

공 학 석 사 학 위 논 문

옥소티타늄 프탈로 시아닌의 마이크로파 합성,
마이크로파 재결정화 및 이의 광학전도성
특성에 관한 연구



2006년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고분자 공학과

황 채 호

황채호의 공학석사 학위논문을 인준함

2006년 2월

주 심 공학박사 이 원 기



위 원 공학박사 박 찬 영



위 원 공학박사 박 성 수



Contents

Contents	i
List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	ix
제 1 장. 서 론	1
제 2 장. 이론적 배경	3
2-1. 프탈로시아닌	3
2-1-1. 프탈로시아닌의 역사	3
2-1-2. 프탈로시아닌의 특징	4
2-1-3. 프탈로시아닌의 결정구조	5
2-1-4. 옥소티타늄 프탈로시아닌	7
2-1-5. OPC 개발 동향	11
2-2. 마이크로파	14
2-2-1. 마이크로파의 특징	17
2-2-2. 유전체 손실 기구	19
2-2-3. 마이크로파 가열의 특징 및 장점	23
2-2-4. 마이크로파의 열적/비열적 효과	27
제 3 장. 프탈로시아닌의 합성	29
3-1. 재래식 및 마이크로파 합성 장치	29
3-2. 프탈로시아닌의 합성	31
3-2-1. 시약	31

3-2-2. 실험방법-----	31
3-2-2-1. 재래식 합성-----	31
3-2-2-2. 마이크로파 합성-----	32
3-2-3. 특성분석-----	33
3-2-3-1. X-ray Diffraction-----	33
3-2-3-2. Scanning Electron Microscopy-----	33
3-2-3-3. Transmission Electron Microscope-----	33
3-2-3-4. Fourier Transfer Infrared Spectroscopy-----	34
3-2-3-5. UV-Visible Spectroscopy-----	34
3-2-3-6. 적층형 유기 감광체 제작과 PIDC 측정-----	34
3-3. 결과 및 고찰-----	36
3-3-1. 재래식 및 마이크로파 합성 수율 비교-----	36
3-3-2. 결정상 특성-----	41
3-3-3. 미세구조 특성-----	46
3-3-4. 구조학적 특성-----	48
3-3-5. 분광학적 특성-----	50
3-3-6. 광감광적 특성-----	54
 제 4 장. 프탈로시안의 재결정화 -----	 56
4-1. 시약-----	56
4-2. 실험방법-----	56
4-2-1. 재결정화의 산처리화-----	56
4-2-2. 재래식 재결정화-----	57
4-2-3. 마이크로파 재결정화-----	57
4-2-4. 특성 분석-----	58

4-3. 결과 및 고찰-----	60
4-3-1. 재결정화 특성-----	60
4-3-2. 미세구조 특성-----	67
4-3-3. 광감광적 특성-----	73
 제 5 장. 총괄 결론 -----	 76
5-1. 합성 결론-----	76
5-2. 재결정화 결론-----	78
 참고 문헌 -----	 80

List of Tables

Table 1. Conversion for the development of OPC materials.-----	13
Table 2. The yields of samples synthesized at various time with 400 W of input power by using rapid microwave heating.-----	39
Table 3. The yields of samples synthesized at various temperature and time with various solvent by using the conventional and microwave synthetic methods.-----	40
Table 4. PIDC datas of samples synthesized with various solvents at 130°C for 1 h by using the conventional and microwave synthetic methods.-----	55
Table 5. PIDC datas of samples recrystallized with NMP/water mixing solvent at various temperatures for 1 h using conventional and microwave synthetic methods.-----	74
Table 6. PIDC datas of samples recrystallized at 80°C with various solvents by using conventional and microwave heating---	76

List of Figure

- Fig. 1. Schematic representation of the typical molecular stackings of divalent metal phthalocyanine: the α -form (a)-(c) and the β -form (d)-(f). (a) and (d): projection on (010) plane; (b) and (e): projection on (100) and (001) planes; (c) and (f): superposition of molecules related by translation along the b-axis.-----6
- Fig. 2. Mechanism of phthalocyanine formation from 1,2-dicyanobenzene.
-----9
- Fig. 3. Main chemical synthetic pathway in phthalocyanine formation.--10
- Fig. 4. Electromagnetic spectrum.-----16
- Fig. 5. Behavior of microwave in the material: (A) transparent (non-polar polymer, low-loss insulator and ceramics), (B) reflect (conductor polymer, metal and conductor materials), (C) absorber (polar polymer, dielectric ceramics, FeO, ZrO₂, SiC etc.) and (D) selective absorber (matrix = low loss materials and fiber/particles/additives = absorbing materials).-----18
- Fig. 6. Polarization mechanism by microwave heating: (a) electron polarization, (b) atomic polarization, (c) orientation polarization and (d) space charge polarization.-----21
- Fig. 7. Typical response of the total polarizability of a crystal as a function of electric field frequency.-----22
- Fig. 8. The schematic representation of (a) conventional heating and (b) microwave heating.-----25
- Fig. 9. The schematic of dipole polarization under microwaves: (a) with-

out any constraint and (b) submitted to an alternating electric field with microwave frequency.	26
Fig. 10. The schematic diagram of microwave system.	30
Fig. 11. Yield trend of samples synthesized at various mol of urea with 1-octanol using conventional synthetic method.	38
Fig. 12. XRD patterns of samples synthesized with input power of 400W by using rapid microwave heating.	42
Fig. 13. XRD patterns of samples synthesized with quinoline at 170°C for 1 h by using (a) the conventional synthetic method and (b) microwave synthetic methods.	43
Fig. 14. XRD patterns of samples synthesized with NMP at 170°C for 1 h by using (a) the conventional synthetic method and (b) microwave synthetic methods.	44
Fig. 15. XRD patterns of samples synthesized with 1-octanol at 170°C for 1 h by using (a) the conventional synthetic method and (b) microwave synthetic methods.	45
Fig. 16. SEM micrographs of the samples synthesized at 170°C for 4 h with (a) quinoline, (c) NMP and (e) 1-octanol by using the conventional synthetic method and with (b) quinoline, (d) NMP and (f) 1-octanol by using the microwave synthetic method.	47
Fig. 17. FT-IR of samples synthesized with 1-octanol at 170°C for 1 h by using (a) the conventional and (b) microwave synthetic methods.	49
Fig. 18. UV-Visible absorption spectra of crude oxotitanium phthalocyanine synthesized with 1-octanol at 170°C for 1 h using by the conventional and microwave synthetic methods.	51
Fig. 19. UV-Visible absorption spectra of crude oxotitanium phthalocya-	

nine synthesized with quinoline at 170°C for 1 h using by the conventional and microwave synthetic methods.-----	52
Fig. 20. UV-Visible absorption spectra of crude oxotitanium phthalocyanine synthesized with NMP at 170°C for 1 h using by the conventional and microwave synthetic methods.-----	53
Fig. 21. Flow chart for the phase transformation of oxotitanium phthalocyanines.-----	59
Fig. 22. XRD pattern of amorphous oxotitanium phthalocyanine prepared by acid treatment.-----	62
Fig. 23. XRD patterns of samples recrystallized with NMP/water mixing solution at (a) various temperature for (b) various time by using conventional heating.-----	63
Fig. 24. XRD patterns of samples recrystallized with NMP/water mixing solvent at (a) various temperature for (b) various time by using microwave heating.-----	64
Fig. 25 XRD patterns of samples recrystallized with NMP solvent at various temperature for 1 h by using (a) the conventional and (b) microwave heating.-----	65
Fig. 26. XRD patterns of samples recrystallized with chlorobenzene/water mixing solvent at various temperature for 1 h by using the (a) conventional and (b) microwave heating.-----	66
Fig. 27. TEM micrographs of oxotitanium phthalocyanines: (a) β phase, (b) amorphous, (d) γ phase, (d) m phase and (e) α phase.-----	69
Fig. 28. TEM micrographs of samples recrystallized with NMP and water mixing solvent at various temperature for 1 h by using conventional heating ((a) 60°C, (b) 80°C, (c) 100°C) and microwave	

heating ((d) 60°C, (e) 80°C, (f) 100°C).-----70

Fig. 29. TEM micrographs of samples recrystallized with chlorobenzene and water mixing solvent at various temperature for 1 h by using conventional heating ((a) 60°C, (b) 80°C, (c) 100°C) and microwave heating ((d) 60°C, (e) 80°C, (f) 100°C).-----71

Fig. 30. TEM micrographs of samples recrystallized with NMP at various temperature for 1 h by using conventional heating ((a) 60°C, (b) 80°C, (c) 100°C) and microwave heating ((d) 60°C, (e) 80°C, (f) 100°C).-----72

**A Study for the Microwave Syntheses and Microwave
Recrystallization of Oxotitaum Phthalocyanine and It's
Photoconducting Properties**

Chae-Ho Hwang

Department of Polymer Engineering, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Microwave technology has been applied in such varied fields as drying, food processing, organic synthesis, ceramic processing, composite joining, decomposition processing and waste treatment because of the inherent advantages of microwave heating, which is selective, direct, rapid, internal, and controllable. The heating effect associated with microwaves in chemical reaction is mainly due to dielectric polarization such as dipolar and interfacial polarization, although superheating can also be important at rapid heating. However, few studies have been reported about the influence of microwave field in the synthesis of organic crystalline materials. It is predicted that the primary nucleation, crystal form and morphologies of organic crystalline materials may be influenced through the microwave field induced orientation.

The preparation of nanocrystalline materials has been attracting much interest because of their unique characteristics and applications. Also, nanocrystalline particles in organic polymer or inorganic glass thin film are currently of a particular interest in the application for photoelectronic devices. Over the past decade, phthalocyanine compounds have been found to be promising materials as organic pigment, chemical sensor, electro-chromic display device, photoconductor, photoreceptor, optical recording media and catalysis. It has been reported that photoconductivity

depends upon the crystal form and particle size of phthalocyanine.

In the present study, the conventional and microwave syntheses have been applied at various temperature and time with various organic solvent to prepare crude oxotitanium phthalocyanines (TiOPcs). Next, the feasibility of preparing nanocrystalline TiOPcs from crude TiOPcs using acid treatment and liquid-phase direct recrystallization under the microwave irradiation has been investigated. Different crystal structures and morphologies of TiOPc were obtained successfully through the microwave synthesis, acid-treatment and recrystallization method. The nanocrystalline TiOPcs prepared in various conditions were characterized by the means of an X-ray diffractometry (XRD), a transmission electron microscopy (TEM), Fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR), UV-visible spectroscopy and a photoconductivity measuring device. Also, microwave non-thermal effects were investigated during the synthesis, acid-treatment and recrystallization.

제 1 장. 서 론

최근, 정보화 추세에 따라 전자산업분야의 급속하고 방대한 발달이 가속화 되고 있다. 이로 인하여 전자 재료 분야에서 보다 향상된 기능을 가진 재료에 대한 관심이 높아지면서 이에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 따라서 광전도체, 광수용체, 광기록매체, 전자사진 감광체 및 이를 이용한 고성능 첨단제품의 개발이 눈부신 속도로 발전해 가고 있다.¹⁾

복사기, 레이저광 프린터 등에 많이 이용되고 있는 전자사진 감광기술은 C.F Calson 과정 (코로나 대전-노광-현상-상 이송-세척)을 거쳐 문서를 인쇄 한다.²⁾ 이러한 제품의 성능은 드럼의 광전도 물성에 크게 영향을 받는다. 전자사진 감광체로서는 가시광선영역에서 고 감광성을 가진 무기 전하발생재료인 셀레늄, 산화아연, 황화카드뮴 등을 전하이동재료인 고분자와 혼합하여 전도성 지지체위에 코팅하여 제조되고, 무기전하발생재료들은 복사기 또는 레이저광 프린터에서 요구하는 감광성, 열적 안정성, 내수성, 내구성, 취급성 등에 물성들에 문제점을 제공하고 있다.³⁾ 한편, 무기 전하발생재료들의 문제점인 고가, 성형성, 미세화 등을 해결하기 위해 다양한 유기전하 발생재료들이 연구 개발되고 있다. 여러 가지 유기전하 발생재료들 중에서 프탈로시아닌계는 풍부한 π 전자계를 갖고 있어서 광전도성 및 유기반도체로서 뛰어난 특성을 갖는다. 또한 프탈로시아닌계 화합물은 합성이 비교적 쉽고 높은 감광성, 우수한 내구성, 높은 열적 안정성 등의 사용 특성 면에서 우수하기 때문에 감광성 소재로 사용될 수 있다. 즉, 레이저 프린터, 복사기 등의 화상출력장치에 사용되는 유기 감광드럼의 전하발생재료인 프탈로시아닌은 향후 시장에서 큰 비중을 차지하고 있는 중요한 유기 감광체 원료이다.

프탈로시아닌계 금속은 결정성이 뛰어나며 합성방법이나 재결정화 방

법, 또는 치환된 금속의 종류에 따라 α , β , γ , m , ε 형태 등 여러 가지 종류의 결정 형태를 가지며, 결정형태에 따라 전기·화학적 또는 분광학적 흡수 특성이 달라지기 때문에 결정크기, 입자 분포, 상전이 거동에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

기존의 보편적인 가열 방식인 적외선 가열 합성 반응은 단순히 용매의 열전도도에 의한 용매의 가열이 이루어지므로 반응시간이 길고 균일한 에너지 전달이 힘들고 여러 부산물의 생성 등 많은 제약이 따르기 때문에 마이크로파 에너지를 이용한 새로운 합성 반응으로 보다 향상된 수율 및 특성을 가진 물질의 연구가 활발히 진행되고 있다. 마이크로파 기술을 합성 반응에 응용하면, 부피가열, 선택가열, 균일가열, 및 급속가열과 같은 특성으로 인해 반응 용매의 종류에 따른 마이크로파 영향이 화학반응에 미치기 때문에 재래식 가열방식과 다른 상이한 결과를 얻을 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 마이크로파 에너지를 이용한 유기 화합물 합성 법과 재결정화법의 개발 및 상업화에 필요한 기초 연구를 하기 위하여 전자재료용인 고 감광성 프탈로시아닌 화합물의 합성에 재래식 열원 대신에 마이크로파 에너지를 도입하였다. 재래식 및 마이크로파 합성법을 이용하여 TiOPc를 합성 했을 때 합성 수율, 최적의 합성 조건, 합성물의 특성 등을 비교 조사하고자 하였다. 얻어진 결과분석을 토대로 마이크로파의 열적/ 비열적 효과와 선택 가열, 급속 가열로 인한 합성 공정 시간 단축과 경비 절감, 청정 합성의 가능성을 예측하였다. 또한, 프탈로시아닌의 재결정화 단계에 마이크로파를 조사하여 마이크로파가 TiOPc의 상 거동에 미치는 영향을 조사하여 비교 분석하고자 하였다.

제 2 장. 이론적 배경

2-1. 프탈로시아닌

2-1-1. 프탈로시아닌의 역사

프탈로시아닌은 바위기름이라는 그리스 단어의 naphtha와 질은 파랑의 cyanine의 단어로 이루어져있다. 이는 착색력이 뛰어나 안료, 잉크 등의 착색제로 사용되고 있다. 1907년에 프탈로시아닌은 the South Metropolitan Gas Company (London)에서 Braun과 Techerniac에 의해서 우연히 합성되었다. 그들은 phthalamide와 acetic anhydride로부터 만들어지는 1,2-cyanobenzamide의 특성을 연구했고 플라스크에 녹지 않는 파란 물질인 metal-free phthalocyanine을 발견했다.⁴⁾ 1927년에 copper phthalocyanine(CuPc)은 de Diesbach 와 Von der Weir에 의해서 dibromobenzene과 CuCN으로부터 1,2-dicyanobenzene을 만드는 조합과정에서 만들어졌다.⁵⁾ 그들 또한 우연하게 23%정도의 수율로 CuPc를 합성했다. 1928년에는 Scottish Dyes Ltd에서 철 주전자에 phthalic anhydride와 ammonia로부터 phthalimide를 합성하는 중 파란색 불순물인 iron phthalocyanine를 발견하였다. Linstead와 그 동료들은 1933경에 phthalocyanines의 구조와 특성을 분석하였다.^{6~9)} Robertson은 X-ray diffractometry를 이용하여 다양한 phthalocyanines의 결정구조를 연구하였다.^{10~14)} 1929년, phthalocyanine의 첫 X선 회절 패턴은 Scottish Dyes Ltd에 의하여 이슈가 되었다. 1935년 the Imperial Chemical Industries는 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. 프탈로시아닌의 특징

프탈로시아닌은 크게 무금속 프탈로시아닌 (metal free phthalocyanine: H_2Pc)과 금속프탈로시아닌 (metallophthalocyanine: MPc)로 구분되는데 MPc 는 무금속 프탈로시아닌의 중심의 수소가 여러 가지 금속과 치환하여 금속프탈로시아닌을 만들며 MPc 은 중심금속과 치환기의 종류에 따라 진한 청색에서 녹색으로 색과 특성이 변한다. MPc 의 화학구조는 macrocycle π 전자계의 중심에 금속이온이 배위하고 있는 구조이며, 중심금속에 따라 MPc 의 특성이 변한다. 프탈로시아닌 화합물은 azanitrogen과 isoindole로 이루어져 풍부한 π 전자계를 갖고 있어서 광전도성 및 유기반도체의 성질을 갖는다. 또한 프탈로시아닌계 화합물은 합성이 비교적 쉽고 진공 속 $400\sim 500^\circ C$ 에서 분해되지 않고 승화한다. 빛과 산 및 염기에 매우 안정하고 사용 특성 면에서 우수하기 때문에 활발한 연구가 진행되고 있다.^{7,9,23)} 특히 광전도체, 광수용체, 광기록매체 및 전자사진감광체 등 여러 분야에서 연구되어 오고 있다. 또한, 프탈로시아닌의 강한 화학적, 광학적 저항성, 청결성, 내구성에 기인한 성질들에 의해 프탈로시아닌은 촉매 광호변성 물질, 광전류 물질, 칼라필터, 센서 등으로 이용되어 왔으며, 금속프탈로시아닌을 진공증착한 막에 요오드를 침투시키면 반도체로도 이용된다.^{21,25~27)}

2-1-3. 프탈로시아닌의 결정구조

일반적으로 프탈로시아닌은 세 개 이상의 다른 결정구조를 가진 것으로 보고되고 있다. 이 중 β 결정상은 수백도의 온도에서 승화시켜 쉽게 얻을 수 있는데 그 구조는 단결정의 침상결정체이다. β 결정상은 잘 정의된 단사형 단결정으로 쉽게 성장시킬 수 있지만 α 결정상과 γ 결정상은 단결정으로 성장시키는 것이 어렵다.

