 negative PR을 이용하므로 노광되지 않는 부분이 제거된다.

2-2-5-3. 공통전극 ITO의 형성

액정 셀의 동작을 위한 픽셀 전극 형성은 투명 전극 재료인 ITO (Indium Tin Oxide)를 이용한다. 하부의 TFT 기판에 형성된 화소 전극 ITO와 함께 액정 셀을 동작시키기 위한 공통 전극의 형성은 RGB 패턴 형성 후에 ITO를 스퍼터링 방법으로 증착한다. 이때 사용되는 ITO는 대 면적 LCD화면 전체의 공통전극으로 사용되기 때문에 전압이 전 화면에 동일하게 인가될 수 있도록 판저항이 충분히 작고, 투과율, 화학적, 열적 안정성이 극대화가 되도록 해야 한다. 통상적으로 약 150 nm 두께의 ITO 를 사용하며 공통 전극으로서의 ITO는 별도의 STN-LCD와 달리 패턴 형성을 하지 않는다. 공통 전극 형성전에 RGB 패턴의 보호와 평탄화를 위하여 Acrvl 계나 폴리이미드 계 Resin 사용하여 평탄화막(Over coat)을 형성하는 경우도 있다. 현상(develop)은 dipping, puddle, shower spray법 등이 사용되며 현상 후에는 post bake를 형성과 같이 컬러 PR을 바꾸어 동일한 mask를 shift시켜 노광하고 상기와 같은 공정을 진행하여 green과 blue 패턴을 완성한다. 이때 형성된 픽셀 전극(ITO)와 컬러 필터 기판에 설치된 공통 전극(ITO)사이에 신호 전압을 인가하여 두 전극 사이의 액 정 분자 배열 방향을 제어함으로써 액정 셀의 동작이 이루어진다.

2-2-5-4. 컬러기판 검사

컬러 필터는 화상의 질, 후공정과의 적합성 그리고 신뢰성이 중요하다. 화상은 투과율, 콘트라스트가 높아야 하며, 균일성과 평탄화를 유지하며 화면 전체에 어떠한 결점도 없어야 하며 패널 전체 규격에 정확히 맞아야 한다. 후 공정시 열적, 화학적 저항성이 좋아야 하고, 빛과 열에 대한 환 경에서도 안정적으로 작동해야 한다. 이와 같이 만들어진 컬러 필터기판 은 검사 과정을 거쳐 TFT-array 기판과 같이 액정 셀공정으로 투입된다. 컬러 필터는 TFT-Array와 동일한 양산line에서 제작되기도 하지만 전문 제조업체에서 제작되어 TFT-LCD의 하나의 부품 형태로 투입되는 것이 일반적이다.





2-2-6. LCD 컬러필터용 안료

현재 칼라필터의 색재로서 사용되는 안료는 형성되는 화소의 내광성, 내열성 및 내 용제성이 뛰어난 점에서 제조방법의 주류가 되고 있다. 또 한 색재로서는 적색, 녹색, 청색, 황색 및 보라색 안료가 수십 종에 걸쳐 개시되어 있으며, 각 화소를 형성하기 위한 안료의 예를 들면, 적색 화소 에는 적색안료 외에 황색안료나 등색안료를, 녹색 화소에는 녹색안료 외 에 황색안료를, 청색 화소에는 청색안료 외에 보라색안료를 일정 비율로 혼합함으로써 원하는 투과 특성을 부여하고 있다. 한편, 현재 액정표시장 치에 대한 고정밀화, 고휘도화 및 고색재현성의 요구가 높고, 칼라필터의 고명도화, 고채도화가 더욱 더 요망되고 있다. 청색화소를 형성하기 위한 칼라레지스트 잉크에는 epsilon형 copper phthalocyanine계 청색안료인 PB15:6과 함께 violet 안료인 PV23을 혼용하는 것이 유일하다. 청색안료 의 청색 순도를 높일 목적으로 사용되는 PV23 안료는 동프탈로시아닌 청색안료보다 청색 투과역이 단파장측에 있으므로 서로 투과역이 다른 2 개의 안료를 혼합하는 방법은 고명도화와 고채도화는 이율배반의 관계에 있고, 투과율이 낮은 PV23을 이용하여 고수준의 명채도성을 동시에 만족 시키지 못하는 문제점이 있다. 또한, PV23 안료는 분산이 어렵기 때문에 청색화소의 콘트라스 값이 크게 저하하여 액정표시장치의 색 표시성능을 열화시키는 문제가 일어난다. 이러한 기술의 결점들을 보완하기 위하여 나노 입자 수준의 크기와 높은 수준의 명채도성을 부여하는 청색화소형성 을 위한 신규 안료, 특히 밝은 색상을 가지며, 또한 내광성, 내용제성 및 내열성 등의 특성물성이 우수한 미세화 안료의 제조방법을 필요로 하고 있다.

2-3. 나노 기술

나노(nano)란 그리스어로 난쟁이를 뜻하는 '나노스(Nanos)'에서 유래했 다. 1나노초(ns)는 10억 분의 1초를 뜻한다. 1나노미터(nm)는 10억 분의 1m로서 사람 머리카락 굵기의 10만 분의 1, 대략 원자 3~4개의 크기에 해당한다. 나노기술은 이처럼 10억분의 1 수준의 극도의 정밀도를 요구하 는 과학기술을 뜻한다. 지구상에 존재하는 물질들은 나노크기로 분해됐을 때 그 구조와 물성이 달라진다. 또, 나노크기의 요소를 어떻게 조합하느냐 에 따라서도 물체의 성질이 변하게 된다. 과학계에서 나노입자에 접근하 는 방법은 Top-Down방식과 Botton-Up방식의 두 가지로 나뉜다. Top-Down 방식은 물체를 미세가공에 의해 나노크기까지 극미세화하는 기술을 말한다. 반대로 Bottom-up방식은 원자, 분자, 세포 레벨을 요소로 조합해 물체를 만드는 기술이다. 전자는 과정이 용이하다는 장점이 있으 나, 입자가 거칠어 세밀한 상품이나 기술적 접근에는 적합하지 않다는 단 점이 있다. 후자는 과정이 어렵고 까다로우나 세밀한 부분에까지 두루 적 용될 수 있다는 장점이 있다.

최근 나노기술(NT: nano-technology) 분야는 반도체 및 재료 과학 분 야, 그리고 생명과학 분야에 이르기까지 많은 분야에 영향을 미치고 있는 중요한 산업 기술로 급성장하고 있다. 이러한 나노기술의 발전을 위해서 현재 많은 화학분야에서 새로운 나노 물질 제조법과 그 특성을 응용하는 연구가 많이 활성화되고 있다. 나노입자 제조 기술은 물체를 원자 또는 분자 단위로 제조할 수 있는 기술을 말하며, 입자의 성능은 입자의 크기 와 크기 분포에 커다란 영향을 받는다. 나노 재료는 통상 100 nm이하의 입자로 이우어지며, 일반적인 bulk 재료에 비해 기계, 전기, 전자 및 화학 적인 특성이 탁월하여 기능성 소재로 각광을 받고 있으며, 이에 대한 연 구가 광범위하게 진행되고 있다[28,29].

