creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

광유기 전자소재용 프탈로시아닌 유도체의 마이크로파 합성 및 이의 특성에 관한 연구

2007 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

박 지 환

공학석사 학위논문

광 유기 전자소재용 프탈로시아닌 유도체의 마이크로파 합성 및 이의 특성에 관한 연구

지도교수 박 성 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2007년 2월

부경대학교 대학원

고분자공학과

박 지 환

박지환의 공학석사 학위논문을

인준함.

2007년 2월

주 심 공학박사 박 찬 영 (인)

위 원 공학박사 이 원 기 (인)

위 원 공학박사 박 성 수 (인)

Contents

Contents---------- i
List of Tables---------- v
List of Figures---------- vi
Abstract---------- viii

제 *1* 장 서론----------1

제 *2* 장 이론적 배경----------3
2-1. 프탈로시아닌----------3
2-2. OPC 재료용 프탈로시아닌----------5
2-2-1. OPC 감광 메카니즘----------5
2-2-2. OPC 감광체의 전하발생 재료----------7
2-3. OLED 재료용 프탈로시아닌----------8
2-3-1. OLED의 원리 및 특징----------9
2-3-2. 정공주입 재료----------12
2-3-3. 프탈로시아닌 유도체----------14
2-4. 마이크로파 기술----------15
2-4-1. 반응기구에 따른 마이크로파 영향----------18
2-4-2. 전이상태 위치에 따른 마이크로파 영향----------20
2-4-3. 용매의 종류에 따른 마이크로파 영향----------22

제 3 장 프탈로시아닌의 합성 및 재결정화에 관한 연구-----23
3-1. 서 론----------23
3-2. GaClPc 및 VOPc의 합성----------25
3-2-1. 시 약----------25
3-2-2. 재래식 및 마이크로파 합성 장치----------25
3-2-3. 재래식 합성----------28
3-2-4. 마이크로파 합성----------28
3-2-5. 결과 및 고찰----------29
3-2-5-1. 결정상 특성----------29
3-2-5-2. 분광학 특성----------32
3-2-5-3. 미세구조 특성----------35
3-3. GaClPc 및 VOPc의 재결정화----------38
3-3-1. 시 약----------38
3-3-2. 산처리를 통한 GaOHPc 및 무정형의VOPc 제조----------38
3-3-3. VOPc의 재래식 재결정화----------39
3-3-4. 마이크로파 조사를 통한 GaOHPc의 재결정화----------40
3-3-5. 측정 장치----------43
3-4. 결과 및 고찰----------44
3-4-1. 결정 구조 및 미세구조 특성----------44
3-4-2. 광감광적 특성----------49
3-5. 결 론----------52

제 4 장. 프탈로시아닌 유도체의 합성----------55
4-1. 서 론----------55
4-2. 실험방법----------56
4-2-1. 시 약----------56
4-2-2. 4-nitrophthalonitrile 전구체 합성----------56
4-2-3. copper(Ⅱ) tetraamino phthalocyanine의 합성----------59
4-3. 결과 및 고찰----------62
4-3-1. 구조분석----------62
4-3-2. 결정상 특성----------64
4-3-3. 분광학 특성----------66
4-3-4. 질량 분석----------68
4-3-5. 합성 수율----------70
4-5. 결 론----------70

제 5 장. 프탈로시아닌 유도체의 무용매 합성----------72
5-1. 서 론----------72
5-2. 실험방법----------74
5-2-1. 시 약----------73
5-2-2. 4-phenoxyphthalonitrile 전구체 합성----------75
5-2-3. 3-phenoxyphthalonitrile 전구체 합성----------75
5-2-4. tetrakis(2,9,16,23-phenoxy) metallophthalocyanine 합성-79
5-2-5. tetrakis(1,8,15,22-phenoxy) metallophthalocyanine 합성-79
5-2-6. OLED 소자의 제작----------83

5-3. 결과 및 고찰----------85
5-3-1. 구조분석----------85
5-3-2. 결정상 특성----------87
5-3-3. 분광학 특성----------89
5-3-4. 질량 분석----------92
5-3-5. 합성 수율----------94
5-3-6. OLED 소자의 특성 측정----------94
5-4. 결 론----------97

제 *6* 장. 총괄 결론----------98

참고 문헌----------100

List of Tables

Table 1. IR spectral data for the GaClPc and VOPc.----------33

Table 2. Electrophotographic data of discharge measurement for various GaOHPcs.----------50

Table 3. Electrophotographic data of discharge measurement for various VOPcs.----------51

Table 4. The yields of GaClPcs synthesized by conventional themal and microwave method.----------53

Table 5. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm) of 4-nitrophthalonitrile.----------63

Table 6. Maldi-Tof-Ms analysis of CuTNPc and CuTAPc.--------69

Table 7. The yield of CuTNPc synthesized in conventional and microwave processing.----------71

Table 8. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm) of 4-phenoxyphthalonitrile and 3-phenoxyphthalonitrile.----------86

Table 9. The properties of (1a, 1b, 1c) and (2a, 2b, 2c) synthesized in microwave processing.----------91

Table 10. Maldi-Tof-Ms analysis of (1a, 1b, 1c) and (2a, 2b, 2c)----93

Table 11. The yield of phthalocyanine derivatives synthesized in microwave processing.----------95