α 결정상과 β 결정상의 주된 차이는 결정축에 대한 분자 배향의 차이이다. Fig. 1은 금속 프탈로시아닌의 α 결정상 및 β 결정상의 분자 구조를 나타내었다.^{28~29)} α 결정상은 β 결정상에 비해 상당히 불안정한 형태로서 정방구조 (tetragonal)나 사방구조 (orthorhombic)를 지니고 그 구조에 따라 각각 [001]이나 [200] 배향을 선호하고 있다.

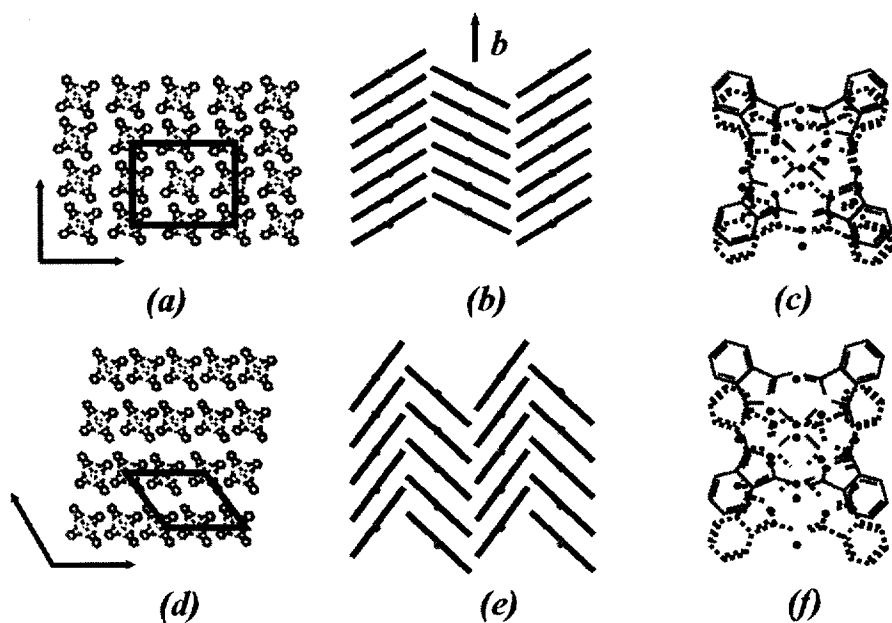


Fig. 1. Schematic representation of the typical molecular stackings of divalent metal phthalocyanine: the α -form (a)-(c) and the β -form (d)-(f). (a) and (d): projection on (010) plane; (b) and (e): projection on (100) and (001) planes; (c) and (f): superposition of molecules related by translation along the b-axis.

2-1-4. 옥소티타늄 프탈로시아닌

옥소티타늄 프탈로시아닌은 1,2-dicyanobenzene 또는 가까운 유도체와 금속에 의해 쉽게 합성이 가능하다. Fig. 2에서 1,2-dicyanobenzene를 전구체로 하여 프탈로시아닌 합성 메커니즘을 나타내었다. 프탈로시아닌의 주요한 화학적 합성경로는 Fig. 3에서 보여지는데 프탈로시아닌의 전구체의 화학적 형태를 보여주고 있다. 프탈로시아닌의 금속이온의 존재하에서의 phthalonitrile, phthalimide, phthalic anhydride, diimnoisoindoline, 1,2-cyanobenzamide, 또는 다른 o-phthalicacid 유도체로부터 합성이 된다. 또 다른 방법은 리튬 프탈로시아닌 (Li_2Pc)을 이용하여 높은 순도의 프탈로시아닌을 합성하는 방법도 사용된다. 알콜에서 Li_2Pc 는 1,2-dicyanobenzene으로 부터 쉽게 합성되고 높은 수율을 나타내며 알콜에서의 금속염 반응에 의해 다른 금속 프탈로시아닌 형태의 중간유도체로 사용되며, 금속 프탈로시아닌은 중간매개물이 치환반응이 일어남을 통해서 만들어진다.³⁰⁾ Phthalimide와 phthalic anhydride를 기초로 한 합성은 urea와 ammonium molybdate 또는 boric acid와 같은 촉매제가 필요하다. 반응은 약 $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 에서 건조된 혼합시료의 용융상태에서도 일어나고 nitrobenzene, trichlorobenzene, ethylene glycol, 1-chloronaphthalene, quinoline과 같은 불활성 용매에서도 발생한다. 이 반응은 합성이 쉽고 높은 수율을 나타낸다. 메탈소스는 높은 온도에서 염으로 바뀌기 때문에 반응은 약 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 에서 수 시간 동안 행하여진다. 합성된 프탈로시아닌은 산과 염기용액 또는 알콜, 유기용매로 정제되며, 진공승화법으로도 정제한다. 프탈로시아닌의 합성 수율은 금속 소스, 프탈로시아닌 전구체, 온도, 시간과 합성 용매에 달려있다.

프탈로시아닌은 결정성이 뛰어나며 합성방법이나 재결정화 방법, 또는

치환된 금속의 종류에 따라 α , β , γ , m , ϵ 형태 등 여러 가지 종류의 결정 형태를 가지며, 결정형태에 따라 전기·화학적 또는 분광학적 흡수 특성이 달라진다. α 결정상과 β 결정상에 따른 프탈로시아닌의 결정구조는 Hiller에 의해 정해졌으며, 일반적으로 무정형과 α , β , γ , m 형태의 4가지 결정형태를 가지나 그 이상의 결정상을 가지는 금속 프탈로시아닌도 존재한다. β 형태의 TiOPc는 열적으로 안정하며, α 형태의 TiOPc는 열적으로 불안정 상태이다.

그리고 옥소티타늄 프탈로시아닌은 결정 구조에 따라 650~800 nm 사이에서 흡수 밴드를 가지기 때문에 옥소티타늄 프탈로시아닌을 이용한 IR-sensitive photoreceptor에서 그 결정구조를 조절하는 연구가 활발히 진행되고 있다.³¹⁾

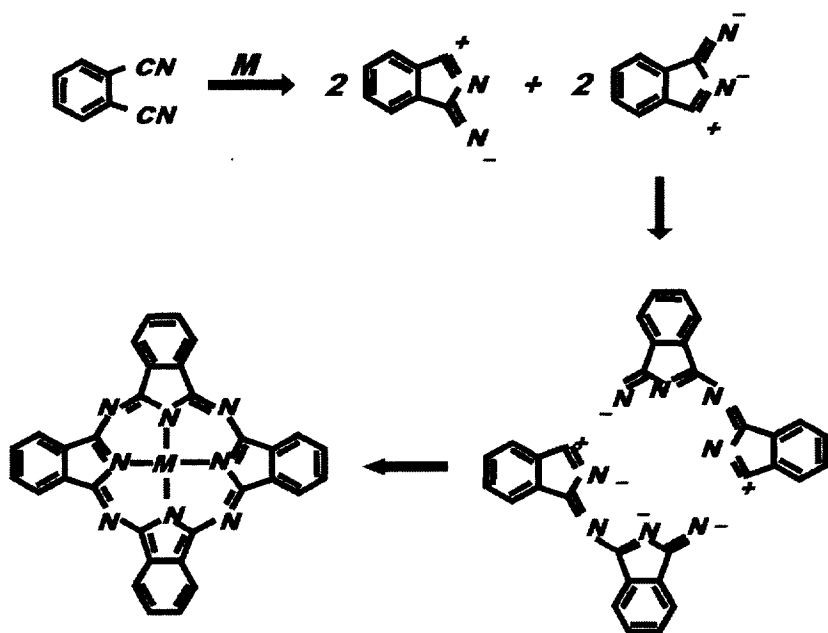


Fig. 2. Mechanism of phthalocyanine formation from 1,2-dicyanobenzene.

2-1-5. OPC 개발 동향

1940년대부터 안트라센을 이용한 OPC (organic photoconductor)가 특허화 된 이후 1950년대에 들어 다양한 polyvinylcarbazole (PVK)-trinitrofluorenone (TNF)계의 OPC재료가 특허로 출원되어, 착체형을 비롯하여 1960년대부터 OPC의 개발이 본격화 되었다. 특히 전하발생재료 (CGM: charge generation material)를 고농도로 고분자 수지 내에 도입할 수 있게 되면서 전하 발생층 (CGL: charge generation layer)과 전하 수송층 (CLT: charge transport layer)이 분리되어 있는 적층형 OPC가 개발되었다. 이 적층형의 OPC는 감광체의 전하발생 및 수송의 기본 기능을 분할 독립시킨 것으로 재료 선택이 자유로우며 감광체의 성능이 매우 뛰어나다. 이 감광체의 개발에 의해 OPC는 본격적으로 실용화를 맞이하였으며, 감광체 성능이 비약적으로 발전되고 있다. 현재까지 적층형이 주류이나 1990년경부터 단층형 OPC의 실용화 움직임이 일어나고 있다. 이러한 OPC의 개발 추이를 Table 1에 요약하여 나타내었다.

유기 감광 드럼은 레이저 프린터에 70%, 복사기에 30% 그 외 FAX등에 일부 사용되며, 유기 감광체 원료의 시장에 큰 비중을 차지하고 있다. 이에 따라 각 국에서는 유기 감광체와 현상기를 유니트화 하여 제작된 팩시밀리, 복사기, 프린터 복합기 등 첨단화 화상기록 출력 장치가 개발되고 있다. 지금까지 개발된 OPC의 종류로서는 적층형과 단층형이 있다.

전하발생물질과 전하수송물질이 혼합되어 있는 단층형의 경우 carrier의 정대전하 (hole transport type)가 가능한 소재가 유리하다, 그러나 단층형은 제작비용이 낮은 장점이 있는 반면 재료의 선별이 쉽지 않다. 적층형의 경우 고감도이며 재료의 선별이 쉬운 반면 부대전하 (negative carrier type)이고 비용이 높은 단점이 있다. 특히 (b) 2층 적층형은 그 장점인 감

도의 우수성, 재료선택이 용이성 때문에 주된 감광체로 성장하였다. 이 OPC는 전하수송재료 (CTM)이 수송 carrier가 정공이기 때문에 음(-)대전으로 된다.

전자사진 방식의 대전과정에는 코로나 방전이 일반적으로 이용되는데, 음전하의 코로나 방전에서는 양전하의 방전에 비해 많은 오존이 발생한다. 이 오존의 문제 때문에 OPC의 양대전하가 요구되고 있으며 생산성, 화학적 안정성이 요구 되므로 단층형 OPC가 계속 연구 대상이 되고 있다.

Table 1. Conversion for the development of OPC materials.

Year	Content
1960	· Study for OPC material
1970	· Discovering of PVCz-TNF system · Conductors used some PVCz systems · Double layer conductor used PVCz/Se system
1980	· Use of CGL/CTL double layer · Negatively double layer OPC
1990	· Positively single layer OPC · Digital single layer conductor

2-2. 마이크로파

적외선과 공중파 영역 사이에 위치하는 고주파의 일종인 마이크로파는 약 300 MHz로부터 30 GHz의 주파수대를 가지고 파장이 1 m로부터 1mm 정도인 전자기파 (electromagnetic wave)이다.³³⁾ 현재 상업적인 목적으로 이용될 수 있는 ISM주파수 (Frequency for Industrial, Scientific, and Medical)로서는 12.56 MHz, 27.12 MHz, 433.9 MHz, 915 MHz, 2.45 GHz, 5.8 GHz, 22.125 GHz 등이 있다.³⁴⁾ 현재 마이크로파는 레이더 송신과 전화통신 등에도 사용되고 있기 때문에 이들 주파수의 용도별 사용에서 중복을 피하기 위해 가정용 및 산업용에의 적용 범위는 2.45 GHz와 915 MHz의 주파수가 사용되고 있다. 특히, 이들 주파수는 다른 주파수보다 극성물질에 대해 비열적 효과가 가장 크고 온도에 따른 유전특성 (Dielectric Property)의 변화가 적기 때문에 주로 이용되고 있다.

마이크로파는 세계2차대전 중 레이더 개발을 위해 고정된 마이크로파 주파수를 발생하는 마그네트론 장치가 처음 개발되면서 시작되었고, 1950년대에 Von Hippel에 의해 마이크로파의 개발로 인한 식품과 원료에 대한 유전체 성질의 중요한 자료와 이론적인 기초를 제공하였고, 1980년대 중반 Gedye가 가정용 유기 합성반응의 가능성과 Kingston이 유기 분해 반응의 가능성을 보고한 이후로 마이크로파를 에너지원으로 이용하여 가정용 조리기구와 각종 산업분야 뿐만 아니라 유기화학반응 분야까지 폭넓게 사용할 수 있는 계기를 마련하여 주었다.³⁵⁾

일반적으로 적외선을 이용한 가열은 전도, 대류, 복사에 의해 행해지나 마이크로파 조사에 의한 가열은 Fig. 4와 같이 물질의 종류에 따라 선택적인 가열이 가능하며 물질 내부에서부터 발열이 시작되는 내부 부피 가열과 신속한 가열 등이 가능하다. 따라서 이를 이용한 낮은 에너지 손실

과 고효율로 인한 에너지 절약 및 공정시간 단축이 가능하기 때문에 오래 전부터 식료품의 가열, 광석과 펄프의 건조 등에 상업적으로 이용되어 왔을 뿐만 아니라 폐기물 처리, 유기물의 합성, 무기물의 분해, 세라믹의 소결과 접합, 글라스의 가열, 청정 합성 등의 분야에 많은 적용이 진행되고 있으며 최근에는 마이크로파 에너지를 이용하여 보다 성능이 향상된 나노물질의 합성 및 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{36,37)}

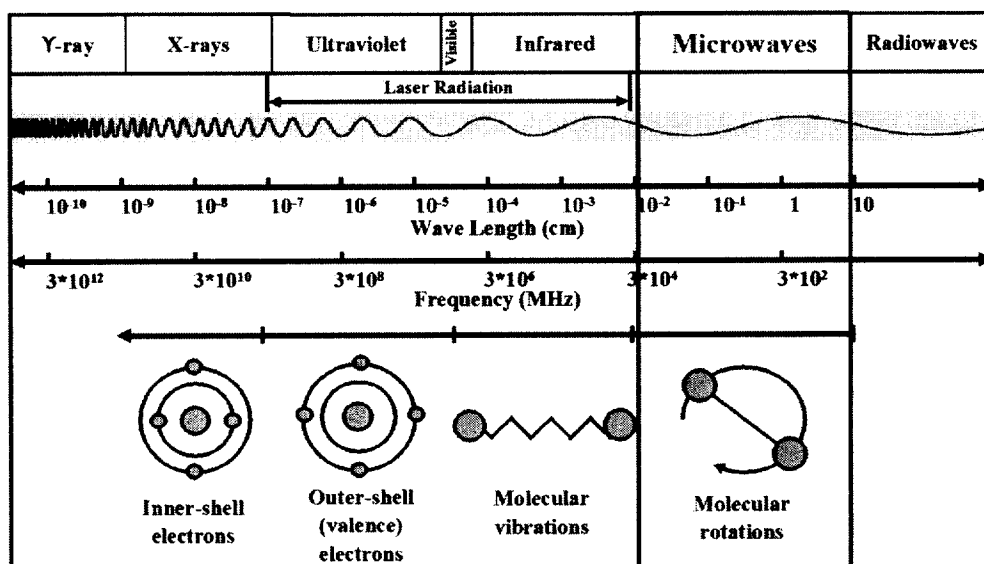


Fig. 4. Electromagnetic spectrum.

2-2-1. 마이크로파의 특성

마이크로파는 주어진 Fig. 5에서 보는 것과 같이 매체의 종류에 따라 반사되거나 흡수 또는 투과가 일어나게 된다. 예를 들어, 높은 전기전도도를 가지는 금속재료들은 마이크로파를 반사하기 때문에 가열되지 않으며, 세라믹 재료들은 상온에서 마이크로파를 투과시키지만 물질의 종류와 온도에 따라 투과, 흡수 또는 반사가 일어나는 정도가 변하게 된다. 예를 들면, 높은 전기전도도 특성이 있는 금속 재료들은 마이크로파를 반사하므로 가열되지 않는다. Al_2O_3 , MgO , SiO_2 및 실리카계 유리 등과 같은 세라믹스 재료들은 상온에서 마이크로파를 투과시키지만, 일부는 임계온도 이상의 고온에서는 이들의 손실정접계수 ($\tan\delta$) 값이 기하급수적으로 증가하므로 마이크로파와 점차적으로 coupling하여 효과적으로 흡수하여 가열되거나 열점 (hot spot)에 의한 thermal runaway 현상이 발생하기도 한다.³⁸⁾ 물을 비롯하여 극성 용매, 극성 고분자 등과 같은 극성 재료, Co_2O_3 , MnO_2 , NiO , Fe_2O_3 , CuO 등과 같은 전도체 또는 자성체 재료들은 마이크로파를 잘 흡수하여 가열되지만, 낮은 손실정접 값을 갖는 단열재료 또는 무극성 고분자 재료들은 마이크로파를 흡수하지 않으므로 가열되지 않는 특징이 있다.^{39~41)}

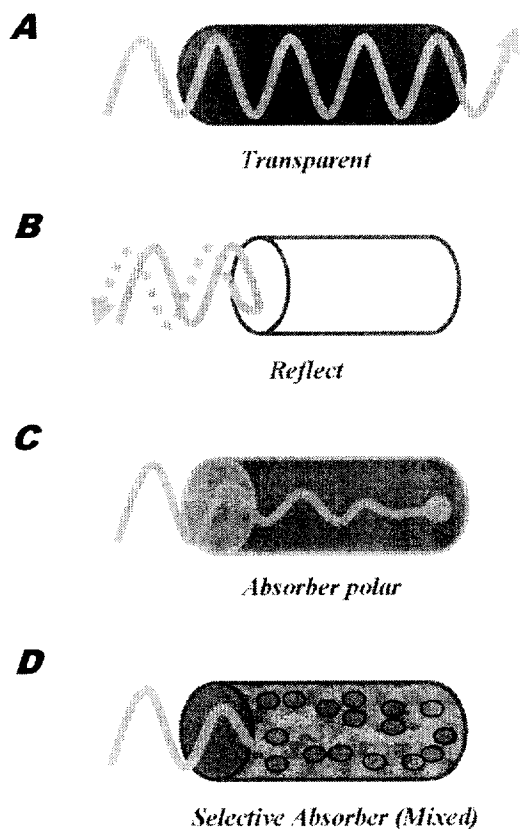


Fig. 5. Behavior of microwave in the material: (A) transparent (non-polar polymer, low-loss insulator and ceramics), (B) reflect (conductor polymer, metal and conductor materials), (C) absorber (polar polymer, dielectric ceramics, FeO, ZrO₂, SiC etc.) and (D) selective absorber (matrix = low loss materials and fiber/particles/additives = absorbing materials).