안료분야에서는 나노크기의 입자는 마이크론 크기의 입자와 다른 색상 과 특성을 나타내며 LCD 컬러필터의 경우 마이크론 크기의 안료입자는 일반적으로 빛을 산란시켜 불투명하지만 입자 크기가 빛의 파장보다 작은 나노입자의 경우 빛을 투과시켜 투명하게 되므로 입자 크기가 작을수록 투명도가 높고 우수한 분산 특성을 나타낸다.



2-4. 시장현황

최근 정보화 사회로의 전환에 따른 고 기능형 평판디스플레이(Flat Panel Display, FPD)의 수요가 급증하고 있으며, 향후 더 빠르게 성장 할 것으로 예견되고 있다. 최근 차세대 핵심 부품소재로 주목 받고 있는 디 스플레이용 부품소재는 국가산업 경쟁력을 강화시킬 수 있는 고부가가치 산업분야이다. 세계시장의 약 40%를 차지하며, 디스플레이 산업 세계1위 를 자랑하는 우리나라의 위상에 부합하기 위해서는 부품소재산업의 경쟁 력을 강화 시키는 것이다. 특히, 평판 디스플레이 산업에서 대부분을 차지 하는 LCD 분야는 2010년경에는 약 870억 달러 규모까지 지속적인 성장 을 계속 유지할 것으로 전망되는 고 부가가치 산업분야이다. LCD의 핵심 부품인 칼라필터는 칼라 액정디스플레이의 주요 디바이스이며, 패널 부품 소재 중에 가장 중요성이 높으면서 비용 면으로도 LCD 전체비용의 약 22%정도로 큰 비율을 차지하고 있어. 패널수요의 배경으로 칼라필터 시 장도 견조한 추이를 보이리라 전망된다. 현재 LCD TV 등의 세트 제품 가격은 맹렬한 기세로 저가화가 진행되므로 이에 부품재료 가격 인하가 요구되고 있는 실정이다. 이로 인하여 칼라 필터의 가격도 큰 폭으로 인 하할 필요가 있기 때문에 생산 공정 개선을 포함한 근본적인 재검토가 수 립되어야 할 시점이다. 특히, 칼라필터의 주요한 원료인 epsilon형 copper phthalocyanine은 선명하고 reddish한 색상과 내광성 및 내열성외의 모든 물성들이 우수하여 현재까지 가장 많이 사용되어 지고 있으며, 일본의 특 정 제조업체로부터 거의 대부분 수입에 의존하고 있다. 최근에는 일본내 에서 디스플레이 부품에 대한 기술유출 방지책이 강화됨으로 인해. 주요 부품에 대한 수출도 제한하고 있어, 국내업체에서는 epsilon형 copper phthalocvanine 의 높은 가격과 제한된 공급 물량에 대하여 이중고를 겪

고 있어 경쟁력이 크게 저하되어 있는 실정이다. 이에 새로운 방법의 제 조기술 개발을 통하여 제품가격이 저렴하고, 고품질의 제품 생산이 시급 히 요구되며, 현 시점에서 긴급하게 국산화를 요하고 있다.

기존 epsilon형 copper phthalocyanine의 제조방법은, 10-20 μm의 결정 크기를 가진 copper phthalocyanine crude(β형)을 제조한 후, Acid Pasting 법에 의하여 0.5 마이크론 결정크기를 가지는 알파 형 copper phthalocyanine를 합성한 후, 주로 kneader를 이용한 salt milling법에 의 해 제조되고 있다. 각각의 공정에서 기기 장치의 부식문제로 유지비용 증 대, 용제 및 염회수 장치 필요, 장시간 대량의 동력이 소모, 현장 소음 및 냄새 발생 등으로 작업 환경이 상당히 열악하고 높은 COD 폐수처리는 큰 문제로 대두되고 있으며, 또한 1 batch당 생산성이 낮은 편이다.



제 3 장. ɛ상 동프탈로시아닌 Crude 합성 및 특성

3-1. 서론

LCD에서 color filter는 색의 구현 시 가장 중요한 부분이다. PDP와 OLED등의 평면 디스플레이는 RGB 픽셀의 자체발광에 의해 색을 구현하 는 반면 LCD는 black light 의 광원을 이용해서 color filter를 거쳐 나온 색으로 RGB의 색을 조합하여 영상을 구현하다. pigment 15:6 이라고 사 용되고 있는 ɛ형의 copper phthalocyanine는 LCD color filter 에서 청색 화소를 구현하는 중요한 소재이다.

본 연구에서는 다양한 조건하에서 ɛ상 동프탈로시아닌 Crude 합성에 관한 실험을 실시하여 ɛ형의 copper phthalocyanie의 합성조건을 규명하 고, 결정형태, 결정화도, 수율 및 미세구조를 비교·분석하였다.

3-2. 재래식 및 마이크로파 합성 장치

본 연구에서는 재래식 합성은 PID controller가 부착된 가열 맨틀에 응 축기와 교반기가 부착된 삼구 플라스크를 이용하여 수행하였다. 한편 마 이크로파 합성은 Fig. 11에 주어진 마이크로파 합성장치의 모형도와 같이 가정용 전자레인지를 개조한 가변식 마이크로파 캐비티 내에 응축기와 교 반기가 부착된 분리형 삼구 플라스크가 설치된 마이크로파 합성장치를 이 용하여 수행하였다. 마이크로파 캐비티 내부에 균일한 마이크로파 조사가 되도록 mode stirrer를 설치하였고, 테프론 코팅된 K형 열전대와 PID방식 의 온도제어기를 연결하여 반응물의 온도를 측정 및 제어가 가능하도록 하였다[30].

IT IT



Fig. 11. The schematic diagram of microwave synthetic system.

3-3. 동프탈로시아닌 crude 합성

3-3-1. 시약

본 실험에서 사용된 물질들은 정제 없이 그대로 사용되었으며, phthalonitrile (Acros Organics Chemical Co., 순도 98 %), Copper chloide (Aldrich chenmical Co., 순도: 97 %)및 Copper phthalocyaninecopper phthalocyanine-(toyo ink Co., 순도: 99.9%)를 사용하였고 용매로는 Diethylene glycol (Junsei Chemical Co., 순도: 99%) Sulfolane (Junsei Chemical Co., 순도: 98%), Ethylene glycol (Junsei Chemical Co., 순도: 98%), Dichlorobanzene (Junsei Chemical Co., 순도: 98%), Triethyleneglycol (Junsei Chemical Co., 순도: 98%)를 사용하였다.

11 10



- 40 -

3-3-2. Seed법을 이용한 ε상 동프탈로시아닌 Crude의 합성

ε상 동프탈로시아닌의 합성 조건을 규명하기 위하여 Scheme. 2. 와 같이 250 ml 삼구 둥근 플라스크에 phthalonitrile (12.8 g : 0.1 mol), copper dichloride (3.28 g : 0.025 mol)를 넣고 용매로써 diethylene glycol 100 ml 첨가하였다. Seed (ε-copper phthalocyanine) 0.1 g를 넣은 상태와 넣지 않은 상태의 두가지 경우로 PID controler를 이용하여 1 ℃/min 의 승온 속도로 100 ℃까지 가열 후 반응 시간을 2 h 동안 유지 시켰다. 반 응이 완료되면 상온으로 냉각 시킨 후 감압 여과하여 용매를 제거하고 메 탄올로 세척하였다. 얻어진 청색의 결정은 70 ℃ 에서 12 h 동안 열풍 건

조시켰다.