List of Figure

Fig. 1. The molecular structure of phthalocyanine.----------4
Fig. 2. The process of electrophotography.----------6
Fig. 3. Structure of a basic light-emitting diode.----------10
Fig. 4. Electroluminescence process.----------11
Fig. 5. The molecular structure of hole transport materials.--------13
Fig. 6. Electromagnetic spectrum.----------17
Fig. 7. Relative stabilization of more polar TS than GS.----------19
Fig. 8. The position of the transition state along the reaction coordinates.----------21
Fig. 9. The procedure for the synthesis of GaClPc, GaOHPc and VOPc.----------24
Fig. 10. The microwave synthetic system.----------27
Fig. 11. XRD pattern of the crude GaClPcs obtained at 150℃ for 4 h by (a) conventional and (b) microwave synthesis.---------30
Fig. 12. XRD pattern of the crude VOPcs obtained at 150℃ for 4 h by (a) conventional and (b) microwave synthesis.---------31
Fig. 13. UV-Vis absorption spectra obtained at 150℃ for 4 h by microwave synthesis (a) GaClPc and (b) VOPc.----------34
Fig. 14. SEM micrographs of the crude GaClPcs obtained at 150℃ for 4 h by (a) conventional and (b) microwave synthesis.------36
Fig. 15. SEM micrographs of the crude VOPcs obtained at 150℃ for 4 h by (a) conventional and (b) microwave synthesis.-----37
Fig. 16. Flow chart for the phase transformation of VOPc.---------41
Fig. 17. The procedure for the synthesis of GaClPc and GaOHPc.---42

Fig. 18. XRD patterns of GaOHPcs prepared by (a) acid-treatment from GaClPc and by recrystllization in (b) NMP and (c) THF.--45
Fig. 19. XRD patterns of the VOPc samples obtained from crude VOPc by acid-treatment and recrystallization.----------46
Fig. 20. TEM image of GaOHPc samples obtained from crude GaClPc by (a) acid-treatment, (b) NMP and (c) THF.----------47
Fig. 21 TEM pictures of the VOPc samples obtained from crude VOPc by (a) acid-treatment and (b) recrystallization.----------48
Fig. 22. The yield of the VOPcs obtained at various temperatures for 4 h by (a) conventional and (b) microwave synthesis.-----54
Fig. 23. Synthetic scheme of 4-nitrophthalonitrile.----------58
Fig. 24. The procedure for synthesis of CuTNPc and CuTAPc.-----61
Fig. 25. XRD pattern of the CuTNPc and CuTAPc obtained at 190℃ for 4 h by microwave synthesis.----------65
Fig. 26. UV-Vis absorption spectra of (a) CuTNPc and (b) CuTAPc.---67
Fig. 27. The chemical structure of phthalocyanine complexes.-------73
Fig. 28. Synthetic scheme of 3-nitrophthalonitrile.----------78
Fig. 29. Mechanism of the activation of 4-phenoxyphthalonitrile during the formation of phthalocyanine derivative.----------80
Fig. 30. The procedure for the synthesis of tetrakis(2,9,16,23-phenoxy) metallophthalocyanine (MPc; M=Cu, TiO, VO).----------81
Fig. 31. The procedure for the synthesis of tetrakis(1,8,15,22-phenoxy) metallophthalocyanine (MPc; M=Cu, TiO, VO).----------82
Fig. 32. The structure of PVK, Alq_3 and OLED device.----------84
Fig. 33. Comparison of XRD pattern of (1a, 1b, 1c) and (2a, 2b, 2c).--88
Fig. 34. Comparison of UV-Vis spectra of (1a, 1b, 1c) and (2a, 2b, 2c).--90
Fig. 35. Current density-voltage characteristics of devices.----------96

A Study for the Microwave Synthesis and Characteristic of Phthalocyanine Derivatives As Used Optical Organic Electronic Materials

Ji-Hwan Park

Department of Polymer Engineering, Graduate School,

Pukyong National University

Abstract

Microwave processing in chemical reaction is mainly due to dielectric polarization such as dipolar and interfacial polarization, although superheating can also be important at rapid heating. Few studies have been reported about the influence of microwave irradiation 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 in the microwave irradiation.

The feasibility of synthesizing gallium chloride phthalocyanine (GaClPc) was investigated by comparing reaction temperatures under the microwave irradiations with the same factors of conventional synthesis. The polymorph of gallium hydroxide phthalocyanine (GaOHPc) recrystallized from GaClPc through solvent assisted recrystallization method has been investigated.

Also a thin layer of MPcs in the fabrication of OLEDs is usually fabricated by vacuum deposition due to their low solubility. In order to apply spin coating technique in the fabrication of a thin layer, the solubility of MPcs should be achieved by substituting suitable functional

group in the peripheral benzene ring of phthalocyanine structure. In other hand, microwave technology can be applied for the synthesis of organic materials as green chemical processing with the effiency of energy because of the inherent advantages of microwave synthesis, which is selective, direct, rapid, internal and controllable. In present study, a series of metallophthalocyanine derivatives with different metals have been synthesized mainly from 4-phenoxyphthalonitrile, metal salt and DBU through microwave irradiation as a green chemical procedure.

제 *1* 장. 서 론

최근 IT산업의 급격한 발달로 광전변환특성, 감광성 및 유기반도체 특성을 가진 전자 재료가 기능성 소재 및 소자의 발전을 선도하고 있다. 특히 전자 재료들 중에서 프탈로시아닌 화합물은 높은 열적 안정성, 감광성, 내구성 등의 사용특성 면에서 우수하기 때문에 전자사진감광체, 디스플레이 소자, 유기태양전지 등의 여러 분야에서 활발한 응용 연구가 진행되고 있다[1].