2-2-2. 유전체 손실 기구

마이크로파의 가열 원리는 분극 기구들에 의한 유전 특성으로 인해 설명할 수 있다. 유전율은 Clausius-Mosotti 식에서 보여 지듯이 분극의 영향을 받음을 알 수 있다.

$$Na/3\epsilon_0 = \epsilon_r - 1/\epsilon_r + 2$$

여기서 ϵ_0 은 진공 유전율, N 은 단위체 적당 입자 수, a 는 분극을 나타낸다. 주어진 Fig. 6과 같이 일반적으로 유전체의 분극기구는 공간전하(space charge), 쌍극자(dipole), 이온(ion), 전자(electron)분극으로 구분할 수 있다.⁴²⁾ 전자기파의 주파수, 재료의 종류, 온도 등의 요인에 따라 유전손실이 4가지 분극기구의 영향을 받는 정도가 다르며, 재료 내에서 일어나는 유전손실은 외부 전자기장이 가해질 때 발생하는 분극현상과 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 전자분극의 유전율은 매우 작으며 Fig. 7에서 보여 지듯이 마이크로파 영역에서는 이온분극보다 훨씬 작은 수치를 가지기 때문에 주로 쌍극자분극과 이온분극에 의한 유전특성이 가장 크다고 볼 수 있다.

마이크로파 파장 하에서 세라믹에 발열은 유전체에 교류를 인가하면 이상적일 경우 전기용량에서는 전류가 전압보다 90° 앞서 나가야 하지만 일어나야 하지만 실제로는 유전 손실에 의해 δ 만큼의 전류 지체 일어나게 된다. 이때 $\tan\delta$ 값을 loss tangent 혹은 dissipation factor라고 부르며 유전손실의 지표로 사용된다. 이러한 유전 손실의 원인은 전기장의 주파수로 인하여 이온이동이 발생할 때 재료내부의 pore, grain boundary, dislocation, second phase등에 의하여 이온의 이동을 방해받기 때문이다. 또한 외부의 높은 온도가 작용할 경우 격자진동의 영향 또한 이온이동의 방해요소로 작용한다. 그리고 유기화학반응에서 경우는 물과 극성

용매의 발열은 주로 전기장에 의한 쌍극자 재배열에 의한 쌍극자분극의 영향이 크게 미치는 것으로 알려져 있다.^{42,43)} 유전체 내부에 양이온과 음이온의 전자가 쌍을 이루고 있는 쌍극자가 무질서하게 배열되어 있는데 여기에 전자기장이 가해지면 재료 내의 쌍극자들은 전기장의 방향으로 재배향이 일어나고 또한 전기장이 역방향으로 변화되면 쌍극자도 역방향으로 배열되게 된다. 이때, 마이크로파와 같은 1 GHz 이상의 빠른 전자의 변화가 유전체에 가해지면 질량과 관성을 가지는 물리적 실체인 쌍극자가 주위 분자의 저항으로 인해 전장이 변화하는 속도를 따르지 못하기 때문에 가해진 전기장에 대해서 위상 지연이 발생하게 되며, 지연되는 정도만큼 유전손실이 일어나서 발생하게 되는 것이다. 즉, 분자 내에서 쌍극자의 회전이나 진동이 발생하고, 그 내부 마찰에 의해서 열이 발생된다.

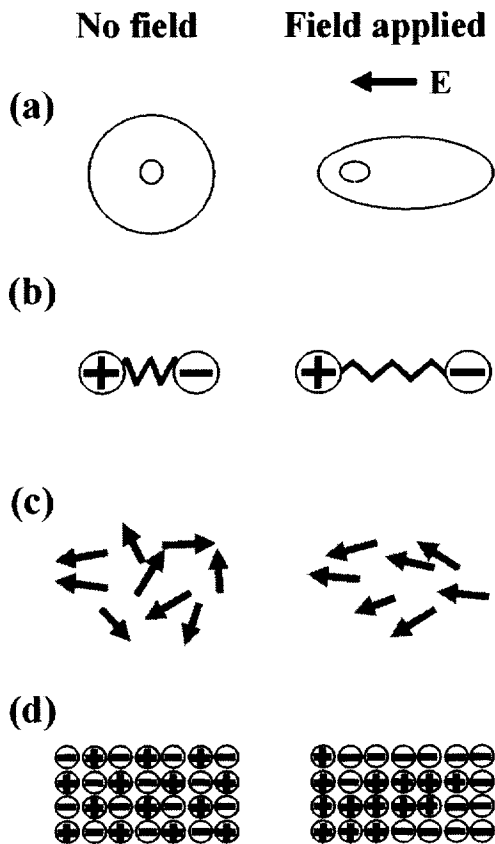


Fig. 6. Polarization mechanism by microwave heating: (a) electron polarization, (b) atomic polarization, (c) orientation polarization and (d) space charge polarization.

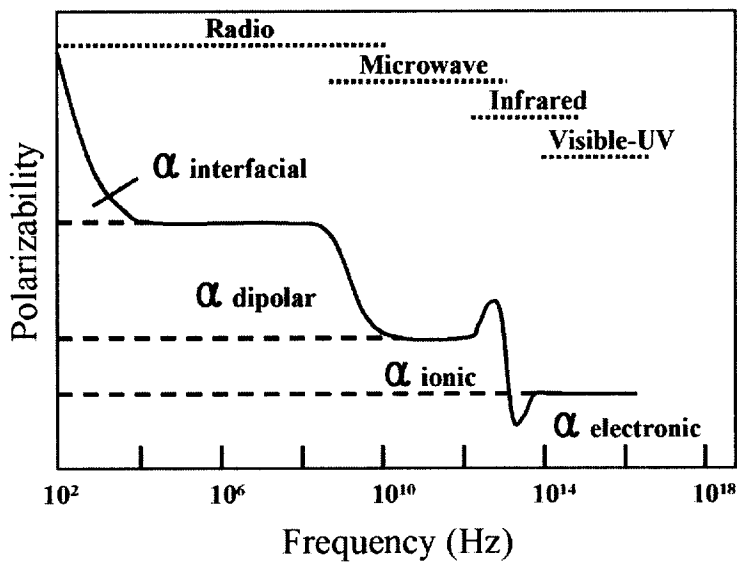


Fig. 7. Typical response of the total polarizability of a crystal as a function of electric field frequency

2-2-3. 마이크로파 가열의 특징 및 장점

기존의 적외선 열원을 이용한 가열방식에서는 전도, 대류 및 복사열에 의하여 반응물의 표면에서 내부로 가열하는 방식이므로 반응물 외부와 내부 온도의 차이를 최소화하기 위해 교반장치와 단열장치의 설치 및 상당한 시간이 필요하다. 한편 Fig. 9에서 보여지는 것처럼 마이크로파는 반응물 분자들의 회전에 의한 내부가열이 일어나므로 승온 중에도 반응물의 내부와 외부의 균일한 가열이 가능하며, 또한 마이크로파는 물질의 외형과는 무관하기 때문에 복잡한 형상의 물질에서도 거의 균일하게 반응이 가능하다. 주어진 Fig. 8과 같이 마이크로파 가열방식은 전지장내에서 반응물 자체가 발열하기 때문에 고온의 열에너지를 전달시키는 재래식 가열방식과 달리 가열에 필요한 시간을 크게 단축시킬 수 있으며 가열하는 전력의 조절이 용이하고, 상대적으로 응답이 빠른 가열방법이기 때문에 작업의 개시, 온도조절, 종료 등을 모두 단시간 내에 행할 수 있다. 이를 이용하여 고온 순간 살균공정 등에도 사용되고 있다. 그리고 재래식 가열방식은 반응물의 한 부분만을 가열한다는 것은 거의 불가능하지만 마이크로파 가열 시에는 반응물의 구성물질에 따라 지속적이고 충분한 에너지를 마이크로파를 흡수하는 반응물만 가열할 수 있게 조절함으로서 반응물의 열효율이 높아지고 기존 방식에 비해 수율을 향상시킬 수 있다. 이와 같은 마이크로파의 특징 및 장점을 이용하여 공업용 열원으로 마이크로파를 사용할 경우에 공정의 자동화, 고 효율화와 공정장치의 소형화, 공정시간 단축을 통한 설비 및 재고의 최소화, 작업환경의 개선과 작업의 안정도모, 청정에너지에 의한 무공해 공정, 우수한 재현성, 고품질 등의 장점으로 재래식 공정에 비하여 공정 시간이 약 70~80% 정도로 단축되고, 장치의 설치 면적이 약 5~10배 정도로 축소시킬 수 있고, 따라서 생산

원가를 약 20~40% 정도로 절약 할 수 있다. 이와 같이 공정의 도입 효율은 매우 높지만, 마이크로파의 특성을 잘 이해하고 가장 효율적인 용도로 선정되지 않으면 마이크로파 공정의 장점이 충분히 활용될 수 없다. 즉, 부피가 크고 복잡한 재료, 열전도도가 나쁜 재료, 내부 가열에 장시간이 요구되는 재료 등에 이용하는 것이 바람직하다.⁴⁴⁾

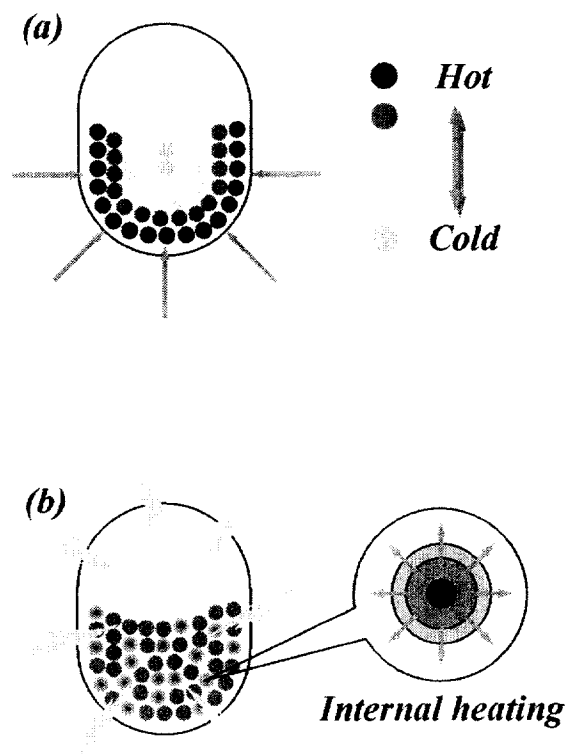


Fig. 8. The schematic representation of (a) conventional heating and (b) microwave heating.

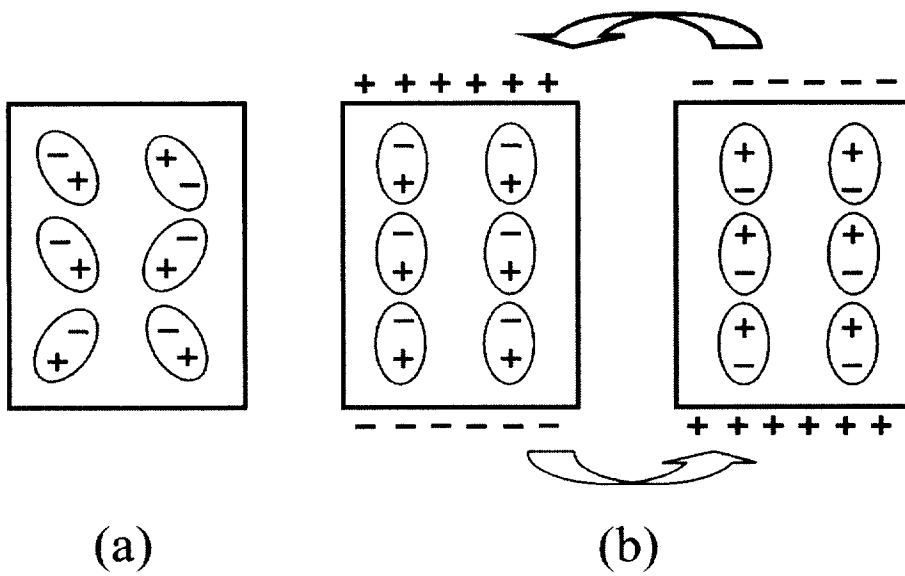


Fig. 9. The schematic of dipole polarization under microwaves: (a) without any constraint and (b) submitted to an alternating electric field with microwave frequency.

2-2-4. 마이크로파의 열적/비열적 효과

유기화학반응에서의 마이크로파는 열적 효과 (thermal effect) 및 비열적 효과 (non-thermal effect)로서 영향을 미치고 이로 인하여 마이크로파 조사에 의한 화학반응의 가속화가 일어난다. 예를 들면, 일반적으로 여러 종류의 화학 반응에 마이크로파가 조사되면 화학반응속도가 증가되어 재래식 합성법에 비하여 반응 시간이 급속히 짧아지고, 초기반응물 및 최종생성물의 화학구조가 복잡할수록 마이크로파의 가열 효과가 극대화된다.^{36,43)}

열적효과는 전기장하에서 분극화가 일어나면서 원자 또는 분자들의 마찰과 교반으로 인한 에너지 손실기구를 통하여 열이 방출되어 재료가 가열되며 이때 발생된 열원은 일종의 마찰열이라고 할 수 있으며 재래식 열적 효과와 거의 동일하다. 한편, 극성 분자와 비극성 분자의 흡수, 투과로 인한 선택적 가열 특성 때문에 과열 (superheating) 또는 열점 (hot spot)이 발생되어 유기합성 중에 핵 생성을 방해하게 된다. 이로 인하여 마이크로파의 비열적 효과가 발생하게 된다. 유기반응에서 비열적 효과는 분극효과에 의한 원자나 분자의 배향 및 충돌 횟수의 증가로 인한 엔트로피의 증가 또는 활성화 에너지의 감소로 반응속도가 증가한다고 보고되었다. 아래에 주어진 식(1)과 식(2)에 의해 설명할 수 있다.⁴³⁾

$$k = A \exp(- G / RT) \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

여기서, k 는 반응속도, A 는 상수, ΔG 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 절대 온도, ΔH 는 엔탈피, ΔS 는 엔트로피를 나타낸다. 반응 속도의 증가는 A 의 증가 또는 ΔG 의 감소를 의미한다. 마이크로파는 유기반응에

서 극성 분자들의 충돌을 증가시키므로 상수 A가 증가되거나 쌍극자들을 연속적으로 분극화시키므로 $T\Delta S$ 항이 증가되어서 ΔG 가 감소된다.^{45,46)}

제 3 장. 프탈로시안의 합성

3-1. 재래식 및 마이크로파 합성 장치

재래식 합성 장치로 출력 220W의 heating metal (250ml, Hana Co.), 반응시 정확한 온도 측정 및 제어를 위한 온도 제어기 (Hanyoug P100)와 부식을 막기 위해 테프론으로 코팅된 K형 열전대를 사용하였다. 반응 용기는 250 ml의 둥근 바닥 삼구 플라스크를 사용하였고, 반응용기에 열 손실을 막기 위해 유리섬유를 이용하여 단열 시켰으며 heating metal과 교반기, 테프론 교반봉, 냉각기, 열전대를 설치하였다.

마이크로파 합성 장치로는 가정용 전자레인지의 본체를 개조하여 출력 조절을 위한 마이크로파 어플리케이터를 장착하였고, 제작된 마이크로파 출력조절기를 주파수 2.45 GHz, 출력 600 W인 마그네트론에 연결하여 Fig. 10과 같이 가변식 마이크로파 합성 장치를 제작하였다. 마이크로파 합성 장치 내부에 균일한 조사를 위해 mode stirrer를 설치하였고, 테프론 코팅된 K형 열전대와 PID방식의 온도 제어기 (Europian 2416)를 연결하여 반응물의 온도를 측정 및 제어가 가능하도록 하였다. 또한 마이크로파 합성 장치 상부에는 지름 1cm 정도의 구멍을 세 개 뚫어서 합성장치 내부의 반응용기에 열전대, 응축기 및 테프론 교반봉을 삽입 설치하였고 삽입 부분 주위는 마이크로파의 누출을 막기 위해 테프론 재질로 밀폐하였다.