3-3-3. 용매에 따른 합성조건

ɛ상 동프탈로시아닌 crude의 합성시 용매의 영향을 확인하기 위하여 3-3-2절과 동일한 방법으로 하되 용매로써 각각 diethylene glycol, triethyleneglycol, sulforane, dichlorobenzene을 50~100 ml 첨가 후 PID controler를 이용하여 1 ℃/min의 승온 속도로 130 ℃까지 가열 후 반응 시간을 2 h 동안 유지 시켰다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각 시킨 후 감압 여과하여 용매를 제거하고 메탄올로 세척하였다. 얻어진 푸른색의 결정은 70 ℃ 에서 12 h 동안 열풍 건조시켰다.

MIL

3-3-4. 온도에 따른 합성조건

ε상 동프탈로시아닌 crude의 합성시 온도의 영향을 확인하기 위하여 3-3-2절과 동일한 방법으로 하되 승온속도를 1 ℃/min ~ 5 ℃/min로 100 ~ 160℃까지 가열 후 반응 시간을 2 h 동안 유지 시켰다. 반응이 완 료되면 상온으로 냉각 시킨 후 감압 여과하여 용매를 제거하고 메탄올로 세척하였다. 얻어진 푸른색의 결정은 70 ℃ 에서 12 h 동안 열풍 건조시 켰다.

3-3-5. 가열방식에 따른 합성조건

 ɛ상 동프탈로시아닌 Crude의 합성시 마이크로파의 영향을 확인하기 위 하여 3-3-2절과 동일한 방법으로 하되 재래식과 마이크로파로 PID controler를 이용하여 1 ℃/min의 승온 속도로 100 ℃~145 ℃까지 가열 후 반응 시간을 15 min ~ 120 min 동안 유지 시켰다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각 시킨 후 감압 여과하여 용매를 제거하고 메탄올로 세척하 였다. 얻어진 청색의 결정은 70 ℃ 에서 12 h 동안 열풍건조 시켰다.

3-3-6. 분자설계를 통한 물성 향상

ɛ상 동프탈로시아닌 crude의 합성시 나노분산이 용이한 구조로 합성하 기 위하여 3-3-2절과 동일한 방법으로 하되 4-nitrophthalonitrile 을 Young의 방법[31]으로 합성하여 0.005 mol을 첨가 하여 반응 후, 반응이 완료되면 상온으로 냉각 시킨 후 감압 여과하여 용매를 제거하고 메탄올 로 세척하였다. 얻어진 청색의 결정은 70 ℃ 에서 12 h 동안 열풍 건조시 켰다.



3-4. 특성분석

3-4-1. X-ray Diffraction

각 조건에서 합성된 동프탈로시아닌의 결정상을 조사하기 위해 분말을 X-ray 회절장치를 사용하여 분석하였다. 측정 장치는 X'pert MPD system (Philips Co. Ltd, England)를 사용하였으며 측정조건은 CuKa, 40 kV-30 mA, scanning speed 3 ℃, 0.5 slit계, 측정범위는 20 = 5 ~ 45° 로 하였다.

3-4-2. 결정크기 측정

합성된 동프탈로시아닌의 결정크기를 구하기 위하여 3-4-1의 조건을 통하여 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기 D 를 Scherrer 식을 사용하여 아래와 같이 구하였다[32].

$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$

여기서, D는 결정입자의 크기이고, K는 상수(=0.9), λ는 X-선의 파장 (CuKa=0.15406 nm), β는 실제 반폭치, θ는 피크 중심의 회절 각도이다. 그리고 불균일한 변형력에 의한 영향은 무시하였으며, XRD 장비의 기계 적 선폭은 제외되었다.

3-4-3. 결정순도 측정

합성된 동프탈로시아닌의 결정순도 E를 구하기 위하여 3-4-1의 조건을 통하여 X-선 회절 피크에 브래그 각도 2θ = 6.8° ± 0.2° (α상 특성 회절 피크) 에서의 회절강도값을 A, 브래그 각도 2θ = 9.1° ± 0.2° (ε상 특성 회절피크)의 범위에서의 극대 회절강도값을 B, 브래그 각도 2θ = 8.6° ± 0.2° 의 범위에서의 극소 회절강도값을 C로 했을 때, 관계식

$$E = (A - C)/(A - C + B)$$

을 통하여 구하였다.

3-4-4. 퓨리에 변환 적외선 분광기

합성된 시료들의 구조분석을 하기 위하여 KBr에 시료를 넣어 고압에서 pellet를 제조 후, IFS880 (Bru Co., Ltd, U.S.A)를 사용하여 시료들의 IR spcectra를 측정하였다.

3-4-5. UV-Vis Spectroscopy

합성된 시료의 UV-Vis absorption 스펙트럼은 UV 분광 광도계 (M-3150, shimadzu Co., Ltd)를 이용하여 측정하였다. 시료의 농도는 10⁻⁴M로 하였고 분산용매로는 N-Methyl pyrolidone을 사용하였다.

3-4-6. Scanning Electron Microscopy

합성된 시료의 미세구조를 분석하기 위하여 알루미늄위에 메탄올 용매 로 분산시킨 시료를 피펫법을 사용하여 전처리를 한 다음, S-2400 (Hitachi Co., Ltd.) 주사전자현미경으로 측정하여 입자형상을 비교하였다.

3-4-7. Transmission Electron Microscope

합성된 시료의 미세구조 분석은 이소프로필 알콜에 분산된 시료를 carbon 박막코팅된 3.05 mm gird에 딥핑법으로 채취한 다음, TEM-2010 (JEOL Co., Ltd.) 투과전자현미경으로 입자형상 및 입자크기를 각각 측정 하였다.

3-4-8. 색상 Test

합성된 시료의 안료로써의 색상은 Hoover's muller기를 이용하여 아마 인유 3 g에 안료 0.5 g을 분산시켜 전색하였고, 착색력 Test를 위해 TiO₂ 파우더와 1 g과 안료 0.1 g을 아마인유에 분산시켜 전색하여 그 색상을 확인하였다.

3-4-9. 열분석

합성된 시료의 열적안전성은 TG-DSC (Perkin-Elmer, Pyris 1)를 이용 하여 분당 100 ml의 질소가스를 주입하며 10 ℃/min의 승온속도로 50~ 800 ℃온도범위에서 측정하였다.

3-5. 결과 및 고찰

3-5-1. 구조분석

제조된 시료들은 구조분석을 하기 위해서 KBr pellet을 제조한 후 IR-spectra를 측정하였다. Fig. 12.에 나타내었다. 재래식 합성 및 마이크 로 합성법으로 합성된 ɛ상 동프탈로시아닌은 모두 finger region에서 관측 되는 IR spectra를 나타내고 있어 모두 macrocycle ring 구조를 가지고 있음을 확인 하였다[33].