전자 사진용 감광체로써는 당초 Se, Se-Te, As_2Se_3 등의 세렌계 합금이나 Cds계의 무기계 반도체가 사용되었다. 그러나 무기 감광체는 코스트나 회수, 처리의 문제를 가지고 있기 때문에 점차 유기계 감광체 (OPC: organic photoconductor)에 옮겨져 가고 있다. 풍부한 π 전자계를 가짐으로써 우수한 감광성을 나타내는 프탈로시아닌이 유기계 감광체 CGM (charge generation material)으로써 이용되어 지고 있다[2]. 또한 Display 분야인 OLED (organic light-emitting diode)에서 프탈로시아닌은 저 전압으로도 정공 주입이 가능하기 때문에 OLED 소자의 구동전압을 낮출 수 있는 소재로 각광받고 있다. 프탈로시아닌 유도체는 기존의 치환기가 도입되지 않은 프탈로시아닌 보다 band gap이 낮아짐으로써 효율적인 정공주입도 가능해진다.

프탈로시아닌 및 이의 유도체들은 비수용성 용매를 열전달매체로 이용하여 전구체 및 금속염을 출발물질로 하여 고온에서 합성되고 있다. 기존의 재래식 합성법으로는 프탈로시아닌 합성에 많은 반응시간이 요구되고 용매처리 등의 제약이 발생한다. 하지만, 프탈로시아닌 및 이의 유도체 합성과정에 마이크로파 에너지원을 이용하면 선택적 가열, 균일가열, 급속가열이 가능하므로 기존 재래식 보다 향상된 수율을 얻을 수 있고 무용매

합성이 가능해 진다[3].

따라서, 본 연구에서는 전자재료용인 고 감광성 프탈로시아닌을 마이크로파 에너지를 통하여 합성하였다. 또한 phthalocyanine은 여러 가지 좋은 특성을 가지고 있음에도 불구하고 유기 용매에 녹지 않는 단점을 가지고 있어 응용에 많은 어려움이 있다. 이를 개선시키기 위하여 phthalocyanine의 말단기에 치환체를 도입하여 solubility를 높이고 이를 NMR, XRD, FT-IR, Maldi-Tof-Ms analysis를 이용하여 그 구조를 확인하였다. 또한 UV를 통하여 흡수파장 영역과 band gap을 계산하였다. 새로이 합성된 phthalocyanine 유도체를 ITO glass에 스핀 코팅하여 디바이스 제작 후, 전류-전압 측정을 통하여 디스플레이 소자특성을 관찰하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

제 2 장. 이론적 배경

2-1. 프탈로시아닌

프탈로시아닌은 Fig. 1에 보여지듯이 isoindole로 구성된 macrocycle ring구조 형태를 취하고 있다. 프탈로시아닌 중심이 2가, 3가, 4가 등의 금속으로 치환된 형태를 금속프탈로시아닌 (metallophthalocyanine: MPc)이라 하고 중심에 금속이 치환되지 않고 두개의 수소분자를 가지는 경우를 무금속 프탈로시아닌 (metal free phthalocyanine)이라 한다. 각각 다른 금속의 원자가에 의해 프탈로시아닌이 합성되면 감광특성, 분광학적 특성, 내화학성, 내열성등이 변하게 된다. 또한 매크로사이클 링 4개의 말단 벤젠고리에 치환기들이 도입되면 같은 중심금속을 가지더라도 치환기에 의해 프탈로시아닌의 광학적 특성이 변화하게 된다. 프탈로시아닌은 π-conjugation 과 π-전자가 비편재 (delocalization) 되는 구조를 가지는 형태의 유기물로서 광전도성 및 유기반도체의 성질을 가진다. 이러한 유기반도체의 모델이 될 수 있는 유기물의 밴드갭은 대부분 1.5 ~ 3.0 eV의 분포를 나타낸다. 특히 치환기가 도입된 프탈로시아닌은 일반 금속 프탈로시아닌보다 광흡수 스펙트럼이 π-π^* 전이에 의해 red shift하는 특징을 가지게 된다[4].

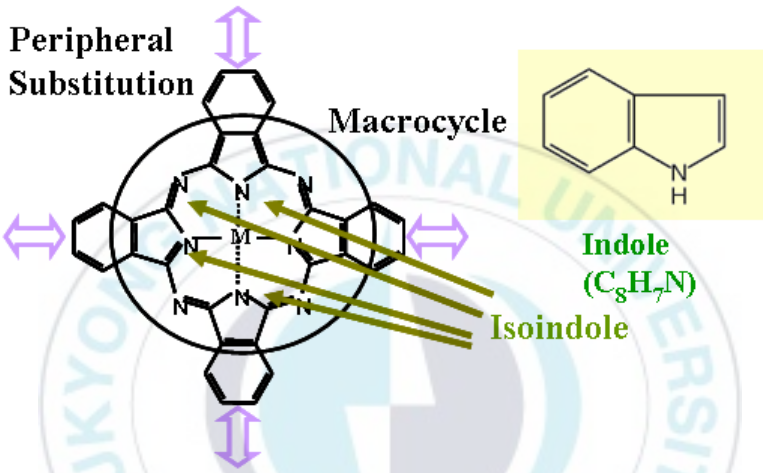


Fig. 1. The molecular structure of phthalocyanine.