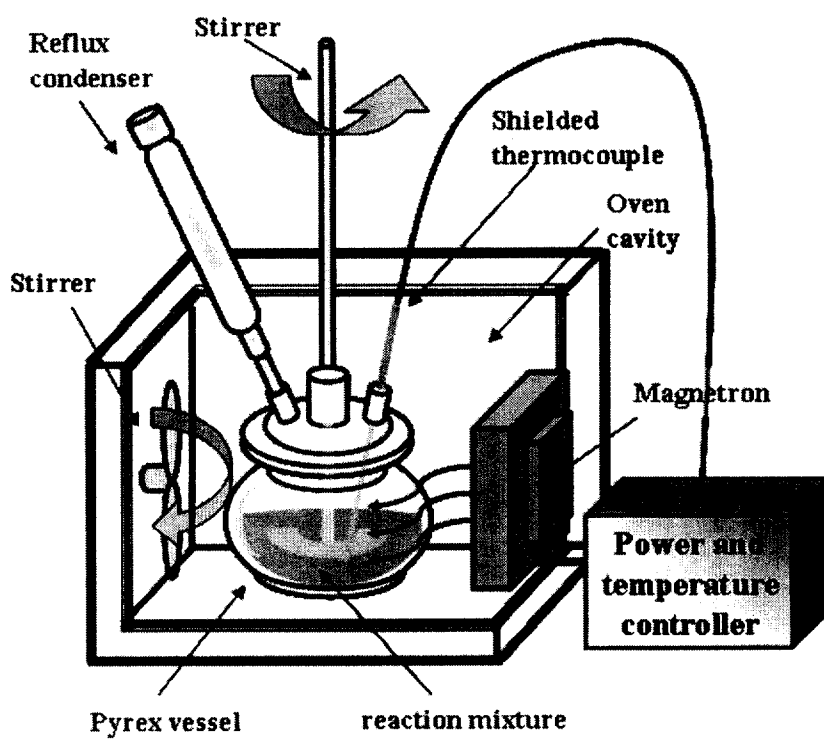


Fig. 10. The schematic diagram of microwave system.

3-2. 프탈로시아닌의 합성

3-2-1. 시 약

본 실험에서 사용된 물질들은 모두 정제 없이 그대로 사용되었으며, 출발물질로 titanium(IV) butoxide (Aldrich Chemical Co., 순도: 97%), phthalonitrile, (Acros Organics Chemical Co., 순도: 98%) 및 urea (Duksan Chemical Co., 순도: 99%)가 사용하였고, 열전달 매체로 사용된 용매는 quinoline (Junsei Chemical Co., 순도: 99%), n-methyl-2-pyrrolidone (Junsei Chemical Co., 순도: 99.0%) 및 1-octanol (Aldrich Chemical Co., 순도: 99%)을 사용하였다. 합성된 시료의 정제는 sulfuric acid (Matsunoen Chemicals LTD., 농도 98%)를 사용하였다.

3-2-2. 실험방법

3-2-2-1. 제래식 합성

반응용기 내부의 미량의 수분을 제거하기 위해 용기를 불로 달군 후 사용하였다. 삼구 둥근 바닥 플라스크에 50ml의 quinoline을 투입하고 출발 물질인 phthalonitrile (13.07g, 0.1mol)과 urea (3.0g, 0.05mol)를 첨가한 후 교반봉으로 서서히 교반하면서 titanium(IV) butoxide (8.77g, 0.025mol)를 조금씩 적하하였다. 반응 혼합물은 출발 물질인 phthalonitrile과 urea의 용융점이 약 130℃이상이므로 온도 조절기를 이용하여 5℃/min의 승온 속도로 130~210℃까지 가열한 후, 반응 시간을 1~8 h 동안 유지시켰다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각 시킨 후, 감압 여과하여 용매를 제거하고

메탄올과 증류수로 세척하였다. 시료를 정제하기 위하여 5% 황산수용액으로 30분 동안 교반한 후, 증류수로 세정하였다. 얻어진 푸른색의 결정은 70℃에서 12 h동안 열풍 건조하였다. 위 실험과 동일한 방법으로 용매를 n-methyl-2-pyrrolidone과 1-octanol로 차례대로 바꾸어 실험을 행하였다.

3-2-2-2. 마이크로파 합성

실험실용 마이크로파 합성 장치를 사용하여 교반장치 없이 마이크로파 출력 400 W로 고정하여 quinoline을 용매로 사용한 반응물을 2~4분 동안 조사한 후 냉각시킨 다음, 감압여과 방식으로 메탄올과 증류수로 세척, 여과하고 5% 황산수용액을 이용한 정제과정을 거친 후 70℃에서 12 h동안 열풍 건조하여 푸른색의 결정을 얻었다.

또한, 재래식 합성 방법과 동일한 방법으로 마이크로파 합성 장치를 사용하여 여러 온도와 시간에서 용매별로 얻어진 푸른색의 시료결정들을 메탄올과 증류수로 세척, 건조하였다.

3-2-3. 특성분석

3-2-3-1. X-ray Diffraction

제조된 시료들의 상동정과 각 온도에서 합성된 시료의 상전이를 조사하기 위하여 분말을 X-선 회절장치를 사용하여 분석하였다. 측정 장치는 X'pert MPD system (Philips Co., Ltd. England)을 사용하였으며, 측정조건은 CuK α , 40 kV-30 mA, scanning speed 3°C/min, 0.50 slit계, 측정범위는 $2\theta = 5\sim 45^\circ$ 로 하였다.

3-2-3-2. Scanning Electron Microscopy

알루미늄 재질 시료 고정핀 위에 메탄올에 분산된 시료를 피펫을 사용하여 적하시키고 건조하여 골드코팅을 행한 후, S-2400 (Hitachi Co., Ltd, Japan) 주사전자현미경으로 측정하여 입자형상 및 입자크기 조사하였다.

3-2-3-3. Transmission Electron Microscopy

메탄올에 분산된 시료를 carbon 박막 코팅된 3.05 mm gird에 딥핑법으로 적하시킨 후, TEM-2010 (JEOL Co., Ltd, Japan) 투과전자현미경으로 측정하여 입자형상 및 입자크기를 각각 측정하였다.

3-2-3-4. Fourier Transfer Infrared Spectroscopy

제조된 시료들의 구조분석을 하기 위하여 KBr에 시료를 넣어 고압에서 pellet을 제조한 후, IFS880 (Bruke Co., Ltd, U.S.A.)를 사용하여 시료들의 IR-spectra를 측정하였다.

3-2-3-5. Uv-Vis Spectroscopy

제조된 시료들의 분광특성을 조사하기 위하여 UV-vis absorption 스펙트럼은 UV 분광 광도계 (M-3150, Shimadzu Co., Ltd.)를 이용하여 측정하였다.

3-2-3-6. 적층형 유기 감광체 제작과 PIDC 측정

CTM 층으로 TiOPc (2.53g)를 고분자 binder인 polyvinylbutyral (1.27g)과 분산제 (1.27g)를 1:1의 중량 비로 tetrahydrofuran(THF)에 용해시키고, 1 mm glass bead로 5 h동안 밀링기에서 밀링 작업 후, THF을 이용하여 시료를 분산시켜 Al 드럼위에 10 min 동안 코팅시킨다. 80℃ 이상의 온도에서 감압하여 용매를 제거한 후 이 필름은 60℃에서 2 h동안 감압조건 하에서 건조시켰다.

CTM 층으로 oxadiazole 과 binder인 polyvinylbutyral과 1:1 비율로서 혼합하였다. 각 시료들은 THF에 용해한 후에 진동형 밀링기를 이용하여 24 h동안 혼합, 교반하여 제작하였다. 이때 고형분의 농도는 30 wt%로

하였다. 제작한 CTM용액은 안정성을 위해 2일간 방치 후에 드림 코팅기를 사용하여 CGL위에 건조된 박막두께가 20 μm 로 되도록 도포하였고, 동일한 방법으로 60℃에서 2 h동안 진공건조기에서 건조시켰다.

상기와 같이 제작된 적층형 시편의 감광특성을 조사하기 위하여 PDT 1000-L (QEA Co., Ltd.)을 이용하였다.

3-3. 결과 및 고찰

3-3-1. 재래식 및 마이크로파 합성 수율 비교

옥소 티타늄 프탈로시아닌의 합성시, urea함량의 영향을 살펴보기 위해 urea의 mol비를 달리하여 합성한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 나타난 것과 같이 urea의 첨가 비율이 0.5 mol 까지는 급속히 수율이 증가하다가 더 이상 증가하지 않는 경향을 나타낸다. 즉, 0.5 mol의 urea 첨가 비율이 가장 적합한 것으로 보인다. 이는 urea에서 발생된 암모니아가 지방성의 아민과 티타늄 알콕시화물 사이에 배향성을 증가시키므로 결정 생성을 증가시켜 주기 때문이다.

합성온도와는 무관하게 일정한 마이크로파 출력 하에서 합성시간만을 변화시켰을 때 본 합성은 초급속 가열형태의 합성이 행하여 졌으며, 마이크로파의 급속한 가열로 인한 옥소티타늄 프탈로시아닌 합성 수율의 결과를 Table 2에 나타내었다. 3~5 분 정도의 짧은 시간 조사만으로 1~8 h의 조사와 비슷한 수율을 나타냄을 볼 수 있다. 이는 마이크로파의 분극 효과에 따른 분자 간의 급속한 마찰로 인한 엔트로피의 증가와 반응 물질이 신속하게 충분한 반응에너지를 가질 수 있기 때문에 빠른 반응속도를 가지는 것으로 보인다.

재래식 및 마이크로파 열원을 비교하기 위해 동일한 조건으로 여러 온도와 시간범위에서 옥소티타늄 프탈로시아닌을 합성한 결과, 이들의 합성 수율을 Table 3에 나타내었다. 합성 용매로 quinoline를 사용하여 최적의 합성 조건을 얻기 위해 130~210℃ 온도 영역과 1~8 h동안 합성한 결과를 분석해보면, 반응 온도가 올라갈수록 수율이 증가하는 것으로 나타나며 170℃ 이상의 영역에서는 큰 수율의 변화는 없었다. 재래식 합성 방법과 마이크로파 합성법의 수율은 거의 유사함을 알 수 있다. n-methyl-

2-pyrrolidone와 1-octanol를 용매로 사용하여 130~170℃의 온도범위에서 4 h동안 합성한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3의 각 용매별로 합성한 수율결과를 보면 n-methyl-2-pyrrolidone를 용매로 사용하여 합성한 경우, 온도가 증가할수록 수율이 증가하는 경향을 보였으나, 1-octanol를 용매로 사용한 경우에는 150℃에서 가장 높은 수율을 보였다. 즉, 사용하는 용매의 종류에 따라 옥소티타늄 프탈로시아닌의 합성수율이 변하는 것을 알 수 있으며, 이는 용매의 유전상수 또는 극성화도의 정도가 합성반응에 영향을 미쳤다고 사료된다.

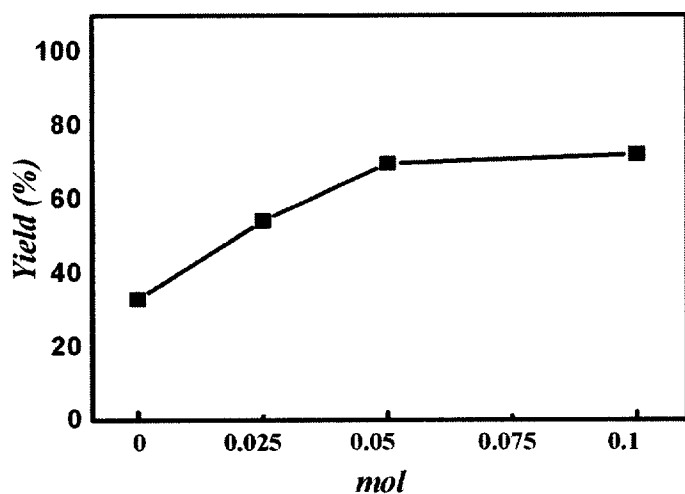


Fig. 11. Yield trend of samples synthesized at various mol of urea with 1-octanol using conventional synthetic method.

Table 2. The yields of samples synthesized at various time with 400 W of input power by using rapid microwave heating.

Solvent	Power (W)	Time (min)	Yield (%)
Quinoline	400	3	61.34
		4	76.68
		5	61.13

Table 3. The yields of samples synthesized at various temperature and time with various solvent by using the conventional and microwave synthetic methods.

Condition			Conventional Synthesis	Microwave Synthesis
Solvent	Temp (°C)	Time (h)	Yield (%)	Yield (%)
Quinoline	130	4	40.11	41.50
	150	4	73.62	74.73
	170	1	71.20	72.17
		4	78.90	75.64
		8	76.89	78.00
	190	4	80.08	77.59
	210	4	75.08	78.14
NMP	130	4	28.52	30.74
	150	4	42.05	42.68
	170	4	52.87	48.78
Octanol	130	4	62.80	61.34
	150	4	84.59	76.68
	170	4	62.80	61.13

3-3-2. 결정상 특성

3~5분 동안 마이크로파를 조사하여 급속히 가열된 조건에서 합성한 옥소티타늄 프탈로시아닌의 결정상을 Fig. 12에 나타내었다. 재래식으로 합성한 크루드의 결정상과 같은 β 결정상으로 존재함을 볼 수 있다.

마이크로파 재래식 합성방법과 마이크로파 합성방법을 통하여 용매별로 합성온도 및 시간의 변화에 따라 합성된 옥소티타늄 프탈로시아닌의 결정상 특성을 분석하기 위해 여러 용매로 합성된 시료들의 X선 회절 패턴 결과를 Figs. 13~15에 나타내었다. 주어진 Figs. 13~15의 XRD 패턴들을 살펴보면, 재래식과 마이크로파 합성법으로 제작된 시료들은 모두 β 결정상의 옥소티타늄 프탈로시아닌으로 합성되었다. 한편, 용매로 quinoline을 사용한 경우, 재래식 합성법으로 합성한 시료에서는 온도가 높아질수록 β 결정상의 피크가 증가하였으나, 마이크로파 합성법으로 합성된 시료에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 1-octanol 및 NMP를 용매로 합성한 시료는 재래식과 마이크로파 합성법에서 모두 비슷한 β 결정성의 피크를 나타내었다. 즉, quinoline 용매를 사용한 경우, 정확한 메커니즘은 규명되었지 않았지만, 마이크로파의 비열적 효과가 영향을 미쳤으리라 사료된다.

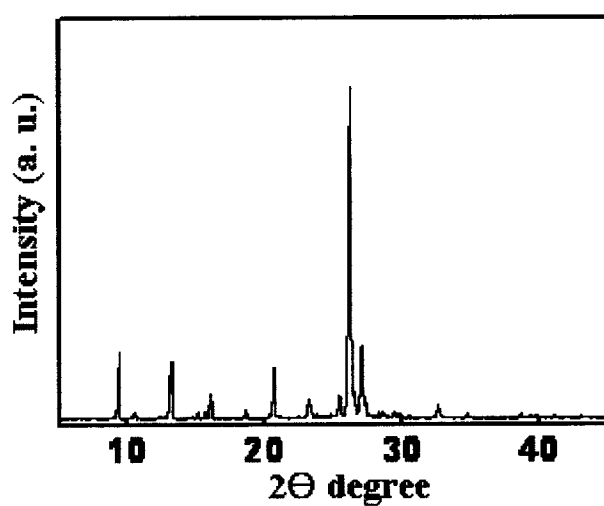


Fig. 12. XRD patterns of samples synthesized with input power of 400W by using rapid microwave heating.

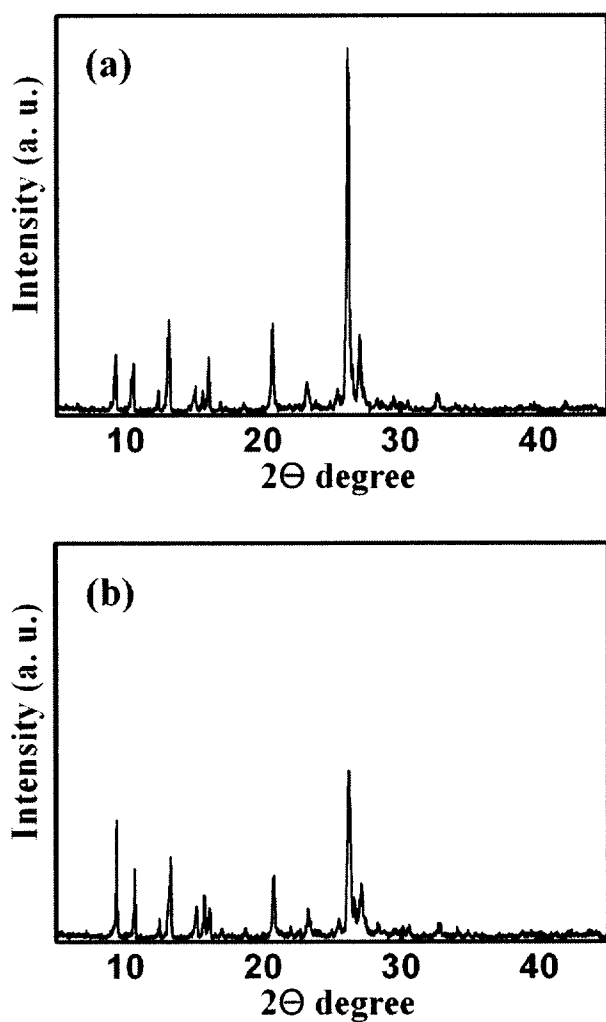


Fig. 13. XRD patterns of samples synthesized with quinoline at 170°C for 1 h by using (a) the conventional synthetic method and (b) microwave synthetic methods.