Fig. 12. FT-IR spectra of ε -copper phthalocyanine.

3-5-2. 광학적 특성

합성된 동프탈로시아닌의 광학적 특성을 조사하기 위하여 합성한 ε상 동프탈로시아닌을 용매 N-Methylpyrolidone에 10⁻⁴M의 농도로 용해시킨 후 측정된 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 Fig. 13 에 나타내었다. 합성된 시료 들의 최대흡수 파장(λ_{max})은 ε상 동프탈로시아닌의 최대 흡수값인 670 nm 로 나타났다.





Fig. 13. UV-Visible absorbtion spectra of the ϵ -CuPc in NMP.

3-5-3. Seed법을 이용한 ε상 동프탈로시아닌 crude의 합성

합성 조건규명을 위해 Seed를 넣은 실험과 넣지 않은 실험 두가지를 실시 하였다. 합성된 각각의 동프탈로시아닌의 X선 회절 패턴을 Fig. 14 에 나타내었다. Seed를 넣지 않았을 경우, 특정 결정값이 없는 무정형에 가까운 동프탈로시아닌이 합성되었으며 Seed를 첨가 할 경우에는 20 값 이 ε결정상의 고유의 피크인 7.6° 및 9.2°를 가지는 ε상 동프탈로시아닌이 합성되었으며 α, β 및 다른 결정상은 존재하지 않았다. 즉 Seed로 들어간 ε상 동프탈로시아닌이 ε상으로의 결정 성장을 가능하게 하는 것으로 사료 된다.





Fig. 14. XRD patterns of the ε-CuPcs;(a) without seed and (b) with seed.

3-5-4. 용매에 따른 합성조건

ε상 동프탈로시아닌 crude의 합성시 용매의 영향을 확인하기 위하여 diethylene glycol, triethyleneglycol, sulforane, dichlorobenzene을 50~150 ml 첨가 후 반응을 실시 하여 각 ε상 동프탈로시아닌의 X선 회절 패턴 을 Table. 2와 Fig. 15에 나타내었다. TEG을 사용할 경우 ε과 γ결정상의 비율이 약 4:1정도로 나타났으며, EG을 용매로 사용시 ε과 σ상 결정상의 비율이 약 2:1로 나타났다.

한편 DEG를 용매로 사용할 경우 결정순도가 99%이상인 순수한 &상 동프탈로시아닌이 합성되었다. 이는 &상 동프탈로시아닌 합성시 DEG를 사용할 경우 DEG가 점결제(粘結劑) 역할을 하여 Seed로 부터 &상 동프 탈로시아닌이 용이하게 생성되는 역할을 하는 것으로 생각된다. 또한 첨 가되는 DEG의 양이 작을수록 반응수율은 높게 나타났다. sulforan과 dichlorobenzene의 경우 합성이 되지 않고 시작물질 상태로 그대로 존재 하였다.

즉 실험을 통하여 e상 동프탈로시아닌 합성시 가장 이상적인 용매는 DEG이며 그 양이 작을수록 반응수율은 높게 나오며 결정성 또한 좋아짐 을 알 수 있었다.

Sample	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Solvent	TEG	EG	Sulforan	Dichloro benzene	DEG	DEG	DEG
Solvent volume (ml)	50	50	50	50	50	100	150
Yield (%)	69	68	-	-	71	65	56
Crystal phase	<u></u> γ+3	ε+σ	_	_	3	3	3

Table 2. The phase and yield of CuPcs at the various solvent conditions





Fig. 15. XRD patterns of the ϵ -CuPcs prepared by using various solvent; (a) TEG, (b) EG, (e) DEG 50 ml, (f) DEG 100 ml and (g) DEG 150 ml.

3-5-5. 온도에 따른 합성조건

ε상 동프탈로시아닌 crude의 합성 시 승온속도와 반응온도의 영향을 확 인하기 위하여 승온속도를 1 ~ 5 ℃/min로 반응온도를 100 ~ 160 ℃까 지 반응을 실시하여 얻은 각 동프탈로시아닌의 X선 회절 패턴을 Table. 3과 Fig. 16, Fig. 17에 각각 나타내었다. 합성된 시료들의 결정상을 분석 해보면 승온 속도가 5 ℃ / min일 경우 α상이 더 우세하게 합성되나 승 온속도가 느려질수록 ε상이 더 우세함을 알 수 있다. 이는 ε상으로의 결 정 성장을 위해서는 적당한 에너지와 시간을 필요하기 때문인 것으로 생 각된다. 또한 온도가 높을수록 합성 수율은 높아지는 경향을 나타내었지 만 160 ℃ 이상에 온도에서는 β상이 나타났다. 이는 ε상으로 상변화가 발 생한 후 보다 많은 에너지가 가해짐으로써 결정 형태가 ε상보다 열역학적 으로 안정한 β상으로 전이가 일어나는 것으로 예상할 수 있다. 즉 ε상 동 프탈로시아닌 crude 합성 시 승온속도가 느릴수록 ε상으로의 성장이 촉진 되며, 반응온도는 약 145 ℃가 적정 반응 온도임을 알 수 있다.

Wa CH OL II

Sample	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)			
heating rate (°C/min)	5	3	1	1	1	1	1			
Reacting temperature (°C)	100	100	100	115	130	145	160			
Yield (%)	30	37	40	45	65	70	72			
Crystal phase	a + e	α + ε	101	AL	3	3	β+3			
TERSITIAN STATES										

Table 3. The phase and yield of the CuPcs at the various temperature conditions


Fig. 16. XRD patterns of the ϵ -CuPcs synthesized at 100 °C for 2 h at various heating rate; (a) 5 °C/min (b) 3 °C/min and (c) 1 °C /min.



Fig. 17. XRD patterns of the ϵ -CuPcs synthesized for 2 h at various reaction temperature; (a) 115 °C, (e) 130 °C, (f) 145 °C and (g) 160 °C.

3-5-6. 가열방식에 따른 합성조건

ε상 동프탈로시아닌 crude 합성에 마이크로파 합성법의 적용 가능성 및 마이크로파 비열적 효과가 수반하는지를 조사하기 위하여 동일한 합성조 건으로 재래식 및 마이크로파 합성법으로 ε상 동프탈로시아닌 crude을 합 성하였다. 합성 수율과 결정상을 정리하여 Fig 18에 나타내었고 X선 회절 패턴을 Fig. 19에 나타내었다. 즉 마이크로파합성에서는 마이크로파의 최 대 출력을 400 W로 고정하여 이 값 이하에서 출력이 가변토록 조절하여 유지되도록 하였고, 반응시간은 15분, 30분, 60분, 75분 및 120분으로 선택 하였다.

반응시간이 120분 이내에서는 재래식에 비하여 마이크로파 합성법에서 합성반응이 매우 빨리 진행되어 합성 수율이 매우 높음을 알 수 있다. 한 편 반응시간을 120분 이상에서는 합성 수율이 거의 유사하게 된다는 것 을 알 수 있다. 이는 합성반응에 사용된 용매 DEG의 유전상수 (ɛ)값이 31.82로써 용매의 극성화도가 비교적 높아 마이크로파를 흡수가 용이하여 반응이 급격히 빠르게 일어나기 때문인 것으로 추측된다.