2-2. OPC 재료용 프탈로시아닌

2-2-1. OPC 감광 메카니즘

정보기록 분야에 색소가 사용되는 예로는 색소의 반도체성을 활용한 광전도성 색소로서 레이져 프린트, 복사기들의 드럼 감광체에 사용되는 전자재료로서, 광에 의해 전도성을 나타낸다. 전자사진 프로세스는 Fig 2에 보여지듯이 감광체 표면은 암실에 있는 대전기에 의해 균일하게 대전되어진다. 이 대전된 감광체는 형광 램프 또는 레이져 등에 의해 조사되고 광을 흡수한 부분은 정전 잠상이 형성된다. 이 잠상은 현상 프로세스에서는 정전 잠상과 역극성으로 대전된 착색입자가 감광체 드럼상의 잔류전하에 부착하고 현상된다. 현상된 화상은 정전기적인 힘에 의해 종이에 전사되고 전사된 상은 열 또는 압력에 의해 종이에 정착된다. 전사후의 감광체는 드럼상에 잔류해 있는 전하가 크리닝되고 최초의 상태로 돌아간다. OPC는 복사기에도 이용되고 있는 재료로 광을 조사하면 한 쪽 표면이 대전하여 막 두께 방향으로 전위차를 발생시키는 성질을 가지고 있다. 전자사진 감광체는 단층형과 적층형으로 구분되어 지는데 적층형의 OPC는 감광체의 전하발생 및 수송의 기본 기능을 분할 독립시킨 것으로 재료 선택이 자유로우며 감광체의 성능이 매우 뛰어나다. 적층형의 OPC는 전하발생층 (CGL: charge generation layer)과 전하 수송층 (CTL: charge transport layer)으로 이루어져 있는데 전하발생층에 프탈로시아닌이 전하발생재료 (CGM : charge generation material)로서 이용되어 진다. 앞의 Fig 1.에서 살펴보았듯이 프탈로시아닌의 매크로사이클 링 4개를 구성하는 질소 4분자의 비공유 전자쌍에 의해 전하가 발생되어진다.

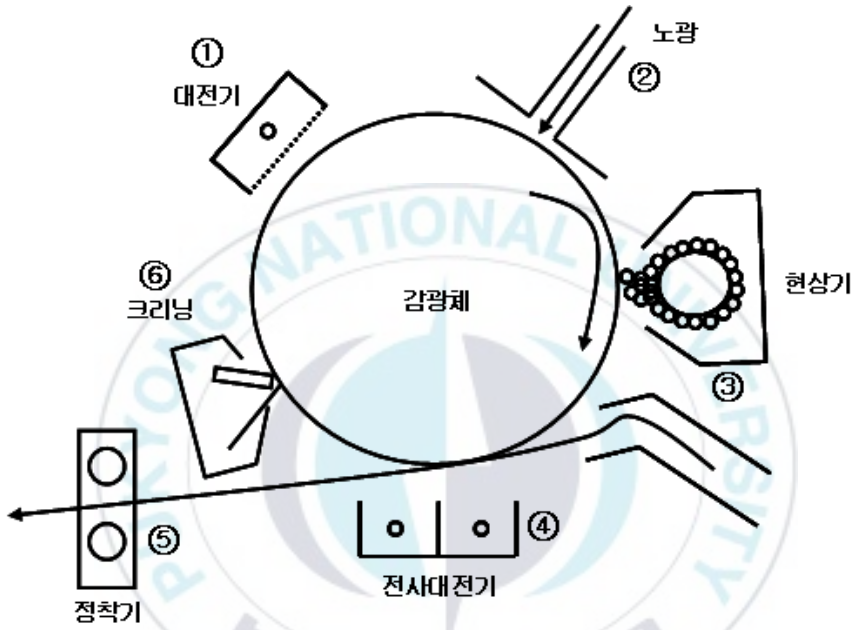


Fig. 2. The process of electrophotography.

2-2-2. OPC 감광체의 전하발생 재료

프탈로시아닌 화합물은 안정한 결정형과 다른 몇몇의 중간 안정형 결정형이 존재하고, 결정형이 변하는 것만으로 흡수 스펙트럼이나 감광도가 크게 변화하게 된다. 고감도 전하발생물질인 옥소 티타늄 프탈로시아닌(TiOPc)은 뛰어난 감광도를 갖는 재료로서 복사기, 레이져 프린터, 팩시밀리 등의 핵심 부품인 OPC 드럼에서 이용되고 있다. 옥소티타늄 프탈로시아닌은 무정형과 α, β, ɣ, m 형태의 4가지 결정형태를 가진다. TiOPc의 결정구조형 중에 최고 높은 감도를 가지는 ɣ형은 물을 결정수로써 가지고 있고 이것이 감도를 올리는 요인이 되고 있다. 하지만 결정수 탈리에 의해 감도 변화가 일어나기 쉽고 습도변화에 약한 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 TiOPc와 같이 고감도를 가지면서 습도등의 환경변화에 영향을 덜 받는 클로로 갈륨 프탈로시아닌 (GaClPc)과 이를 이용하여 재결정화 과정을 거친 히드록시 갈륨 프탈로시아닌 (GaOHPc) 등이 최근 OPC 감광체의 전하발생 재료용으로 쓰이는 추세이다. 또한 갈륨 프탈로시아닌과 더불어 옥소 바나듐 프탈로시아닌도 중고감도, 중감도 및 저감도용 전하발생물질로서 사용될 수 있고 다른 CGM과 blending 및 hybridization을 통해 새로운 특성을 갖는 전하발생물질로써 적용될 수 있다.