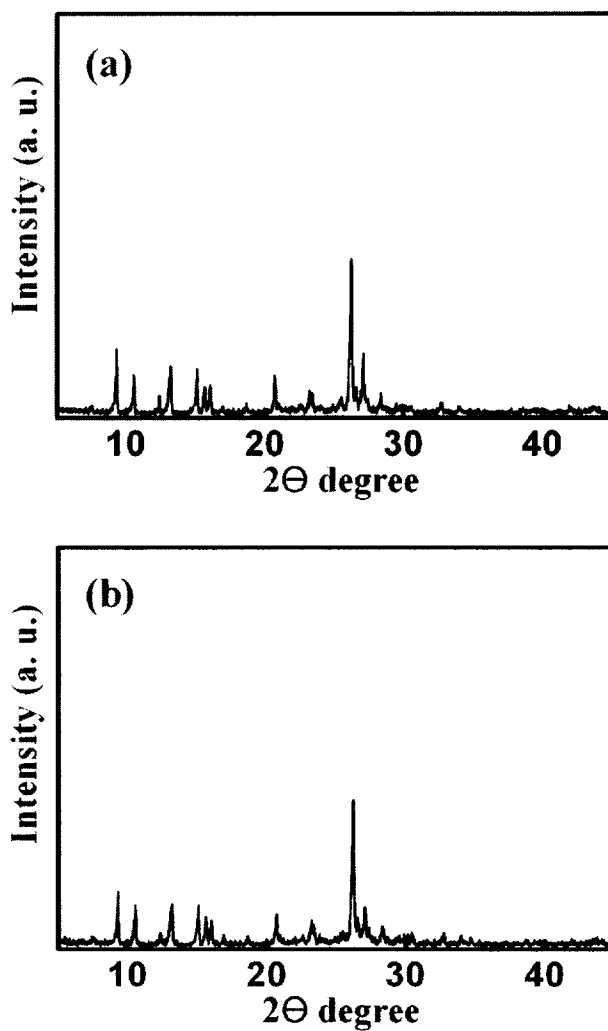


Fig. 14. XRD patterns of samples synthesized with NMP at 170°C for 1 h by using (a) the conventional synthetic method and (b) microwave synthetic methods.

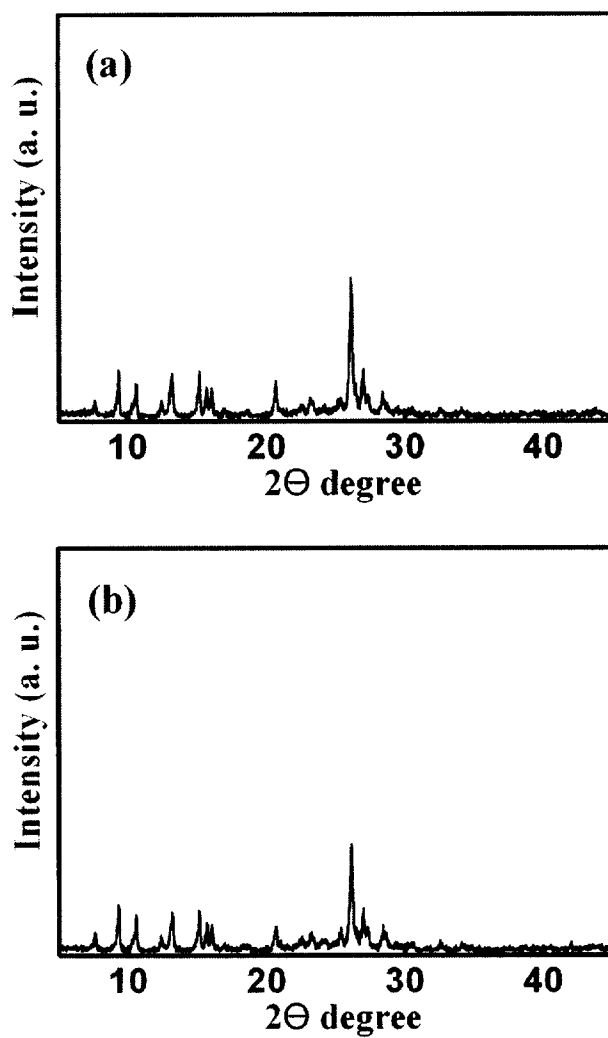


Fig. 15. XRD patterns of samples synthesized with 1-octanol at 170°C for 1 h by using (a) the conventional synthetic method and (b) microwave synthetic methods.

3-3-3. 미세구조 특성

용매 및 합성온도에 따른 재래식 및 마이크로파 가열방식으로 반응물들을 가열했을 때, 각 용매별로 얻어진 시료의 전자현미경 사진을 Fig. 19에 나타내었다. 용매별로 형성된 입자들의 모양이 모두 상이한 것을 알 수 있다. quinoline을 용매로 사용하여 합성한 시료는 판상과 침상 입자들이 응집된 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 재래식으로 합성한 시료에 비해 마이크로파로 합성한 시료들이 매끈한 표면을 가지는 것을 확인할 수 있다. NMP를 용매로 사용한 경우에는 다른 시료들에 비해 작은 각진 입자들로 존재하며 마이크로파 가열방식이 재래식 가열방식에 비해 상대적으로 균일한 것으로 확인된다. 이는 마이크로파 가열방식이 재래식 가열방식과 다른 향상된 확산능, 선택적인 가열, 균일한 가열 효과를 제공하기 때문이라 사료된다. 합성용매를 1-octanol로 사용한 경우에는 재래식 및 마이크로파 합성법과 큰 차이가 관찰되지 않았다. 한편, 합성온도에 따른 입자모양과 크기의 변화는 크게 차이 나지 않았다

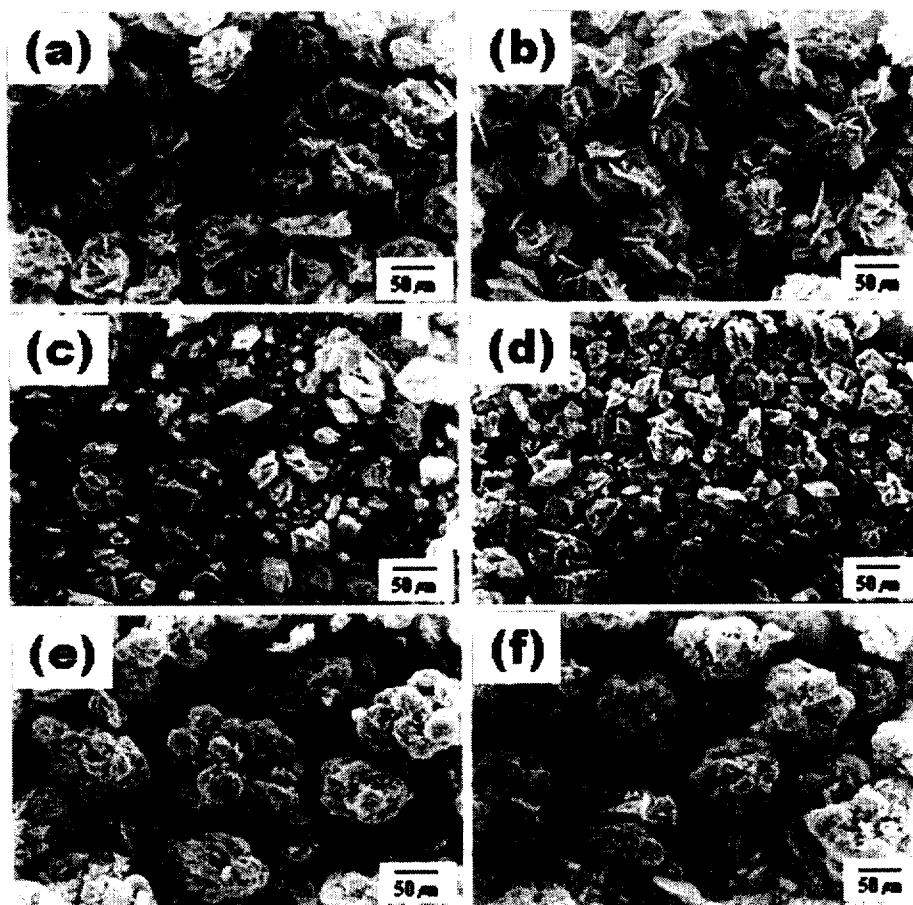


Fig. 16. SEM micrographs of the samples synthesized at 170°C for 4 h with (a) quinoline, (c) NMP and (e) 1-octanol by using the conventional synthetic method and with (b) quinoline, (d) NMP and (f) 1-octanol by using the microwave synthetic method.

3-3-4. 구조학적 특성

재래식 합성법과 마이크로파 합성법으로 1-octanol을 사용하여 170℃에서 1 h동안 합성된 시료들을 FT-IR을 이용하여 분석한 결과, 이들의 FT-IR 스펙트라를 Fig. 17에 나타내었다. 옥소티타늄 프탈로시아닌의 결합구조가 C-C macro cycle ring (571 cm^{-1}) out-of-plane ($722, 881\text{ cm}^{-1}$), C-N stretching (777 cm^{-1}), C-N in pyrrole (1061 cm^{-1}), C-H in plane (1111 cm^{-1}), C-H in isoIndole ($1322, 1401\text{ cm}^{-1}$)로 분석된다. 따라서 두 합성법으로 합성된 프탈로시아닌은 TiOPc 결합구조임을 확인할 수 있다.

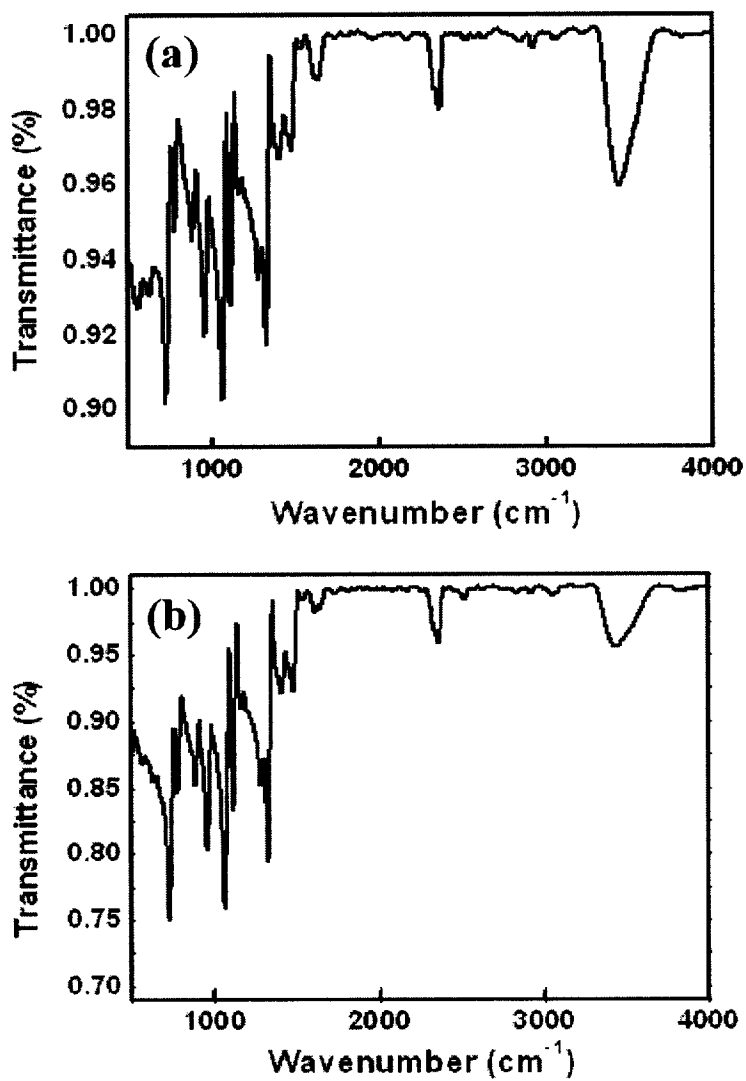


Fig. 17. FT-IR of samples synthesized with 1-octanol at 170°C for 1 h by using (a) the conventional and (b) microwave synthetic methods.

3-3-5. 분광학적 특성

여러 용매를 사용하여 재래식 및 마이크로파 합성법으로 합성된 시료들의 흡광 특성을 살펴보기 위하여 tetrahydrofuran에 용해시킨 용액상태의 시료들을 1×10^{-4} 농도로 측정된 결과를 Figs. 18~20에 나타내었다. 주어진 그림에서 재래식 합성법과 마이크로파 합성법에 의하여 합성된 시료들의 흡수되는 최대 흡수 파장은 약 688 nm로 모두 동일하게 나타났지만, quinoline을 용매로 사용한 UV 스펙트럼 다른 용매에 비해 낮음으로 보아 얻어진 시료의 결정 크기의 차이로 인해 용매의 용해성이 다를 수 있다.

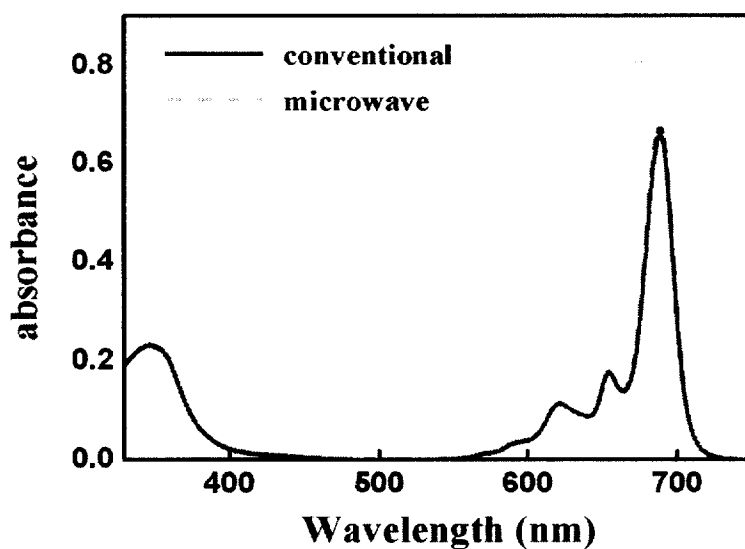


Fig. 18. UV-Visible absorption spectra of crude oxotitanium phthalocyanine synthesized with 1-octanol at 170°C for 1 h using by the conventional and microwave synthetic methods.

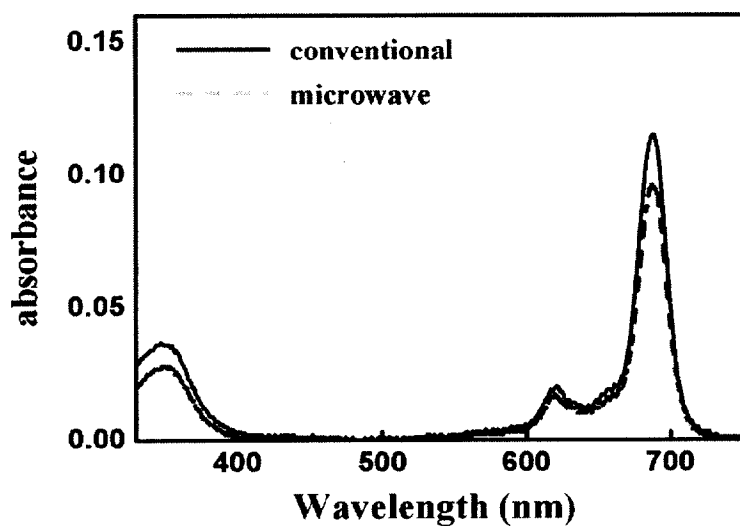


Fig. 19. UV-Visible absorption spectra of crude oxotitanium phthalocyanine synthesized with quinoline at 170°C for 1 h using by the conventional and microwave synthetic methods.

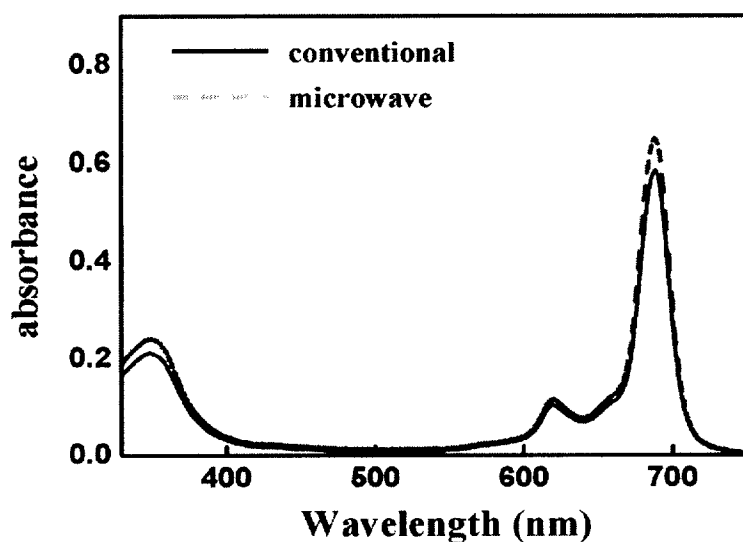


Fig. 20. UV-Visible absorption spectra of crude oxotitanium phthalocyanine synthesized with NMP at 170°C for 1 h using by the conventional and microwave synthetic methods.

3-3-6. 광감광적 특성

재래식 및 마이크로파 합성법으로 얻어진 시료들을 이용하여 제작된 유기 감광체의 표면전위를 측정하여 전자사진 특성을 조사한 결과를 Table 4 에 나타내었다. 재래식 합성법에 비해 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들이 높은 감도와 낮은 최종전위를 나타냄이 관찰되었다. 이는 재래식 및 마이크로파 시료들은 모두 β 결정형을 가지고 있지만, 재래식에 비하여 마이크로파 시료들의 입자형성 및 크기가 작고 균일하기 때문이라고 사료된다.

한편, 크루드 옥소티타늄 프탈로시아닌로서는 감광 특성이 매우 열악하여 상업화 제품으로 사용될 수 없다고 사료된다. 따라서 크루드 옥소티타늄 프탈로시아닌을 상업화 제품으로 응용하기 위하여, 산처리에 의한 재결정화 공정을 거쳐야 한다고 사료된다.

Table 4. PIDC data of samples synthesized with various solvents at 130°C for 1h by using the conventional and microwave synthetic methods.

Condition		Charge Acceptance	Dark Decay		PIDC		
		V _{DDP} (V)	DD1 (%)	DD5 (%)	E _{1/2} (uJ/cm)	E ₁₀₀ (uJ/cm)	V _F (V)
conventional synthetic method	quinoline	629.32	94.3	84.2	0.393	5.392	55.07
	NMP	698.37	98.6	95.7	0.537	6.154	50.48
	1-octanol	709.94	98.6	94.9	0.242	0.801	35.24
microwave synthetic method	quinoline	608.54	96.4	90.0	0.396	4.372	47.85
	NMP	676.18	99.0	96.5	0.721	10.193	68.19
	1-octanol	699.83	98.9	95.7	0.258	1.066	39.20

제 4 장. 프탈로시아닌의 재결정화

4-1. 시 약

본 실험에서는 앞서 합성한 옥소티타늄 프탈로시아닌 크루드와 sulfuric acid (Matsunoen Chemicals Ltd., 농도 98%), ammonia water (Duksan Chemical Co., NH_3 : 28%)는 무정형 시료를 제조하는 목적으로 사용하였다. chlorobenzen (Junsei Chemical Co., 순도 99.5%), isopropyl alcohol (Duksan Chemical Co., 순도: 99.5%) 및 n-methyl-2-pyrrolidone (Junsei Chemical Co., 순도: 99.0%)은 상전이 역할을 하는 용매로 정제 없이 사용하였다.