일반적으로 유기화학반응의 반응속도는 아래에 주어진 식(1)과 식(2)에 의해 설명할 수 있다.

$$k = A \exp \left(-\Delta G / RT\right) \tag{1}$$
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{2}$$

여기서, k는 반응속도, A는 상수, △G는 활성화 에너지, R은 기체상수, T는 절대온도, △H는 엔탈피, △S는 엔트로피를 나타낸다. 반응 속도의 증가는 A의 증가 또는 △G의 감소를 의미한다. 즉, 마이크로파로 합성시 시료의 극성화도가 높을수록 분자 수준에서 쌍극자들을 연속적으로 분극 화시키는 효과가 증가하므로 앞서 기술한 식(2)의 *T*△*S*항이 증가되어 △ *G*가 감소되므로 반응속도가 빨라지는 것으로 사료된다. 따라서 재래식에 비하여 마이크로파 합성법에서는 비열적 효과로 유기화학반응의 반응속도 를 기하급수적으로 증가시키므로 재래식 합성법에 비하여 짧은 시간에 고

수율로 ɛ상 동프탈로시아닌 crude가 합성되었다고 말할 수 있다[34].





Fig. 18. Yield trend of the ε -CuPcs synthesized in the microwave and conventional method; (a) at various temperature and (b) for various time.



Fig. 19. XRD patterns of the ϵ -CuPcs synthesized at 130 °C for 2 h in (a) conventional method and (b) microwave method.

3-5-7. 분자설계를 통한 물성 향상

ε상 동프탈로시아닌 crude의 합성 시 나노분산이 용이한 구조로 합성하 기 위하여 4-nitrophthalonitrile 을 0.005 mol을 첨가 하여 반응시켜 결정 상과 미세구조를 Fig. 20 및 Fig 21에 나타내었다. 합성된 시료의 결정상 을 분석해보면, 결정순도 99%이상의 ε상 동프탈로시아닌이였으며, Fig. 21과 같이 4-nitrophthalonitrile을 첨가하지 않고 phthalonitrile만 넣고 합 성한 ε상 동프탈로시아닌이 막대모양의 미세구조를 나타낸 반면 4-nitrophthalonitrile을 소량 첨가시 상대적으로 구불구불한 모양의 미세 구조를 띄고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 ε상 동프탈로시아닌 합 성시 유도체 첨가에 의해 결정성장에는 영향을 끼치지 않고, Fig. 22에 나 타낸 것과 같이 분자끼리의 적층을 방해하며 입자자체의 hardness를 감소 시켜 분산 및 나노화가 더 용이한 구조로 합성이 됨을 알 수 있다.



Fig. 20. XRD patterns of the ϵ -CuPcs synthesized at 130 °C for 2 h with 4-nitrophthalonitrile.



Fig. 21. TEM micrographs of ε -CuPcs synthesized at 130 °C for 2 h with (a) 4-nitrophthalonitrile and (b) normal ε -CuPcs.



Fig. 22. Schematic of ε -CuPcs stacking (a) normal ε -CuPc and (b) ε -CuPc synthesized with 4-nitrophthalonitrile.

3-6. 결론

반응 온도, 승온속도, 용매와 seed의 첨가 유무 등의 실험 결과를 토대 로 상기의 결과를 종합해보면 다음과 같다.

ε상 동프탈로시아닌 crude의 합성 시 seed의 존재하에서 ε상이 성장 할 수 있는 적당한 에너지와 온도가 필요하며 지나치게 고온일 경우에도 ε상 이 합성되지 않음을 알 수 있었다. 또한 반응용매는 DEG이 가장 적당하 며 마이크로파로 합성시 비열적 효과로 인하여 짧은 시간에 더 높은 수율 로 합성되었으며, 유도체를 첨가시 입자의 hardness가 감소함을 알 수 있 었다.

그러나 합성된 ɛ상 동프탈로시아닌 Crude의 입자크기는 약 3 ~ 5 µm 정도를 나타내어 최종목표인 LCD 컬러필터로의 적용을 위해서는 안료화 공정이 반드시 필요함을 알 수 있었다.

제 4장 LCD color filter 용 동프탈로시아닌의 상전이 및 나노결정화

4-1. 서론

본 연구에서는 투명도가 높고 선명한 색상의 동프탈로시아닌의 제조를 목적으로 앞서 3장에서 합성된 동프탈로시아닌 crude를 분쇄방법, 용매, 첨가물 등의 조건을 달리하여 나노 분산화 시켰다. 분산된 입자의 모양, 크기, 결정성 등을 확인하였으며 그 과정에서 발생하는 상전이 거동에 관 해서 연구하였다.

4-2. 실험 방법

4-2-1. Ball mill을 이용한 ɛ상 동프탈로시아닌의 나노화.

3

Ball mill을 이용한 동프탈로시아닌의 나노화는 직경 7cm 의 PP재질의 병에 지르코니아 재질의 비트(직경 0.3 mm) 350 g, 동프탈로시아닌 5 g, 용매(IPA, DEG, 증류수, 메탄올, 에탄올)를 100 ml를 체우고 충분히 잘 섞어 준 후, ball mill기(Globallab., Korea)를 이용하여 200 ~ 600 RPM으 로 72시간 동안 분쇄하였다. 분쇄 후 망체를 이용하여 비드를 제거 한 후, 1% HCl 2 L에 분산시켜 30 min 동안 교반하고, 2 h 동안 방치하여 침전 시키고 상등액을 제거하여 여과기에 넣고 여과한 다음 80 ℃의 물로 여액 의 pH가 6 이상이 될 때까지 세척하였다. 얻어진 붉은빛이 강한 청색의 결정은 70 ℃ 에서 12 h 동안 열풍 건조하고 막자사발로 분쇄하여 시료 를 얻었다.

4-2-2. ε상 동프탈로시아닌의 상전이

Ball mill을 통한 분쇄과정에서 ε상의 동프탈로시아닌은 물리적인 힘에 의해 열역학적으로 불안정한 상태인 α상으로 상전이를 일으키게 된다. α 상에 경우 유기용매 중에서 안정한 상태인 β상으로의 상전이를 일으키므 로 LCD 칼라필터에 적용시 색상이 변하는 현상이 나타나게 된다. 따라서 우수한 물성의 ε상 동프탈로시아닌을 얻기 위해서는 밀링을 통해 얻어진 α상과 ε상이 혼재하는 동프탈로시아닌은 용매처리를 통하여 다시 ε상으로 의 상전이를 필요로 하게 된다.

4-2-1절을 통해 분쇄된 시료를 다양한 용매 (DMF+증류수, n-butanol +toluene+증류수, NMP + 증류수)를 이용하여 여러 온도조건하에서 반응 후 여과하고 메탄올로 세척하였다.