2-3. OLED 재료용 프탈로시아닌

1996년 Kodak사의 VanSlyke 팀에서 copper(Ⅱ)-phthalocyanine (CuPc)을 정공 주입층 (hole injection layer)으로 사용하여 유기 발광소자의 수명 (life time)을 개선하고 소자의 안정성 (stability)을 향상시킨 실험 결과를 얻었다[5-6]. CuPc의 최상위 점유 분자 궤도 (HOMO: highest occupied molecular orbital) 준위 (level)가 indium tin oxide (ITO)의 4.8 eV 보다 약간 높은 5.3 eV 임에 따라 소자의 구동전압을 낮추기 위해 CuPc를 유기 발광소자의 정공 주입층으로 사용하고 있다. 유기 발광소자에서 박막을 형성하기 위해 CuPc는 고 진공 상태에서 열증착법 (themal evaporation method)을 사용하여 제작되어 지는데 이는 CuPc의 낮은 용해성에 기인한다[7-8].

*2-3-1. OLED*의 원리 및 특징

OLED의 동작원리는 금속 전극으로부터 전자와 정공이 각각 유기 반도체 층의 전도대와 가전자대로 주입되고, 주입된 전자와 정공은 내부로 확산되어 재결합되며, 이 과정을 통하여 광이 발생하게 된다. 이의 기본 구조는 음극과 양극, 그리고 유기층으로 이루어지며, 유기층은 전자 주입층 (EIL: electron injection layer)과 전송층 (ETL: electron transport layer), 정공 주입층 (HIL: hole injection layer), 전송층 (HTL: hole transport layer), 그리고 전자-정공 재결합에 의한 발광층 (EML: emitting layer)로 구성된다. Fig. 3, 4에 OLED의 기본구조와 동작원리를 각각 나타내었다. OLED는 자체 발광형이기 때문에 LCD에 비해, 휘도와 효율이 높고, 시야각, 대조비가 우수하며 백라이트가 필요치 않아 경량박형이 가능하고 소비전력 측면에서도 유리하다. 화질이 뛰어나고 응답속도가 빠르기 때문에 동영상 구현능력이 우수하고 유연성 있는 기판 형성이 가능하다. 또한 LCD가 액체, PDP가 기체, FED가 진공매체를 사용하는 반면, OLED는 완전한 고체 상태의 소자로 내구성이 우수하다.

이러한 장점에도 불구하고 발광 효율이 낮아 Sunlight Readability가 좋지 않아 옥외에서 사용하는데 어려움이 있으며, 가장 개선이 필요한 문제로서는 특정한 정지 화상을 장시간 구동시킨 후 다른 화상을 나타내고자 할 때, 이전의 화상 패턴이 남아 있는 잔상 (Image Sticking)현상을 해결해야 하는 것이다.

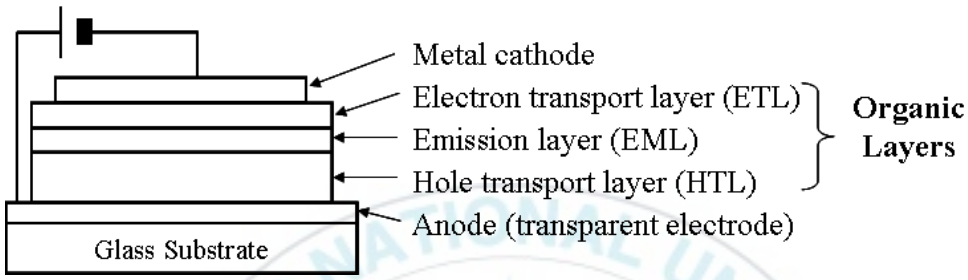


Fig. 3. Structure of a basic light-emitting diode.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

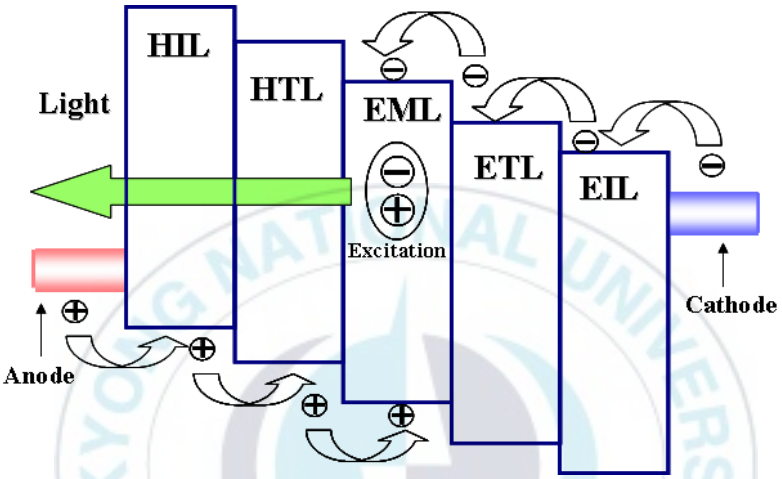


Fig. 4. Electroluminescence process.

2-3-2. 정공주입 재료

주입층은 전극과 수송층 사이에 끼어있는 층이다. 이것을 전극계면층이라고도 부른다. 때문에 홀주입성이 우수해야 하고 무기 (전극) / 유기 계면에 사용하기 때문에 완충역할을 할 수 있어야 한다. 친수성인 ITO 표면에 유기재료가 올라가므로 ITO와 비슷한 이온화 에너지와 높은 계면 접착력을 가진 CuPc가 대표적인 정공주입 재료로써 이용되고 있다.