4-2. 실험방법

4-2-1. 산처리화

옥소티타늄 프탈로시아닌 크루드 10 g을 98% 황산 500g 에 5℃이하로 온도를 유지하면서 녹인 후 2 h동안 온도를 유지하면서 교반하였다. 교반이 끝난 반응물을 물 2,000 g과 메탄올 2,000 g의 혼합용액에 부가하고 온도를 20℃이하로 유지하면서 15min 동안 교반하였다. 교반이 끝나면 여과를 하고 메탄올, 1% 암모니아수 순으로 세척을 한 후 물로서 여액의 pH가 중성이 될 때까지 세척하였다. 건조기에서 70℃로 24 h동안 열풍 건조한 후, 무정형의 옥소티타늄 프탈로시아닌을 얻었다.

4-2-2. 재래식 재결정화

본 실험에서 옥소티타늄 프탈로시아닌의 상변화 과정을 Fig. 20에 간략하게 나타내었다. 삼구 둥근 바닥 플라스크에 옥소티타늄 프탈로시아닌 크루드 5 g을 넣고 NMP 50 g과 증류수 50 g 투입한 후, 교반봉으로 서서히 교반하면서 재래식 가열법으로 온도 조절기를 이용하여 5 °C/min의 승온 속도로 60~100°C까지 가열하여 1 h 동안 유지시켰다. 또한 60°C에서 1~8 h 동안 가열하였다. 반응이 완료된 후 상온으로 냉각 시킨 다음 메탄올 100g을 첨가하여 1 h동안 교반시킨 다음, 감압 여과하여 용매를 제거하고 메탄올로 세척하였다. 얻어진 푸른색의 결정은 70°C에서 12 h동안 열풍 건조하였다. 상기와 동일한 방법으로 NMP대신에 isopropanol 및 chlorobenzene:water 혼합용매를 차례대로 변경하여 실험을 행하였다.

4-2-3. 마이크로파 재결정화

재래식 합성 방법과 동일한 양의 옥소티타늄 프탈로시아닌과 NMP, 증류수를 반응용기에 투입한 후 Fig. 10과 같은 마이크로파 가열 장치를 이용하여 같은 조건의 온도와 시간범위로 마이크로파를 조사한 후, 실온으로 냉각시킨 다음, 메탄올 100 g을 부가하여 1 h동안 교반한 후 감압 여과 방식을 이용하여 메탄올로 세척 여과하였다. 70°C에서 24 h동안 열풍 건조 하였다. 상기와 동일한 방법으로 NMP 대신에 isopropanol 및 chlorobenzene:water 혼합용매를 차례대로 변경하여 실험을 행하였다.

4-2-4. 특성 분석

시료들의 특성분석은 제 3 장에서 언급된 X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, FT-IR, UV-Vis spectroscopy 및 PIDC 측정을 통해서 분석을 행하였다.

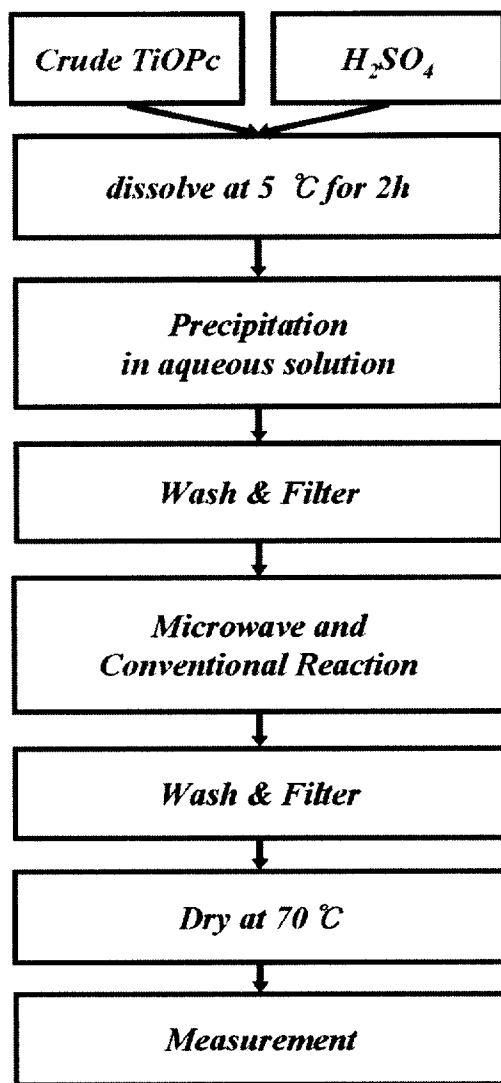


Fig. 21. Flow chart for the phase transformation of oxotitanium phthalocyanines.

4-3. 결과 및 고찰

4-3-1. 재결정화 특성

TiOPc 쿠르드로부터 산처리를 통하여 Fig. 22에서 나타난 X-ray 회절 패턴처럼 결정상이 존재하지 않는 무정형의 옥소티타늄 프탈로시아닌이 얻어졌다. 이 무정형의 시료를 NMP:water의 혼합용매를 이용하여 재래식과 마이크로파열원으로 재결정화 시킨 최종 시료들의 상전이 및 결정상 특성을 분석하기 위하여 60℃, 80℃ 및 100℃에서 1 h동안 반응시킨 최종 시료들의 X선 회절 분석 결과를 Figs. 23~24에 나타내었다. 재래식 공정의 경우 60℃에서 m 결정상과 a 결정상이 공존하였고, 80℃ 및 100℃에서 반응된 시료들에서는 m 결정피크가 낮아지고 a 결정상이 잘 발달되었음을 알 수 있고, 60℃에서 반응시간을 달리하여 1~8 h로 반응시킨 경우는 온도가 높아질수록 m 결정피크가 더 상승하였다. 한편 마이크로파를 이용한 공정에서는 60℃에서는 마찬가지로 m 결정상과 a 결정상이 공존하였으나 80℃ 및 100℃에서 반응된 시료들에서는 a 결정피크는 아주 낮아지고, m 결정상이 더 발달되었음을 알 수 있다.

같은 온도 범위 내에서 1 h동안 NMP만을 용매로 사용하여 재래식과 마이크로파 열원으로 재결정화 시킨 시료들의 XRD 분석 결과를 Fig. 25에 나타내었다. 주어진 Fig. 25에서 보여 지듯이 60℃~100℃에서 β 결정상과 a 결정상이 공존하고 반응온도가 높아질수록 a 결정상의 피크가 낮아지는 경향을 보였다.

Chlorobenzene:water 혼합용매로 재결정화 시킨 시료들의 결정상 특성은 Fig. 26에 나타내었다. 이 그림을 살펴보면, 재래식 및 마이크로파 재결정화법에서 가열방식 모두 온도범위에서 거의 동일한 γ 결정상의 피크

가 나타났다. 이는 TiOPc의 재결정화 거동은 마이크로파의 비열적효과 보다는 용매특성에 기인하여 재결정화 거동에 크게 영향을 미친다고 사료 된다.

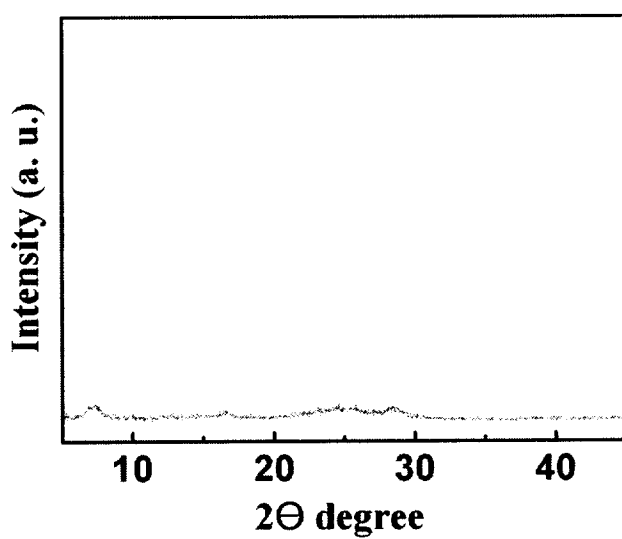


Fig. 22. XRD pattern of amorphous oxotitanium phthalocyanine prepared by acid treatment.

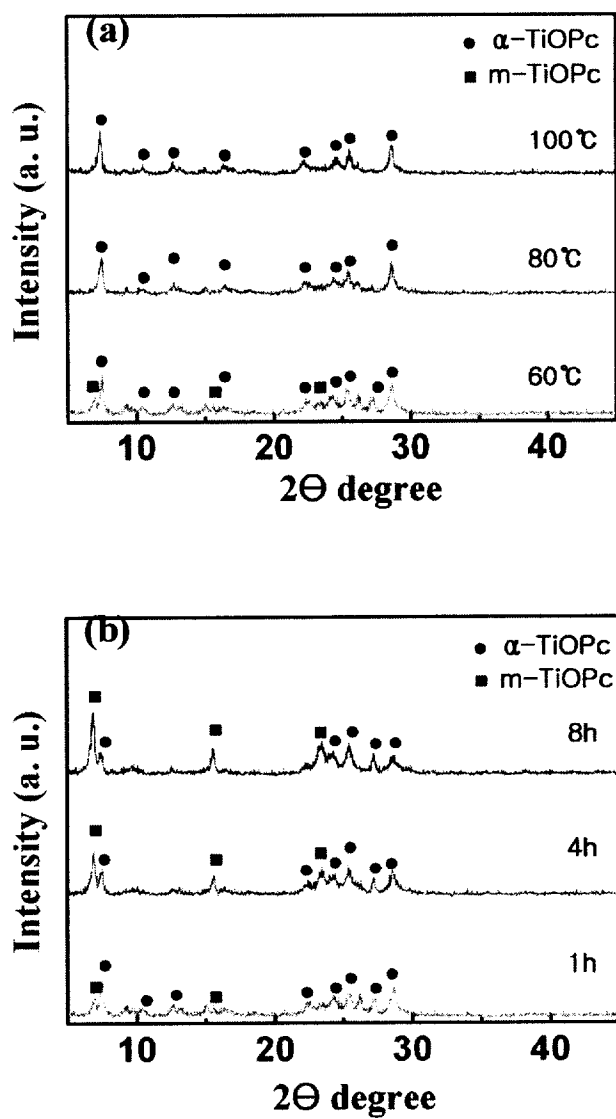


Fig. 23. XRD patterns of samples recrystallized with NMP/water mixing solvent at (a) various temperature for (b) various time by using conventional heating.

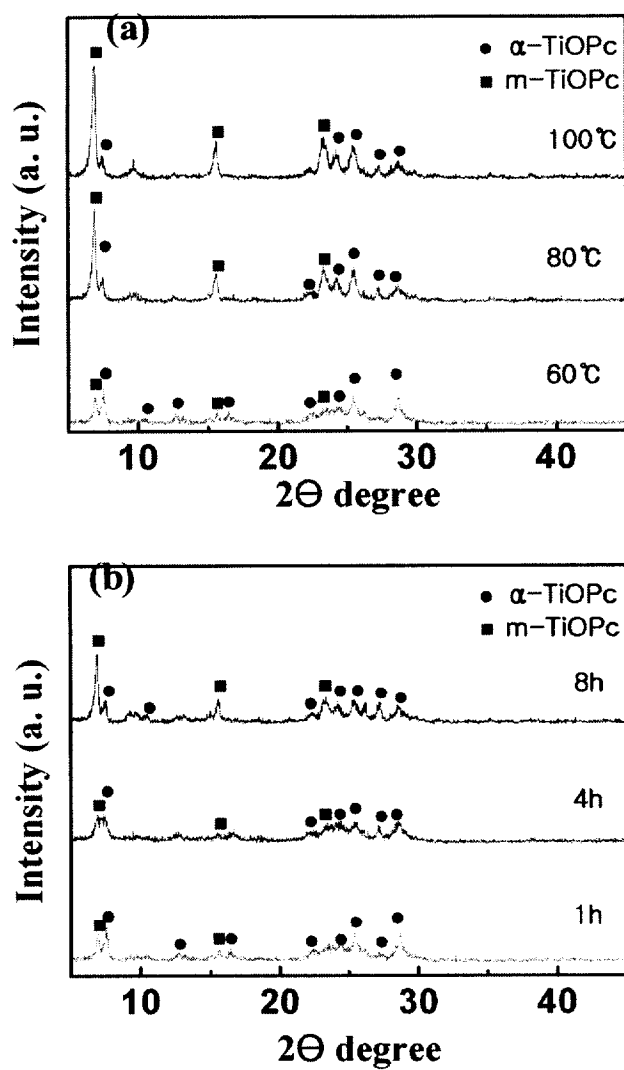


Fig. 24. XRD patterns of samples recrystallized with NMP/water mixing solution at (a) various temperature for (b) various time by using microwave heating.

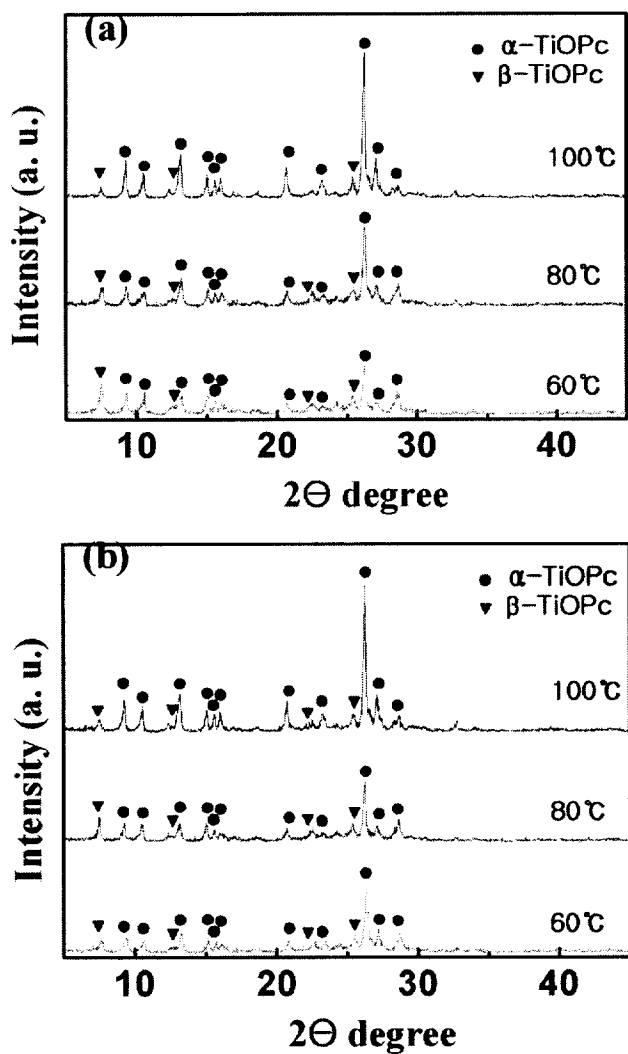


Fig. 25 XRD patterns of samples recrystallized with NMP solvent at various temperature for 1 h by using (a) the conventional and (b) microwave heating.

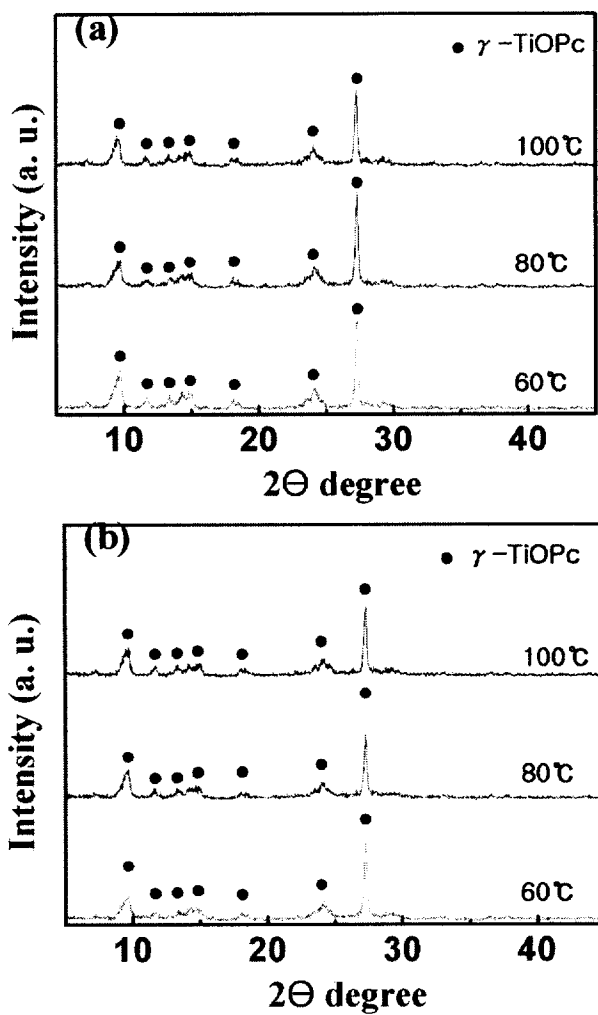


Fig. 26. XRD patterns of samples recrystallized with chlorobenzene/water mixing solvent at various temperature for 1 h by using the (a) conventional and (b) microwave heating.