4-3. 결과 및 고찰

4-3-1. 용매조건

ε상 동프탈로시아닌의 최적 밀링 용매를 찾기 위하여 4-2-1절과 같은 방법으로 다양한 용매조건하에서 분쇄하여 이들의 결과를 정리하여 미세 구조를 Fig. 23에 나타내었고 X선 회절 패턴과 그 분석자료를 Fig. 24와 Table 4에 각각 나타내었고 methanol로 밀링한 샘플은 하루 단위로 샘플 링하여 미세구조, X선 회절 패턴, 그 분석자료를 Fig. 25, Fig 26, Table. 5에 각각 나타내었다.

TEM 사진상 동일한 시간으로 밀링시 methanol의 입자 크기가 가장 작 았으며 DEG가 가장 크게 나타났으며 밀링 효율은 methanol > ethanol > IPA > DEG 순으로 나타났으며 XRD 상으로도 같은 경향을 나타내었다. 특히 DEG의 경우 용매자체의 점도가 높아서 밀링이 잘 이루어 지지 않 은 것으로 생각된다. 한편 Fig. 25에서 나타난 것과 시간이 지날수록 결정 크기와 입자크기가 감소하며 최적 밀링시간은 72 h일때 목표로 하는 50 nm가량의 입자를 얻을 수 있었다. 하지만 분쇄되는 과정에서 시간이 지 날수록 ε상에서 α상으로의 상전이 현상도 크게 나타났다.

이상의 결과를 종합해보면 용매로 methanol을 사용시 밀링 효율이 가 장 좋았으며 최적 밀링시간은 72 h 이였으며 입자가 분쇄될수록 a상으로 의 상전이도 심화되었다.



Fig. 23. TEM micrographs of ε -CuPcs after milling with various solvent; (a) DEG, (b) methanol, (c) IPA and (d) ethanol.



Fig. 24. XRD patterns of the ε -CuPcs after milling with various solvent; (a) DEG, (b) methanol, (c) IPA and (d) ethanol.

Table. 4 Crystal phase and crystallite size of the ε-CuPc after milling by XRD analysis

Sample	(a)	(b)	(c)	(d)
Solvent	DEG	Methanol	IPA	Ethanol
Crystalline	a : 16	a : 49	a : 21	a : 12
phase ^a (%)	ε:84	ε:51	ε: 79	ε : 82
Crystallite size (nm) ^b	21	5	13	12

^{*a*} peak intensity at $2\theta = 6.8^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ (a phase) and $2\theta = 7.6^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ (ϵ phase)



^b obtained by Scherrer equation



Fig. 25. TEM micrographs of ϵ -CuPcs after milling with methanol solvent for various milling time.



methanol solvent for various milling time.

Milling time	0h	24h	48h	72h
Crystalline phase ^a (%)	α:4 ε:96	α : 13 ε : 86	α:32 ε:68	α:49 ε:51
Crystallite size $(nm)^b$	33	13	7	6

Table. 5 Crystal phase and crystallite size of the ε-CuPc after milling by XRD analysis (solvent : methanol)

^{*a*} peak intensity at $2\theta = 6.8^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ (a phase) and $2\theta = 7.6^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ (ϵ phase) ^{*b*} obtained by Scherrer equation



4-3-2. 밀링 속도

Ball mill은 원심력에 일정 높이까지 끌어올려지고, 다음에 중력의 작용 으로 올라간 볼이 떨어지며 낙하충격을 이용하여 분쇄가 이루어지는 메카 니즘때문에 ball mill에 회적속도는 볼의 마찰력과 낙하충격의 중요한 요 인이다.

ε상 동프탈로시아닌의 최적 밀링 속도를 찾기 위하여 4-2-1절과 같은 방법으로 에탄을 용매를 사용하여 다양한 속도조건하에서 분쇄하여 이들 의 결과를 정리하여 미세구조를 Fig. 27에 나타내었고 X선 회절 패턴과 그 분석자료를 Fig. 28와 Table 6에 각각 나타내었다. TEM과 XRD분석을 통해 동일한 조건일 때 400 rpm일때 밀링 효율이 가장 높게 나타났다. 이는 Fig. 29와 같이 저속일 경우에는 볼의 마찰력만으로 분쇄를 하게 되므로 분쇄 효율이 떨어지며 반대로 고속의 경우는 마찰력보다는 낙하충 격 또는 타격에 의한 분쇄가 이루어져 분쇄 효율이 극히 저조하게 된다. 따라서 ball mill의 설계시 표준 속도에 대한 점검이 필수적이라고 생각된다.



Fig. 27. TEM micrographs of ϵ -CuPcs at various milling speed.



Table. 6 Crystal phase and crystallite size of the ε-CuPc at various milling speed

Milling speed	200	/00	600	
(rpm)	200	400	000	
Crystalline	α:9	a : 22	a : 12	
phase ^a (%)	ε:91	ϵ : 78	ε:88	
Crystallite size (nm) ^b	13	11	16	

^{*a*} peak intensity at $2\theta = 6.8^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ (a phase) and $2\theta = 7.6^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ (ϵ phase)

^b obtained by Scherrer equation





Fig. 29. Schematic of ball-mill at various milling speed; (a) too fast, (b) too slow and (c) appropriate.

4-3-3. ε상 동프탈로시아닌의 상전이

Ball mill을 통한 분쇄과정에서 ɛ상 에서 ɑ상으로 전이된 동프탈로시아 닌을 다시 상전이 시키기 위해서 다양한 조건하에서 실험을 실시하여 미 세구조를 Fig. 30에 나타내었고 그 결정상을 분석하여 Table 7에 각각 나 타내었다.

DMF와 증류수를 혼합용매로 사용시 반응온도에 관계없이 모두 β상으 로 상전이를 일으켰으며 입자또한 막대모양으로 성장하였음을 알 수 있 다. 한편 n-butanol+toluene+증류수, NMP+증류수의 경우 Fig. 30의 (d), (e), (f), (g)에 나타난 것과 같이 입자크기에는 큰 변화자 없는 것을 알 수 있지만, Table. 8에 나타낸것과 같이 n-butanol+toluene+증류수의 경우 용매처리하기전 12 nm의 결정크기에서 13 nm(상온), 14nm(공비점에서 환류)로 커졌으며, NMP+증류수의 경우 용매처리하기전 12 nm의 결정크 기에서 13 nm(상온), 18 nm(87 ℃가열)로 각각 커졌으며, 그에 따라 결정 순도 또한 평균 10%이상 향상된 것을 확인 할 수 있었다. 또한 Fig. 30의 (e) 과 같이 각이진 입자모양에서 분산이 용이한 구조인 둥근모양으로 바 뀐 것을 확인 할 수 있었다. 이는 프탈로시아닌과 불용성인 물이 α상의 입자주위를 둘러싸서 결정의 성장을 억제하여 안정상태인 β 결정상의 성 장을 막고 준안정상태의 ε 결정상으로 결정전이가 나타난다고 생각된다.



Fig. 30. TEM micrographs of the ε -CuPc recrystallized at various temperature for various solvent; (a) before recrystallization, (b) DMF, 25 °C, (d) n-butanol+toluene+water, 25 °C, (e) n-butanol+toluene+water, 87 °C, (f) NMP+water, 25 °C and (g) NMP+water, 87 °C.