한편 고분자계에는 고분자의 정공주입 재료가 이용되는데, 일반적으로 PEDOT이나 폴리아닐린 등 전도성 고분자로 사용되고 있다. 이들 전도성 고분자는 전도성을 높이기 위해 산 (PSS: polystyrenesulfonic acid)으로 화학도핑함으로써 ITO 표면을 개질시켜 정공주입성을 향상시키고, 발광층의 고분자를 계면 부근에 화학도핑함으로써 정공 주입을 용이하게 한다. 정공주입층에 사용되는 주요 재료들을 Fig. 5에 나타내었다.

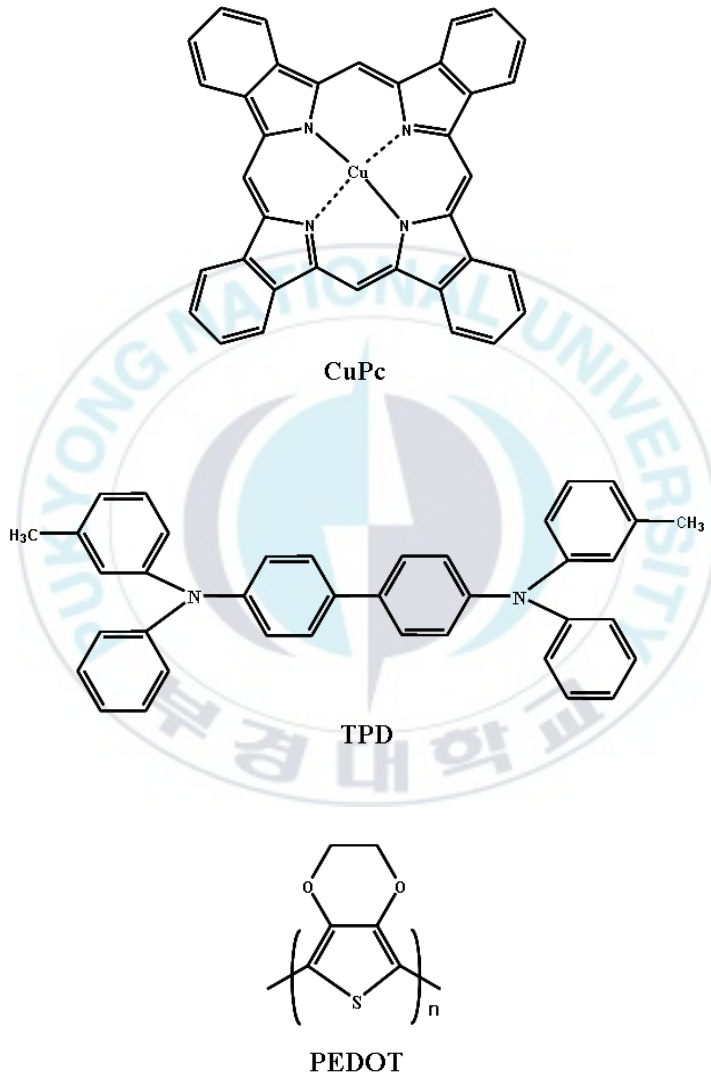


Fig. 5. The molecular structure of hole transport materials.

2-3-3. 프탈로시아닌 유도체

프탈로시아닌은 안정할 뿐만 아니라 전기화학적 특성이 좋아 전자재료로써 여러 분야에서 각광받는 재료이다. 프탈로시아닌의 여러 가지 좋은 특성에도 불구하고 유기 용매에 녹지 않는 단점을 가지고 있어 응용에 많은 어려움이 있다. 따라서 프탈로시아닌 말단기에 치환체를 도입하게 되면 유기용매에 대한 향상된 solubility를 가지게 되고 프탈로시아닌 자체의 밴드갭을 낮출 수 있게 된다. 또한 말단기에 치환체를 도입하는 위치에 따라서 흡수밴드도 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 따른 장파장측으로 이동하게 된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2-4. 마이크로파 기술

마이크로파는 Fig. 6에 주어진 전자기 스펙트럼에서 적외선과 공중파 영역 사이에 위치하는 전자기파이며, 주파수가 300 MHz에서 30 GHz이고, 파장은 1 m에서 1 ㎝인 정합적이고 분극화되어 있는 전자기파이다[9]. 현재, 파장이 1 ㎝에서 25 ㎝사이인 마이크로파는 주로 레이더 송신에 사용되고 있고, 나머지 파장의 마이크로파는 전화 통신에 사용되고 있고, 이들 용도의 주파수 중복을 피하기 위하여 가정용 및 산업용 마이크로파 가열용으로는 12.2 ㎝ (2.45 GHz) 또는 33.3 ㎝ (900 MHz)가 사용되고 있다[10]. 마이크로파의 응용은 세계 2차대전 중 레이더를 개발하기 위한 목적으로 영국 버밍햄대 학교의 Randall과 Booth에 의해 고정된 마이크로파 주파수를 발생하는 마그네트론 장치가 처음으로 개발하였고, 이를 미국의 군수업체에서 대량 생산되기 시작하면서 시작되었다[11]. 1950년대에 물이 마이크로파로 경이롭게 가열된다는 결과가 발표된 후, 미국에서 물을 함유하고 있는 식품류의 가열 또는 요리에 사용되는 상업적 주방기구에 적용하려는 연구들이 진행되었고, 1970년 및 1980년대에 일본의 우수한 제조 기술 및 마케팅 능력에 힘입어 마이크로파 기술이 가정용 전자레인지로서 일반 대중들에게 널리 사용되기 시작하였다.