4-3-2. 미세구조 특성

옥소티타늄 프탈로시아닌의 여러 결정상을 살펴보기 위해 얻어진 시료들의 투과전자현미경 사진들을 Fig. 27에 나타내었다. 주어진 Fig. 27을 살펴보면, 옥소티타늄 프탈로시아닌의 다양한 결정상을 나타내었다. (a)는 합성된 쿠르드 상태의 TiOPc를 3만배로 확대하여 나타낸 사진이다. (b)는 산처리 후에 결정상이 존재하지 않는 무정형의 TiOPc의 사진이고, (c)는 monochlorobenzene:water으로 상전이 된 γ 결정상의 프탈로시아닌을 나타낸다. (d)와 (e)는 각각 NMP:water 혼합용매를 사용하여 마이크로파와 재래식 열원으로 재결정화된 m 결정상과 a 결정상으로 상전이가 일어난 사진을 각각 나타낸다. 이는 결정상의 종류에 따라 TiOPc의 미세구조가 상이함을 알 수 있다.

용매 및 온도 변화에 따른 입자의 미세구조와 크기변화를 관찰하기 위하여 얻어진 시료들의 사진을 Figs. 28~30에 나타내었다 NMP 용매만을 사용하여 재래식 및 마이크로파 열원으로 재결정화 시킨 경우에는 Fig. 30에서 보여 지듯이 30~100 nm정도의 각이진 입자모양을 갖는 a 결정상과 수백 나노미터 이상의 β 결정상이 섞여있는 상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 주어진 Fig. 28을 살펴보면, NMP:water 용매 내에서는 60℃에서 a 결정상과 m 결정상이 공존하였고 온도의 상승에 따라 m 결정피크가 없어지고 a 결정상만이 보여졌다. NMP:water 혼합용매를 사용한 경우와 NMP 단독용매를 사용한 경우에 재결정화 거동이 매우 상이함을 알 수 있다. 이는 프탈로시아닌과 불용성인 물이 무정형의 입자주위를 둘러싸서 결정의 성장을 억제하여 안정상태인 β 결정상의 성장을 막고 준안정상태의 a 결정상으로 결정전이가 나타난다고 사료된다.

주어진 Fig. 28을 살펴보면, NMP:water 혼합용매를 사용한 경우, β 결

정상이 아닌 긴 침상형의 m 결정상의 성장은 재래식 열원을 사용하였을 경우에는 충분한 시간을 가했을 경우에 생기지만 마이크로파 조사 하에서는 한시간정도의 짧은 시간에도 m 결정피크가 나타나며 재결정화 온도가 상승됨에 따라 a 결정 피크가 낮아지고 m 결정피크가 높아지는 것을 볼 수 있다. 재래식 가열원에 비해서 마이크로파 열원에서 m 결정상의 성장이 효율적임을 알 수 있으며 이는 마이크로파의 비열적 효과인 향상된 확산효과에 의하여 결정성장이 영향을 미치는 것으로 보인다.

주어진 Fig. 29를 살펴보면, chlorobenzene:water 혼합용매를 사용한 경우, 마이크로파 조사, 재결정화 온도 및 시간과는 무관하게 거의 비슷한 미세구조인 약 30~100 nm정도 크기의 각진 타원형 γ 결정상 나노 입자들이 존재하였다. 이 조건에서는 재결정화 거동에 용매효과가 마이크로파 비열적효과에 비하여 크게 작용하였다고 사료된다.

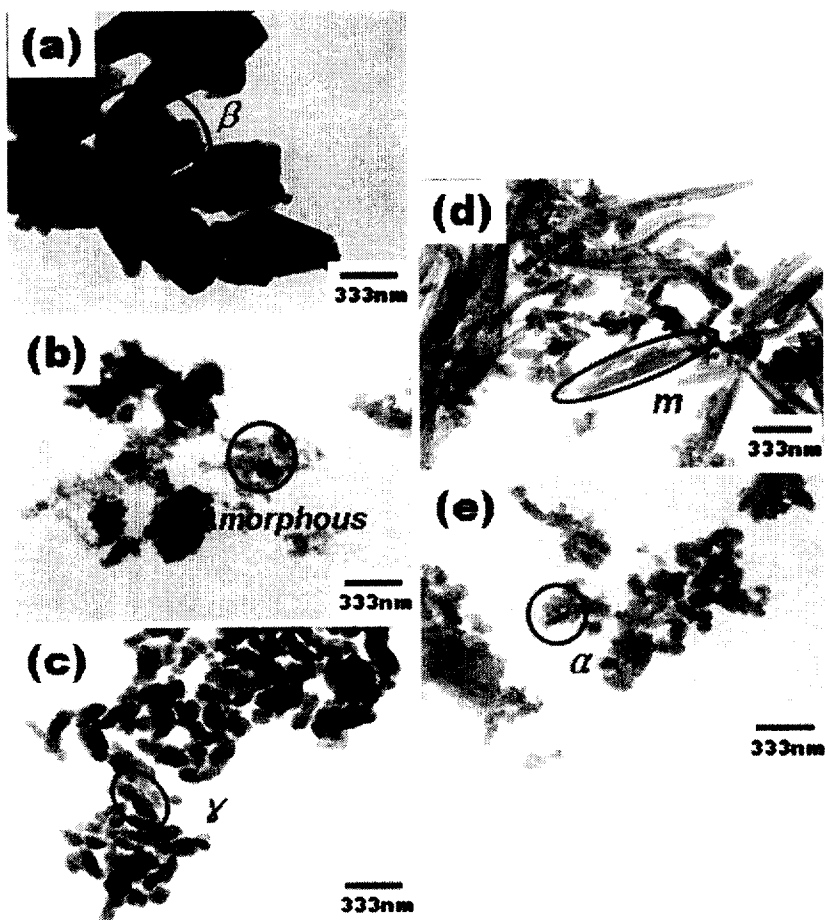


Fig. 27. TEM micrographs of oxotitanium phthalocyanines: (a) β phase, (b) amorphous, (c) γ phase, (d) m phase and (e) α phase.

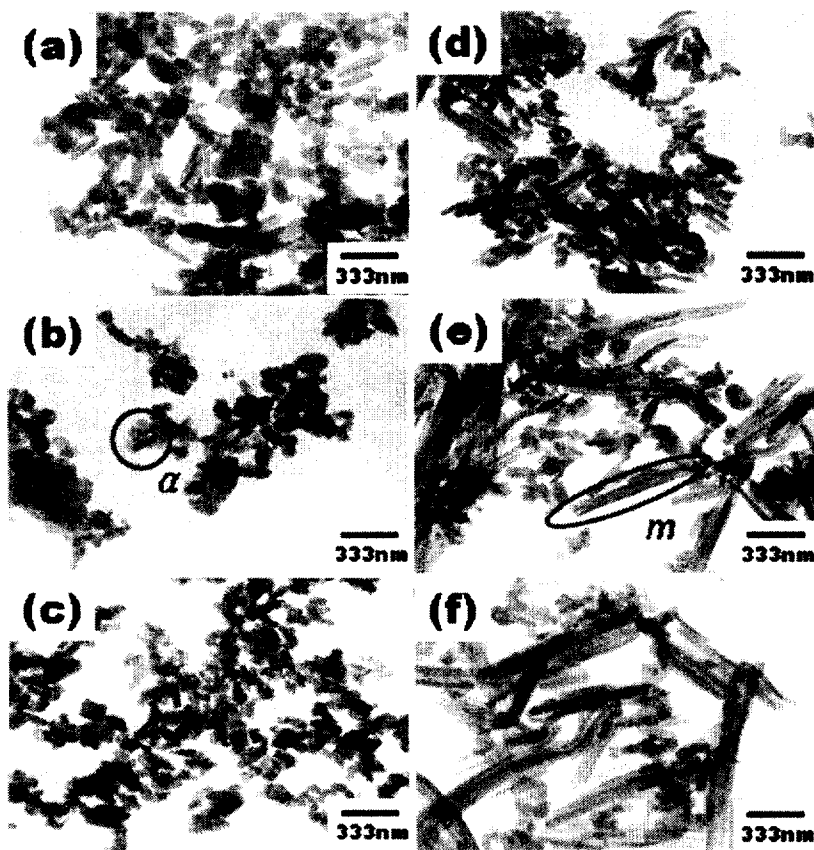


Fig. 28. TEM micrographs of samples recrystallized with NMP and water mixing solvent at various temperature for 1 h by using conventional heating ((a) 60°C, (b) 80°C, (c) 100°C) and microwave heating ((d) 60°C, (e) 80°C, (f) 100°C).

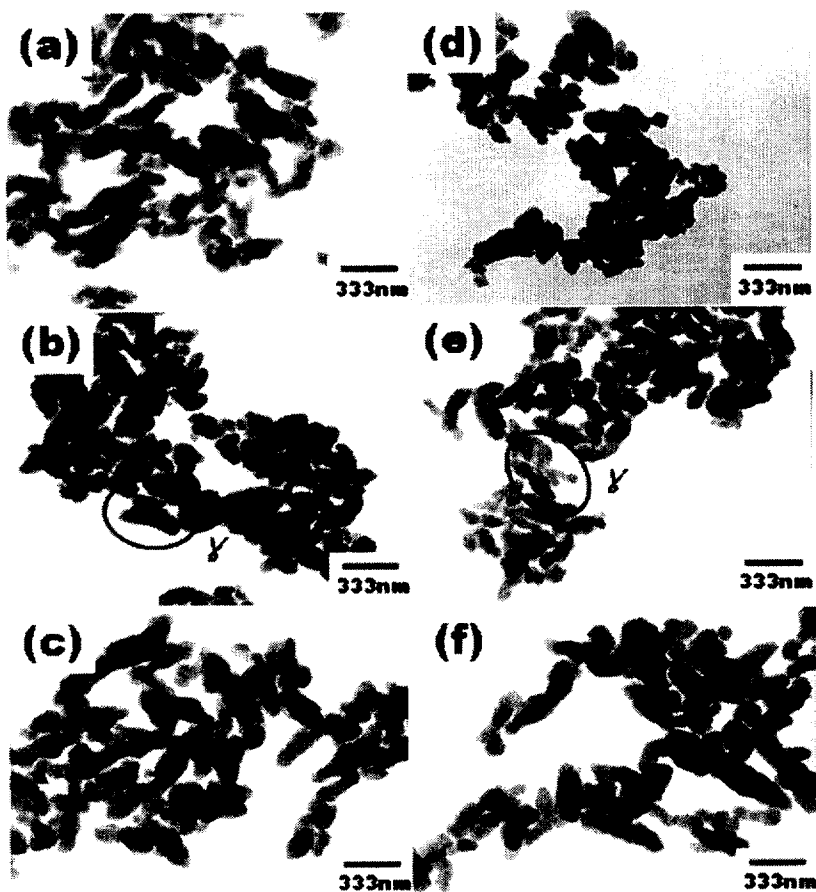


Fig. 29. TEM micrographs of samples recrystallized with chlorobenzene and water mixing solvent at various temperature for 1 h by using conventional heating ((a) 60°C, (b) 80°C, (c) 100°C) and microwave heating ((d) 60°C, (e) 80°C, (f) 100°C).

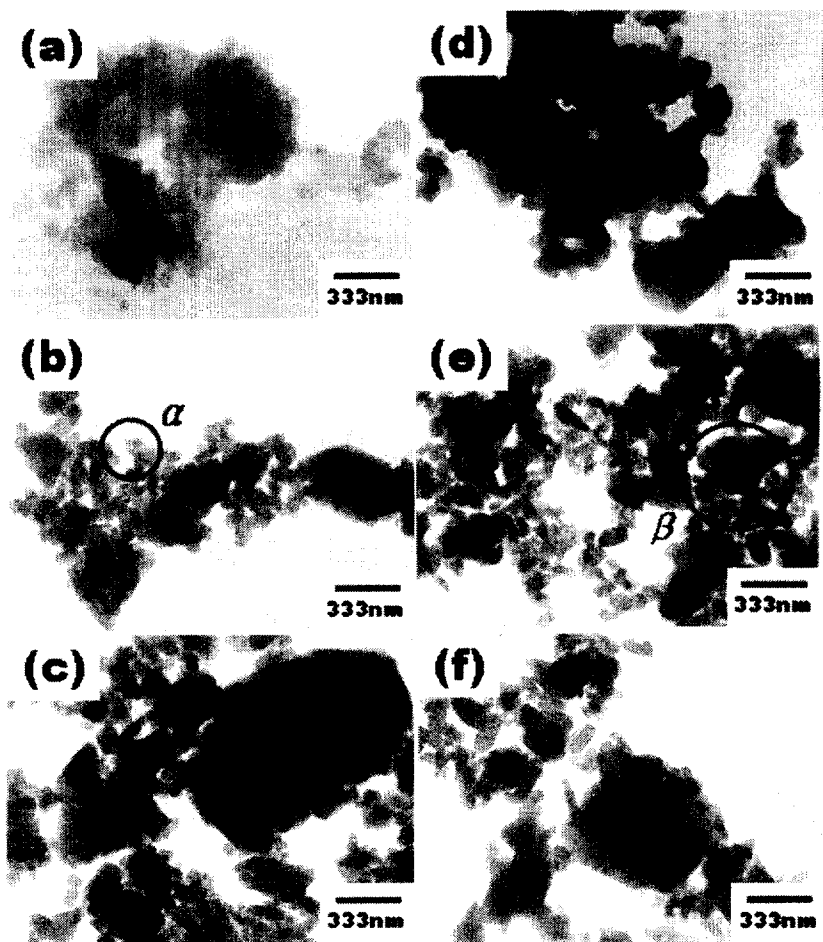


Fig. 30. TEM micrographs of samples recrystallized with NMP at various temperature for 1 h by using conventional heating ((a) 60°C, (b) 80°C, (c) 100°C) and microwave heating ((d) 60°C, (e) 80°C, (f) 100°C)

4-3-3. 광감광적 특성

재래식 열원과 마이크로파 열원 하에서 NMP:water 혼합용매를 사용하여 재결정화 시켜서 얻어진 시료로부터 제작된 유기감광체의 감광특성을 Table 5에 나타내었다. 즉, 재래식에 비하여 마이크로파 재결정화 되어 제작된 유기 감광체의 감광특성이 상대적으로 우수하였고 이 감광 특성은 중감도 감광 사진 특성을 의미한다. 이는 이전에 분석된 XRD 결과에 의하면 재래식의 경우에는 α 결정상이 우세하고, 마이크로파의 경우 m 결정상이 우세하였다. 이는 마이크로파 재결정에 의해 제작된 유기감광체에는 m 결정상이 많이 함유되어 상대적으로 감광특성이 우수하였다고 판단된다.

재래식 열원, 마이크로파 열원, 사용된 용매와는 연관 없이 TiOPc의 결정상별로 추출하여 제작된 유기 감광체의 감광특성을 Table 6에 나타내었다. 주어진 Table 6을 살펴보면, 즉 상업화 관점에서는 γ 결정상 TiOPc는 고감도용 유기 감광체로 사용가능하고, m 및 α 결정상은 중감도용 유기 감광체로 사용가능하고 무정형 상은 저 감도용 유기 감광체로 사용 가능하다.

Table 5. PIDC data of samples recrystallized with NMP/water mixing solvent at various temperature for 1 h using conventional and microwave synthetic methods.

Condition		Charge Acceptance	Dark Decay		PIDC		
		V_{DDP} (V)	DD1 (%)	DD5 (%)	$E_{1/2}$ (uJ/cm)	E_{100} (uJ/cm)	V_F (V)
Conventional	60°C	662.6	97.1	89.4	0.152	0.464	38.94
	80°C	669.63	97.8	97.9	0.275	1.106	44.64
	100°C	666.3	97.3	90.4	0.315	1.269	45.8
Microwave	60°C	660.1	96.6	97.4	0.144	0.423	38.31
	80°C	612.22	93.8	78.4	0.136	0.0414	37.88
	100°C	628.46	94.8	81	0.15	0.468	38.66

Table 6. PIDC data of samples recrystallized at 80°C with various solvents by using conventional and microwave heating

Phase	Charge Acceptance	Dark Decay		PIDC		
	V_{DDP} (V)	DD1 (%)	DD5 (%)	$E_{1/2}$ ($\mu\text{J}/\text{cm}$)	E_{100} ($\mu\text{J}/\text{cm}$)	V_F (V)
β	645.66	93.3	81.9	1.022	6.436	64.89
Amorphous	681.28	96.6	89.8	0.784	4.667	52.27
α	669.63	97.8	97.9	0.275	1.106	44.64
m	612.22	93.8	78.4	0.136	0.414	37.88
γ	725.59	99.4	97.8	0.083	0.249	43.23

제 5 장. 총 관 결 론

본 연구에서는 기능성 유기재료로 사용되는 프탈로시아닌을 외부 가열원의 열전도를 이용한 전도성 가열방식인 재래식 열원과 물질 내부에서 발열을 하여 가열하는 내부가열방식인 마이크로파 에너지를 사용하여 다양한 유기 용매 하에서 합성하였고, 산처리를 통한 무정형 프탈로시아닌과 다양한 유기 용매를 이용하여 재결정화법을 통하여 각기 다른 상의 프탈로시아닌을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

5-1. 합성 결론

재래식 및 마이크로파 합성법으로 얻어진 시료들의 특성은 FT-IR분석을 통하여 옥소티타늄 프탈로시아닌의 결합구조를 확인 할 수 있었으며, 마이크로파와 다양한 용매, 온도 및 시간이 시료의 합성에 미치는 영향을 조사하였다.

1) 옥소티타늄 프탈로시아닌의 합성시, urea의 첨가 비율의 증가에 따라 반응에 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 이용하여 수 분의 짧은 마이크로파 조사를 가한 초급속 합성법과 재래식 합성법의 합성 결과, 비슷한 수율을 가지는 것으로 보아 마이크로파 합성법이 재래식 합성법보다 더 우수한 효율을 가지는 것으로 판명된다.

재래식 및 마이크로파 열원을 동일한 조건으로 여러 온도, 시간범위에서 옥소티타늄 프탈로시아닌을 합성한 결과, 반응 온도의 상승에 따른 수율 증가를 보였으며, 1-octanol를 용매로 사용한 경우만 150℃에서 가장 높은 수율을 보였다. 재래식 합성 방법과 마이크로파 합성법의 수율은 거

의 유사함을 알 수 있다.