Table. 7 Crystal phase and crystallite size of the ϵ -CuPc recrystallized at various temperature for various solvent

Sample	$(a)^c$	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Solvent	_	DN + w	VIF vater	n-but toluene	anol+ +water	NN + w	MP vater
Temperature (℃)	_	25	155^{d}	25	87^d	25	87
Crystalline phase ^a (%)	α:27 ε:73	β	β	α : 20 ε : 80	α : 11 ε : 89	α : 21 ε : 79	α : 15 ε : 85
Crystallite size (nm) ^b	12	N	101	13	14	13	18

11 10

^{*a*} peak intensity at $2\theta = 6.8^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ (a phase) and $2\theta = 7.6^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ (ϵ phase)

^b obtained by Scherrer equation

^c before recrystallization

^d azeotropic temperature

J4-3-4. 색상 Test

제작된 ɛ상 동프탈로시아닌 crude 및 안료의 실제 색상을 확인하기 위 하여 Hoover's muller기를 이용하여 아마인유 3 g에 안료 0.5 g을 분산시 켜 전색하여 세계최고 수준에 일본 T사와 비교하여 Fig. 31에 나타내었 고, 착색력 Test를 위해 TiO₂ 파우더와 1 g과 안료 0.1 g을 아마인유에 분산시켜 전색하여 Fig. 32에 나타내었다.

Fig. 31에 나타난 것과 같이 crude의 경우 색의 농도가 옅으며, 선명하 지 못한 반면, 밀링후에 색상이 확연히 향상 되었으며, 용매처리과정을 통 하여 세계최고 수준에 일본 T사와 거의 유사한 선명도와 투명성을 나타 내는 것을 확인하였다. 또한 Fig. 32에 나타난 것과 같이 착색에 경우에서 도 밀링후 착색력이 향상되었으며, 용매처리후 일본 T사보다 우수한 착색 력을 나타내는 것을 확인하였다.



Fig. 31. Color test of the ε -CuPcs; (a) ε -CuPc crude, (b) ε -CuPcs after milling, (c) commercial ε -CuPc and (d) ε -CuPc after recrystallization.



Fig. 32. Color (stain) test of the ε -CuPcs; (a) ε -CuPc crude, (b) ε -CuPcs after milling, (c) commercial ε -CuPc and (d) ε -CuPc after recrystallization.

4-3-5. 분산성 및 열적 안정성

제작된 &상 동프탈로시아닌 안료의 분산성을 확인하기 위하여 PSA를 이용하여 IPA 용매에서의 분산성을 측정하여 Fig. 33에 나타내었으며 열 적안정성을 확인하기 위하여 TG-DSC를 측정하여 Fig. 34에 각각 나타내 었다.

측정 결과 약 97 nm에서 분산이 이루어졌으며 이는 LCD 컬러필터로 적용시 투명성을 저히시킬 수 있는 요인으로 차후 분산성 향상에 관란 연 구가 필요할 것으로 예상된다. 한편 열적 안정성의 경우, 465 ℃도 까지 열적으로 안정하였으나 일본 T사에 비하여 60 ℃가량 낮은 수치였다. 이 러한 차이는 일본 T사의 ɛ상 동프탈로시아닌의 경우 200 ℃의 고온에서 합성된 딱딱한 입자인 반면, 본 연구에서 합성된 ɛ상 동프탈로시아닌의 경우 상대적으로 저온인 130 ℃에서 합성된 비교적 무른 입자이기 때문에 발생하는 현상으로 생각된다.

\$

11 10



Fig. 33. Particle size analysis of ϵ -CuPc after milling.



Fig. 34. Thermal stability of e-CuPcs (TG-DSC).

4-4 결론

3장에서 합성된 &상 동프탈로시아닌의 나노화를 위하여 용매, 밀링속도, 시간 등의 다양한 조건에서 밀링을 실시한 결과를 종합해보면 다음과 같 다.

용매로 methanol을 사용시 밀링 효율이 가장 좋았으며 최적 밀링시간 은 72 h 이였으며 입자가 분쇄될수록 α상으로의 상전이가 일어났다. 용매 처리를 통하여 결정크기와 순도가 향상됨을 확인하였다. 또한 제조된 나 노크기의 ε상 동프탈로시아닌 안료의 경우 400 ℃이상 열적으로 안정하였 으며, 크루드에 비하여 선명한 색상과 착색력을 나타내는 것을 확인하였 다.



제 5장 총괄 결론

본 연구에서는 평판디스플레이용 소재로써 적용하기 위해, 물리적, 화학 적 성질이 우수한 ɛ상 동프탈로시아닌을 다양한 조건하에서 합성하였고 또한 ball mill을 이용하여 나노화하였고 그 상전이 거동에 관한 실험을 행한 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- Seed 합성법을 이용하여 ɛ상 동프탈로시아닌을 합성하였고 구조분석
 및 결정분석을 통해서 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.
- 2) &상 동프탈로시아닌의 합성 최적 조건은 seed의 존재하에서 &상이 성 장 할 수 있는 적당한 에너지와 온도가 필요하며 지나치게 고온일 경 우에도 &상이 합성되지 않음을 알 수 있었고 반응용매는 DEG가 가 장 적당한 것을 확인 하였다.
- 3) ɛ상의 동프탈로시아닌 합성 시 마이크로파를 적용 시 비열적 효과로 인하여 짧은 시간에 더 높은 수율로 합성되었으며 유도체를 첨가 시 입자의 hardness가 감소함을 알 수 있었다.
- 3) LCD 칼라필터로의 적용을 위해서 ball mill을 통하여 약 50 nm 크기 로 나노화 시켰으며, 그 과정에서 발생하는 상전이 현상을 용매처리 를 통해서 개선 시켰다.
- 4) 최종적으로 제작된 ε상 동프탈로시아닌에 경우 α상이나 β상이 거의
섞이지 않고 결정크기가 약 18 nm의 순수한 ɛ상 동프탈로시아닌이였 으며, 열적으로 매우 안정하였으며, 나노화를 통하여 선명한 색상과 우수한 착색력을 나타내었다.

따라서 본 연구에 의해서 합성된 e상 동프탈로시아닌를 향후 지속적인 연구를 통하여 최종목표인 LCD 칼라필터용 안료로써 적용 가능할 수 있 으리라고 생각된다.