마이크로파가 재료에 인가되었을 때 물질의 종류와 온도에 따라 투과, 흡수 또는 반사가 일어나는 정도가 상이하므로 마이크로파 가열은 재래식 가열과는 달리 선택적 가열, 내부 부피 가열, 신속한 가열 등이 가능하다는 것이다. 따라서 마이크로파 기술은 에너지의 절약 (낮은 에너지 손실, 낮은 공정 온도 등) 및 공정의 단축 (짧은 공정 시간, 짧은 공정 라인 등)의 차원에서 오래 전부터 식료품의 제조, 광석과 펄프의 건조, 고무의 가황공정 등에 상업적으로 이용되고 있다[12,13]. 또한, 폐기물의 처리, 유기

물의 합성, 무기물의 분해, 세라믹의 소결과 접합, 글라스의 가열, 청정 합성 등에 이용해 보려는 시도가 활발히 진행되고 있다[14-18]. 최근에는 나노 기술의 발전으로 학문간 제휴 및 기술 산업 간의 교류가 요구되므로 마이크로파를 통한 유기금속, 층간화합물, 다양한 무기물질, 나노 물질의 합성 및 응용에 대한 연구들이 진행되고 있다[19-22].

화학 반응 분야의 경우, 1980년대 중반 Gedye가 가정용 전자레인지에서 유기합성반응의 가능성을 보고하였고, Kingston이 마이크로파에 의한 유기분해반응의 가능성을 보고한 후, 유기화학분야에서 유기합성 및 분해반응에 에너지원으로서 마이크로파를 이용하려는 추세가 급격히 보편되고 있으며 유용한 기술로 인식되고 있다[23, 24]. 현재 발표되고 있는 많은 보문에서는 무용매 조건에서 마이크로파 합성을 행할 때, 청정화학 개념을 도입할 수 있고, 유기화학반응의 속도가 매우 빨라진다고 보고되고 있다[25,26]. 즉, 무용매 합성 조건과 마이크로파 조사의 병행은 반응 시간이 짧아지고, 전환 수율이 증대되고, 선택적 반응에 기인하여 청정 화학 반응이 실현 가능하다는 것이다.

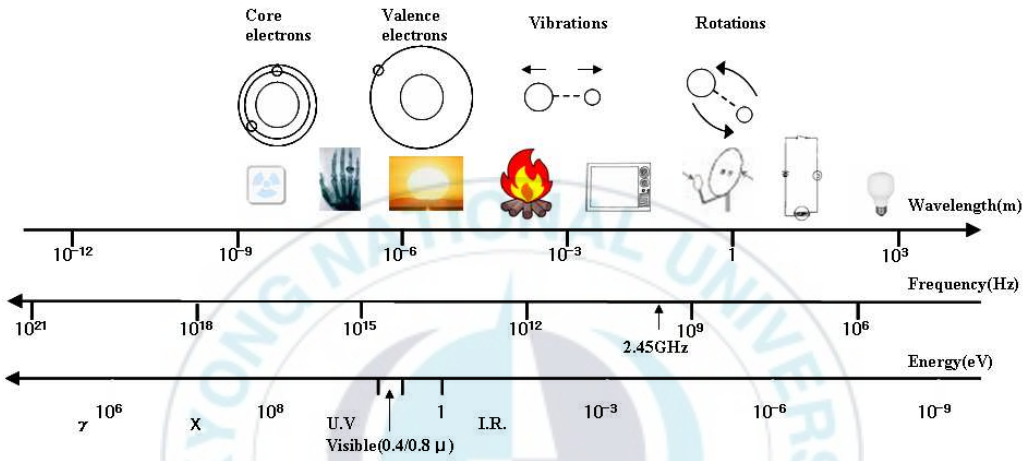


Fig. 6. Electromagnetic spectrum.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

2-4-1. 반응기구에 따른 마이크로파 영향

물질과 마이크로파의 상호작용으로 인하여 화학반응에 마이크로파의 열적 및 비열적 효과가 미치는 특성상 화학 반응하는 분자들의 극성화도가 증가할수록 마이크로파 효과가 극대화 된다. 따라서 화학반응이 진행되면서 반응 물질들의 극성이 어떻게 변하는지를 모니터하여 마이크로파의 영향을 반응기구와 연관지어 설명할 수 있다. 주어진 Fig. 7과 같이 화학반응에서 바닥상태 (GS: ground state)에서 전이상태 (TS: transition state)로 에너지 전이가 일어나면서 화학반응이 진행되면서 극성이 증가하게 되면 마이크로파 영향이 증가할 수 있다. 즉, 마이크로파 파장하에서 TS가 GS에 비하여 안정한 상태로 바뀐다고 예측하면, 반응 활성화에너지의 감소로 인하여 반응물의 반응성이 증가하여 화학반응속도가 빨라진다고 결론 지울 수 있다[27].