2) 재래식 및 마이크로파 합성법으로 제작하여 얻어진 시료들의 XRD 분석결과, 모든 시료들에서 β 결정상의 피크가 나타났으며, 재래식 가열원의 경우 quinoline을 용매로 사용한 경우, 합성온도가 높아질수록 재래식 합성법으로 합성한 시료에서는 β 결정피크가 증가하였으나, 마이크로파 가열원으로 합성된 시료들에서는 큰 차이를 보이지 않았다. 1-octanol 및 NMP를 용매로 합성한 시료는 재래식과 마이크로파 합성법에서 모두 비슷한 β 결정성의 피크를 나타내었다.

3) quinoline을 용매로 사용하여 합성한 시료는 판상과 침상 입자들이 응집된 형태로 존재하였으며, NMP를 용매로 사용한 경우에는 다른 시료들에 비해 작은 각진 입자들로 존재하였다. 각 용매별로 얻어진 시료의 모양은 재래식 가열방식에 비해 상대적으로 마이크로파로 합성한 시료들이 조금 더 균일하고 매끈한 표면을 가지고 있었다. 이는 마이크로파 가열방식이 선택적인 가열, 균일한 가열 효과를 제공하기 때문이라 사료된다.

4) 재래식 및 마이크로파 합성법으로 얻어진 시료들을 이용하여 제작된 유기 감광체의 표면전위를 측정하여 전자사진 특성을 조사한 결과, 재래식 합성법에 비해 마이크로파 합성법으로 제조된 시료들이 높은 감도와 낮은 최종전위를 나타내었다. 이는 재래식에 비하여 마이크로파 시료들의 입자형성 및 크기가 작고 균일하기 때문이라고 사료된다.

5-2. 재결정화 결론

TiOPc 쿠르드로부터 산처리를 통하여 결정상이 존재하지 않는 무정형의 옥소티타늄 프탈로시아닌이 얻었으며, 이 무정형의 시료를 다양한 용매 또는 혼합용매를 이용하여 재래식과 마이크로파열원으로 재결정화시킨 최종 시료들의 상전이, 결정상 및 광감광적 특성을 분석하였다.

1) 재래식과 마이크로파열원으로 다양한 온도, 시간 및 용매 하에서 재결정화시킨 최종 시료들의 XRD 분석결과, 재결정 용매로 NMP/water 혼합용매를 사용한 경우 재래식 열원의 경우에는 온도가 높아질수록 α 결정상이 잘 발달되었으나, 마이크로파 열원에서는 m 결정상이 더 발달되었다. NMP만을 용매로 재결정화시킨 시료들은 β 결정상과 α 결정상이 공존하고 반응온도가 높아질수록 α 결정상의 피크가 낮아지는 경향을 보였다. Chlorobenzene:water 혼합용매를 사용하여 재결정화한 결정상 특성은 가열방식, 온도, 및 시간과 무관하게 거의 동일한 γ 결정상의 피크가 나타났다. 이는 TiOPc의 재결정화 거동은 마이크로파의 비열적효과 보다는 용매특성에 기인하여 재결정화 거동에 크게 영향을 미친다고 사료된다.

2) TEM사진 결과, 옥소티타늄 프탈로시아닌의 합성, 산처리 및 재결정을 통해 얻어진 시료들의 다양한 결정상이 관찰되었다. 크루드 상태의 β 결정상은 결정성이 크며 응집된 상태임을 알 수 있고, 무정형 시료는 산처리를 통해 결정이 깨어진 작은 입자들로 나타났다.

NMP 용매만을 사용하여 재래식 및 마이크로파 열원으로 재결정화시킨 경우에는 30~100 nm정도의 입자를 갖는 α 결정상과 수백 나노미터 이상의 β 결정상이 섞여있는 상이 존재하였으며, NMP:water 혼합용매로 재

결정화 시킨 긴 침상형의 m 결정상과 각이진 입자모양을 갖는 α 결정상의 혼합상에서 재래식 열원의 경우에는 m 결정상이 수 시간을 가한 경우에 나타나기 시작하지만, 마이크로파 조사 하에서는 또는 짧은 시간에서도 온도가 높아짐에 따라 α 결정 피크가 낮아지고 m 결정피크가 높아졌다. 이는 마이크로파의 비열적 효과인 향상된 확산효과에 의하여 결정성장이 영향을 미치는 것으로 보인다. chlorobenzene:water 혼합용매를 사용한 경우, 마이크로파 조사, 재결정화 온도 및 시간과는 무관하게 약 30~100 nm 정도 크기의 각진 타원형 γ 결정상이 존재하였다.

3) 재래식 및 마이크로파 열원 하에서 재결정화 되어 얻어진 시료로부터 제작된 유기감광체의 감광특성은 γ , m , α , 무정형, β 결정상 순으로 뛰어난 것으로 나타났으며, NMP:water 혼합용매 하에서 재결정화 되어 제작된 유기 감광체의 감광특성이 재래식 열원에 비하여 마이크로파 열원을 이용하여 재결정된 시료가 상대적으로 우수하였다. 이는 마이크로파 재결정에 의해 제작된 유기감광체에는 m 결정상이 많이 함유되어 상대적으로 감광특성이 우수하였다고 판단된다.

참고 문헌

- 1) H. Z. Chen, K. J. Jiang, M. Wang, S. L. Yang, J. Photochem. Photobiol., **117**, 149 (1998).
- 2) C. F. Carlson, U.S. P., 2297, 691 (1942).
- 3) Y. Shimizu, K. Shigeta and S. kusabayashi, Mol. Cryst. & Liq. Cryst., **140**, 105 (1986).
- 4) A. Braun and J. Tcherniac, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **40**, 2709 (1907).
- 5) H. de Diesbach and E. Von der Weid, Helv. Chim. Acta., **10**, 886 (1927).
- 6) R. P. Linstead, Brit. Assoc. Advance. Sci., **103**, 465 (1933).
- 7) R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1016 (1934).
- 8) R. P. Linstead and A. R. Lowe, J. Chem. Soc., 1022 (1934).
- 9) R. P. Linstead and A. R. Lowe, J. Chem. Soc., 1031 (1934).
- 10) J. M. Robertson, J. Chem. Soc., 615 (1935).
- 11) J. M. Robertson, J. Chem. Soc., 1195 (1936).
- 12) J. M. Robertson, R. P. Linstead and C. E. Dent, Nature, **135**, 506 (1935).
- 13) J. M. Robertson and I. Woodward, J. Chem. Soc., 219 (1937).
- 14) J. M. Robertson and I. Woodward, J. Chem. Soc., 36 (1940).
- 15) N. B. McKeown, "Phthalocyanine Materials", University of Manchester, Manchester (1998)
- 16) F. H. Moser and A. L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold, New York (1963).
- 17) A. B. P. Lever, "The Phthalocyanines", Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **7**, 27 (1965).

- 18) Y. I. Meltzer. "Phthalocyanine Technology", Noyes Data Corp, Park Ridge (1970).
- 19) B. D. Berezin, "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", J. Wiley & Sons, New York (1981).
- 20) F. H. Moser and A. L. Thomas, "The Phthalocyanines", CRC press, New York (1983).
- 21) J. Simon and J. J. Andre, "Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, Berlin (1985).
- 22) C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, "Phthalocyanines", VCH, Weinheim (1989).
- 23) R. P. Linstead and F. T. Weiss, J. Chem. Soc., 2981 (1950).
- 24) A. S. Diamond, "Handbook of Imaging Materials", Marcel Dekker, New York (1991).
- 25) F. Gutmann and L. E. Lyons, "Organic Semiconductors; Part A", J. Wiley & Sons, New York (1967).
- 26) F. Gutmann, H. Keyzer, and L. E. Lyons, "Organic Semiconductors; Part B" Krieger, Florida (1983).
- 27) H. Meier, "Organic Semiconductors", Verlag Chemie, Berlin (1974).
- 28) C. J. Brown. J. Chem. Soc., 2488 (1968).
- 29) M. Ashida, N. Uyeda, and E. Suito, Bull. Chem. Soc. Jpn., **39**, 2616 (1966).
- 30) H. Sugimoto. T. Higashi, and M. Mori, Chem. Lett., **11**, 801 (1982).
- 31) T. Enokida, "Polymorphic Characterizations of Phthalocyanines and Applications for Electrophotographic Photoreceptors", Chiba University, Chiba (1992).

- 32) L. Perreux and A. Loupy, *Tetrahedron*, **57**, 9199 (2001).
- 33) T. S. Laverghetta, "Practical Microwaves", Prentice-Hall, New Jersey (1996).
- 34) R. E. Collin, "Foundation for Microwave Engineering", McGraw-Hill, New York (1985).
- 35) A. Loupy, "Microwaves in Organic Synthesis", Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- 36) J. Jacob, L. H. L. Chia and F. Y. C. Boey, *J. Mater. Sci.*, **30**, 5321, (1995).
- 37) J. D. Karz and R. D. Blake, *Ceram. Trans.*, **21**, 95 (1991).
- 38) K. D. Raner, C. R. Strauss, and R. W. Trainor, *J. Org. Chem.*, **60**, 56 (1995).
- 39) W. R. Tinga, *MRS Symp. Proc.*, **124**, 45 (1994).
- 40) J. D. Ford and D. C. T. Pei, *J. Microwave Power*, **2**, 61 (1967).
- 41) C. Gabriel and S. Gabriel, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 213 (1998).
- 42) A. V. Hippel, "Dielectric Materials and Applications", Artech House, London (1995).
- 43) L. Perreux and A. Loupy, *Tetrahedron*, **57**, 9199 (2001)
- 44) Y. J. Yoo, Y. S. Kim, J. C. Won, Y. T. Hong and J. H. Lee, *Polymer Science and Technology*, **16**, 292 (2005).
- 45) J. G. P. Binner, J. A. Fernie, and P. A. Whitaker, *J. Mater. Sci.*, **33**, 3017 (1998).
- 46) D. A. Lewis, J. D. Summers, T. C. Ward, and J. E. McGrath, *J. Polymer Sci.*, **30**, 1647 (1992).

감사의 글

어느덧 2년이라는 시간이 흘러 졸업을 앞두고 되었습니다. 뒤돌아보면 아쉬움과 미련이 많이 남지만 이 경험을 발판삼아 더욱 노력하는 사람이 될것입니다. 이 논문이 완성되기까지는 많은 사람들의 도움이 있었기에 가능하였습니다. 먼저 항상 상냥한 미소로 저희들을 보살펴주시는 저의 지도교수님이신 박성수 교수님에 큰 감사드립니다. 교수님에게 드릴 말씀이 너무 많지만 앞으로 천천히 찾아보면서 연락드리겠습니다. 항상 건강하세요. 본 논문 심사를 맡으셔서 부족한 내용을 좀 더 알차게 될 수 있도록 지도해주신 박찬영 교수님과 이원기 교수님께 감사드립니다. 그리고 특색있고 흥미로운 전공수업 해주신 고분자 공학과의 민성기 교수님, 박상보 교수님, 이 봉 교수님에게도 감사드립니다. 또한, 항상 포근한 미소로 대해주셨던 공업화학과의 이근대 교수님, 홍성수 교수님, 문명준 교수님도 감사합니다. 저희 실험실 공사때에도 선뜻 실험실을 내어주셨던 인쇄공학과 손세모 교수님에게도 감사의 말씀드립니다. 모든 교수님들의 가르침은 잊지 않겠습니다.

무엇보다 학교생활을 하면서 항상 만나왔던 우리 마이크로파 / 디스플레이 재료 실험실의 소중한 사람들에게도 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 지금은 모두 회사일에 바쁘신 저희 실험실 선배님들의 조언 항상 잊지 않고 있겠습니다. 연구소장님이 되신 정기석선배님. 연구 대박 나시길 바랍니다. 저에게 많은 실험적 기술과 여러 가지 많은 조언을 해주신 준식선배에게도 정말 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 실험실에서 같이 못 지내서 아쉬웠던 승승욱 선배님도 앞으로 좋은 일 많이 생기시길 기원합니다. 실험실이라는 곳을 처음 알게 해 준 팔룡쟁이 정현석형도 잘 지내고 살 좀 찌길 기도할게요. 그리고, 항상 옆에서 같이 실험실에서 지내면서 많은 격려와 도움을 준 써바이벌 손대회에게 고맙다는 말 전하면서 항상 건강 조심하길 빌게. 또, 니켈파우더를 알게해주시고 항상 친절한 강의를 해주신 화원조선생님도 감사합니다. 지금 부산대에서 박사과정중에 있는 김지경 누나도 많은 연구 하시길 바랍니다. 저희 실험을 도와준 실험실 후배들에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 실험실 방장으로 열심히 노력하는 순둥이 지환아 멋진 실험실을 만들기 바란다. 실험실에서 유일한 흥일점이었던 지운이도 앞으로 많이 웃길 바랄게. 이번에 신입생으로 오신 박사님같은 승엽아 멋진 연구하길 바란다. 지금은 경기도에서 열심히 일하고 있을 신사마 신득아 니가 없으니 먼가 허전하다. 연락 자주하거라~ 나의 첫 부사수였던 큐브매니아 진식아 결국 큐브 못배웠구나 내 다음에 꼭 배우러 오게~ ^^; 두 번째 부사수인 언어의 흑마술사 류정두. 너 정도만 되면 못하게 없으리라. 앞으로도 당근 잘 될 것이라 믿는다. 우리 부지런쟁이 찬용이는 내년에는 몸매 관리도하고 너의 꿈을 향해 한발 나서길 빈다. 선생님 이러시면 안됩니다의 허진아 다음에 또 보도록 하자. 소변기 구

멍 내가 똥었다 재환아 다음에 한잔하자^^;; 엄궁 시스터즈의 은주와 나이도 웃음 잃지 말길~ 다음에 오면 피자 쏘마. JPS의 서금석 사장님의 열정이라면 앞으로 큰 회사 만드실꺼라 믿습니다. 울 실험실 후배들 잘 부탁드리겠습니다. 학과 조교로서 열심히 일하시는 박영수형과, 이미나 선생님 건강하세요~ ^^v.

대학시절 항상 힘이 되어진 친구들과 선후배들에게도 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 이번에 같이 졸업하는 기환선배님이 있어서 다행이라 생각합니다. 많은 것을 가르쳐주고 도와줘서 고마워요~. 옆 실험실에서 열심히 노력하는 사람 좋은 상익아 여자친구 생기길 빈다. 부산대에서 멋진 OLED를 제작한 꿈많은 정환희. 성공하고 입 닦으면 안돼. 그리고 너는 내 이름만 썼지? 나는 무려 3줄에 걸쳐 적는다. 기억해랏~ 일본에서 성공할 새환아 내 기회되면 한번 갈게 지진 조심하고 열심히 살아~, 도라에몽 태진이도 총 그만 쏘고 이제 취업해서 밥 싸~, 호주에서 열심히 공부중인 지영이도 꼭 성공하구, 똑똑한 혜진이도 곧 좋은 소식 들려오길 빈다. 홀로 경기도에서 고생 많은 필경이두 잘되길 빌께~, 야기 엄마 숙은이도 항상 건강하길 ^^, KTX맨 경수도 언제 한번 공짜표... 시원시원한 재훈이도 꼭 성공하리라 믿는다~, 잘생긴 승환형님, 언제 한번 놀러 갈까요~ ^^, 내 옆구리 괴롭히던 준이도 이제 니 옆구리 안 시리게 해야지?, 선배 몰라보는 도희도 .앞으로 잘(?)되겠지. 암~ 그렇지, 과학이 좋아 내 실험수업마저 참강한 대건이도 멋진 실험 많이 하길 바란다, 이제 학생의 신분에서 사장님의 신분이 되신 김사장. 꼭 성공해라~, 현길, 효심, 성찬이, 성미, 미희, 영택, 지영이도 좋은 실험 많이 해서 멋진 논문 쓰길 바란다, 한없이 착하기만 두업이도 항상 건강해~, 그리고 인색과 실험실 동기 호건아 열심히 실험해서 좋은 논문 완성하길 바래. 종욱씨도 좋은 실험 많이 하시구 다음에 기회가 되면 좀 더 친해지면 좋겠네요.

고교시절부터 지금까지 함께했던 78동 친구들 너석에게도 고마움의 영역표시를 하마. 78동 회장 공부는 이제 싫다더니 석사학위까지 받은 우주괴물 언식아. 삼성중공업 된거 축하하기는 하는데 거제도 넘 멀다. 짐승철호. 우선 삼성전자 합격 축하한다. 너는 알아서 잘하니까 꼭 성공 할꺼다. 술 싸라!, 뽀드득 고득원 바나나는 질렸다. 고등어 먹고 싶다. 원생이 태기도 서울에서 성공하길 빌께~, 괴수창호 우워워워컹컹우워~, 박광준 넘 오래 못봤다. 박효신 팬클럽 영남지부 부회장 고은경님아. 저도 효신님 생일잔치에 데려가 주세요, 그 외 언급하지 못한 78동 회원들은 자주 볼 지어다.

어릴적부터 내가 힘들때나 괴로울때 뿐만 아니라 항상 나의 곁에서 힘이 되어준 한길회 친구들에게도 고마운 마음을 보낼까 합니다. 늘 우두머리 역할을 했던 재석아 앞으로 잘되리라 믿는다. 화링~, 슈퍼 세일즈맨 창환아 역대 연봉 기원 할게~, 꽃미남 환욱아, 타지에서라도 맛있는거 많이 챙겨먹고 건강챙겨라, 일본

에서 엔화벌이중인 도윤이도 기회되면 한번 보자~건강해, WOW광팬 동규야 나도 하고 싶다 ㅠㅠ 언제 같이 했으면 좋겠네, 우두머리 신영이, 부두목 재영아 항상 건강해~.

글이 참 길어졌지만 참으로 많은 사람들이 저의 곁에 있어줘서 제가 존재다는 것을 깨달으며, 마지막으로 저의 곁에서 많은 시간 함께해온 수영이와 제가 제일 사랑하는 우리 부모님과 누나, 자형, 조카인 도현이에게 언제나 제 곁에 있어줘서 진심으로 감사하다는 말씀드리고 싶습니다. 앞으로도 항상 건강하길 빌겠습니다.