참고 문헌

- G. P. Crawford, "Flexible flat panel displays", John Wiley & Sons., England (2005).
- L. E. Tannas. "Flat-panel display technologies", Noyes Pub., New Jersey (1995).
- C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, editors. "Phthalocyanine, properties and applications", Vols. 1–4. Weinheim, Cambridge: VCH Publisher, New York (1996).
- 4) M. Hanack and M. Lang, Advan Mater., 6, 819 (1994).
- 5) A. Braun and J. Tcherniac, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 40, 2709 (1907).
- H. de Diesbach and E. Von der Weid, *Helv. Chim. Acta.*, **10**, 886 (1927).
- 7) R. P. Linstead, Brit. Assoc. Advance. Sci., 103, 465 (1933).
- 8) R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1016 (1934).
- 9) R. P. Linstead and A. R. Lowe, J. Chem. Soc., 1022 (1934).
- 10) R. P. Linstead and A. R. Lowe, J. Chem. Soc., 1031 (1934).
- 11) J. M. Robertson, J. Chem. Soc., 615 (1935).
- 12) J. M. Robertson, J. Chem. Soc., 1195 (1936).
- 13) J. M. Robertson and I. Woodward, J. Chem. Soc., 219 (1937).
- 14) J. M. Robertson and I. Woodward, J. Chem. Soc., 36 (1940).
- N. B. Mckeown, "Phthalocyanine Materials". University of Manchester, Manchester (1998).
- F. H. Moser and A. L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold, New York (1963).
- 17) A. B. P. Lever, "The Phthalocyanine", Adv. Inorg. Chem. Radiochem.,

7, 27 (1965).

- Y. I Meltzer. "Phthalocyanine Technology", Noyes Data Corp, Park Ridge (1970).
- B. D. Berezin, "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanine", J. Wiley & Sons, New York (1981).
- F. H. Moser and A. L Thomas, "The Phthalocyanine", CRC press, New York (1983).
- J. Simon and J. J. Andre,m, "Molecular Semiconductors", Spinger -Verlag, Berlin (1985).
- 22) C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, "Phthalocyanine", VCH, Weinhein (1989).
- 23) F. H. Moser and A. L. Thomas, "The Phthalocyanines" (CRC Press, Florida, 1983).
- 24) D. W. Fuerstenau and A. Z. M. Abouzeid, *Int. J. Miner. Process.*,
 67, 161 (2002).
- 25) W. Pietsch and H. Rumpf, Chem. Ing. Tech., 39, 885 (1967).
- 26) P. Gregory, "High-Technology Applications of Organic Colorants", Plenum Press, New York, 759 (1991).
- 27) R. Sarkar, S. K. Das, and G. Banerjee, Ceram. Int., 25, 485 (1999).
- 28) C. Suryanyana and F. H. Froes, "The Structure and Mechenical properties of Metallic Nanocrystal", *Metall. Trans.*, 23A, 1071 (1992).
- 29) A. P. Alivisatos, "Semiconductor Nanocrystal", MRS Bull., Aug., 23 (1995).
- K. S. Jung, J. H. Kwon, S. M. Shon, J. P. Ko, J. S. Shin, and S. S. Park, *J. mater. Sci.*, **39**, 723 (2004).
- 31) J. G. Young, and W. Onyebuagu, J. Org. Chem., 55, 2155 (1990).

- 32) B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction." Adison-Wesley, Reading, MA (1978).
- 33) Y. Ding, N. Masuda and Y. Miura, J. Non-Crystalline Solids., 203, 88 (1996)
- 34) L. Perreux and A. Loupy, Tetrahedron, 57, 9199 (2001).



감사의 글

학부 3학년때 처음으로 시작하게 된 실험실생활이 이제 어느덧 끝나고 졸업을 맞이하게 되었습니다. 지난 3년간의 생활을 되돌아보면 좋았던 일 들도, 힘들었던 일도 참 많이 생각냅니다. 이러한 경험을 바탕으로 이제 더 큰 무대인 사회라는 곳에 나가서 더욱 노력하는 사람이 되도록 하겠습니 다. 그리고 이 논문이 있기 까지 많은 도움을 주신 여러 고마운 분들께 감 사의 글을 올립니다. 먼저 제가 이자리에 있을 수 있도록 항상 지도해주시 고 언제나 제편이 되어 하나라도 더 제자가 잘될 수 있도록 도와주신 박성 수 교수님께 감사하다는 인사를 드리고 싶습니다. 교수님의 큰 은혜에 보 답하는 길은 제가 사회에 나가서 더 열심히 하는 모습을 보여 어디 가서도 제가 교수님 제자라는 사실을 교수님이 자랑스럽게 여기시도록 제가 노력 하는 일인것 같습니다. 교수님 언제나 건강하시고 자주 찾아뵙도록 하겠습 니다.

그리고 학부 때와 석사과정에서 저에게 언제나 큰 가르침을 주시고 제가 연구를 할 수 있도록 많이 지도해주신 민성기 교수님, 박상보 교수님, 박찬 양 교수님, 이봉 교수님, 김주현 교수님, 이원기 교수님께 큰 감사를 드립 니다, 그리고 언제가 한 가족처럼 저희를 따뜻하게 대해주신 인자하신 이 근대 교수님과 홍성수 교수님께도 큰 감사를 드립니다.

그리고 제가 연구할 수 있도록 큰 도움 주시고 앞으로 제가 일하게 될 퍼스트 칼라에 양영선 사장님과, 양석원 부사장님, 앞으로 노력으로 보답하 겠습니다, 항상 건강하시길 바랍니다.

또 우리 실험실 식구들인 마이크로웨이브/디스플레이 사람들에게도 감사 의 마음 전하고 싶습니다, 기석선배, 준호선배, 진필선배, 준식선배, 승욱선 배, 채호선배, 선배님들 덕분에 지금에 저희가 있을 수 있었습니다. 저희를 언제나 따뜻하게 대해주시고 격려 해주셔서 너무 감사 합니다. 그리고 언 제나 저의 사수인 대의선배!, 선배 정말 감사드리며, CFC Teramate 식구 들과 회사의 무궁한 발전을 기원합니다^~~ 그리고 제가 실험실 생활을 할 수 있도록 많이 도와주신 지환선배, 실험적으로 가장 도움을 많이 주신 승 엽 선배, 그리고 지운이 모두 감사드리며, JPS식구들에게도 감사드립니다. 그리고 실험실 생활을 함께한 진이햄, 3년 동안 진짜 수고 많았고 민경이 랑 언능 결혼해야지ㅋ, 나이, 은주 ㅋㅋ많이 괴롭혔지만 참 고맙다^^, 그리 고 지금 실험실 식구들, 송혁, 송혁이 한테는 고맙다는 말보다 너무 많은 짐만 지워주고 가는것 같아서 미안하기도 하네^~~ 열심히 해서 꼭 성공하 길 니는 누구보다 잘할 수 있을 놈인것 같다. 민우, 누구보다 열심하고 성 실한 민우야 나중에 돈 많이 벌어서 선배 맛난그 사주야 돼 ㅋㅋ, 윤이, 착 하고 귀여운 우리 윤이 고생이 많다^^ 조금만 더 수고해서 꼭 멋진 꿈이 루길^^, 부민아 머없나ㅋ 내 밑에서 고생이 많았다 고맙다^^ 이은혜는 내 가 꼭 갚으마ㅋ(대신 앞으로도 수고좀 더해주라 부탁할게 많다ㅋ), 말 않 듣는 고운, 그리고 주영이, 슬아, 영은이도 교수님 말 잘 듣고 열심히 하 고^^

내 옆에서 언제나 내편이 되어주는 보민아 고맙고 언제나 건강해야해 끝 으로 언제나 저를 위해 밤낮으로 고생하셨던 저희 아버지, 어머니, 누나에 게 감사하고 그리고 사랑한다고 전하고 싶습니다.