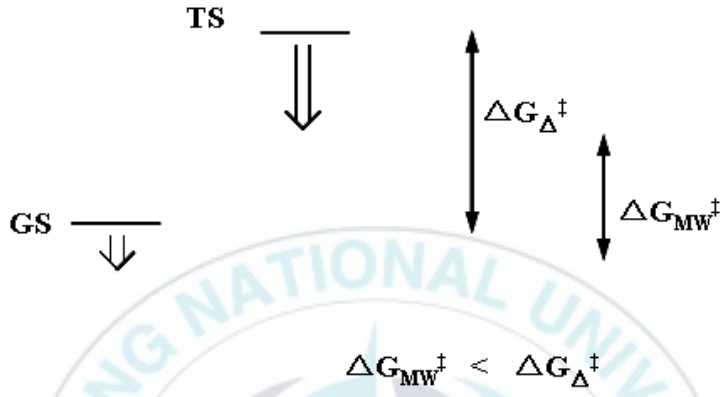


Fig. 7. Relative stabilization of more polar TS than GS.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2-4-2. 전이상태 위치에 따른 마이크로파 영향

화학반응에서 반응단계에 따라 TS의 위치가 변하는 Hammond 가설[28]를 토대로 하여 반응 단계에 미치는 마이크로파 영향을 추론할 수 있다. 주어진 Fig. 8로부터 만약 낮은 활성화에너지가 요구되는 화학반응의 경우에는 TS≃GS의 조건이 되기 때문에 화학반응이 진행되는 과정 중에서 TS와 GS사이에서 극성이 조금 변하므로 화학반응이 진행되는 과정 중에는 마이크로파 영향이 거의 미치지 않는다. 만약 높은 활성화에너지가 요구되는 화학반응의 경우에서는 화학반응이 진행되는 과정 중에서 TS가 마지막 단계에서 증가하면 반응물의 극성이 크게 증가하므로 화학반응이 진행하는 과정 중에서 마이크로파 영향이 크게 미친다고 결론지을 수 있다. 이는 재래식 화학반응에 비하여 마이크로파 조사하에서 화학반응이 빠른 반응계에 비하여 화학반응이 느린 반응계에서 마이크로파 영향이 매우 크게 미친다고 보고한 Lewis의 결과들과 일치한다[29].

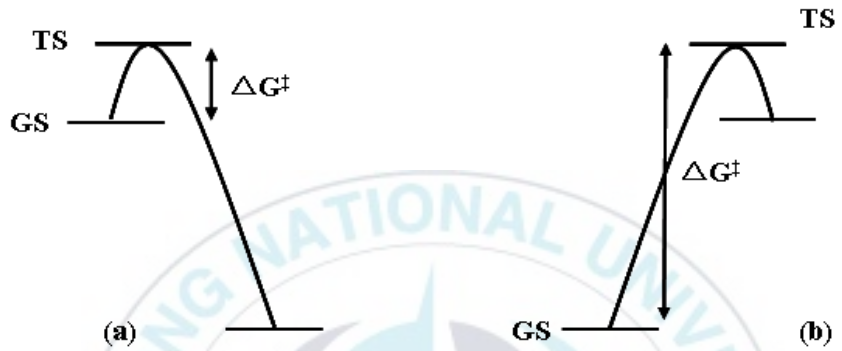


Fig. 8. The position of the transition state along the reaction coordinates.

2-4-3. 용매의 종류에 따른 마이크로파 영향

화학반응에 사용되는 반응 용매의 종류에 따라 마이크로파 영향이 상이하게 미친다. 극성 용매를 사용하는 화학반응에서는 용매의 극성 분자들과 마이크로파간의 상호작용에 의하여 열이 발생되고, 열전달은 용매 분자들로부터 나머지 반응물로 전달된다. 따라서 극성 용매들의 마이크로파 흡수로 말미암아 반응물에는 마이크로파 효과가 미치지 못하므로 화학반응속도가 가속화되지 않는다[30]. 무극성 용매 (xylene, toluene, carbon tetrachloride, hydrocarbons)를 사용하는 화학반응에서는 마이크로파가 무극성 용매에서는 거의 흡수되지 않고 투과시키고, 반응물이 극성을 가지면 집중적으로 반응물에 마이크로파가 흡수되므로 열전달이 반응물로부터 용매 분자들로 전달된다. 또한 용매를 사용하지 않는 화학반응에서는 용매의 간섭 또는 방해를 받지 않고 마이크로파가 반응물에 집중적으로 공급되므로 마이크로파 효과를 극대화 할 수 있고, 부가적으로 경제성, 청정성, 안정성등의 장점을 얻을 수 있다. 마이크로파를 효과적으로 적용할 수 있는 무용매 화학반응으로는 반응물들 중에서 반응물의 한 종류가 고체 담체에 담지하여 화학반응을 행하는 경우 등이다[31].

제 3장 프탈로시아닌의 합성 및 재결정화에 관한 연구

3-1. 서 론

본 연구에서는 TiOPc와 같이 고감도를 가지면서 습도 등의 환경변화에 영향을 덜 받는 GaClPc, GaOHPc 및 VOPc를 재래식 및 마이크로파 합성법을 통해서 합성하였다. GaClPc 및 VOPc crude합성이 이루어진 다음 재결정화 과정에서는 먼저 황산을 이용하여 GaClPc의 경우에는 Cl기를 이탈시킨 다음 OH기의 도입이 이루어지고 VOPc의 경우에는 amorphous 상의 제조가 선행되어야 한다. 이들의 합성을 주어진 Fig. 9의 합성루트를 따라 행하였고, 이 합성된 시료들의 물리적, 광학적 특성을 측정하였다. 이들 측정된 결과들로부터 마이크로파 합성법의 효율성 및 상업화 가능성을 검토하였다.

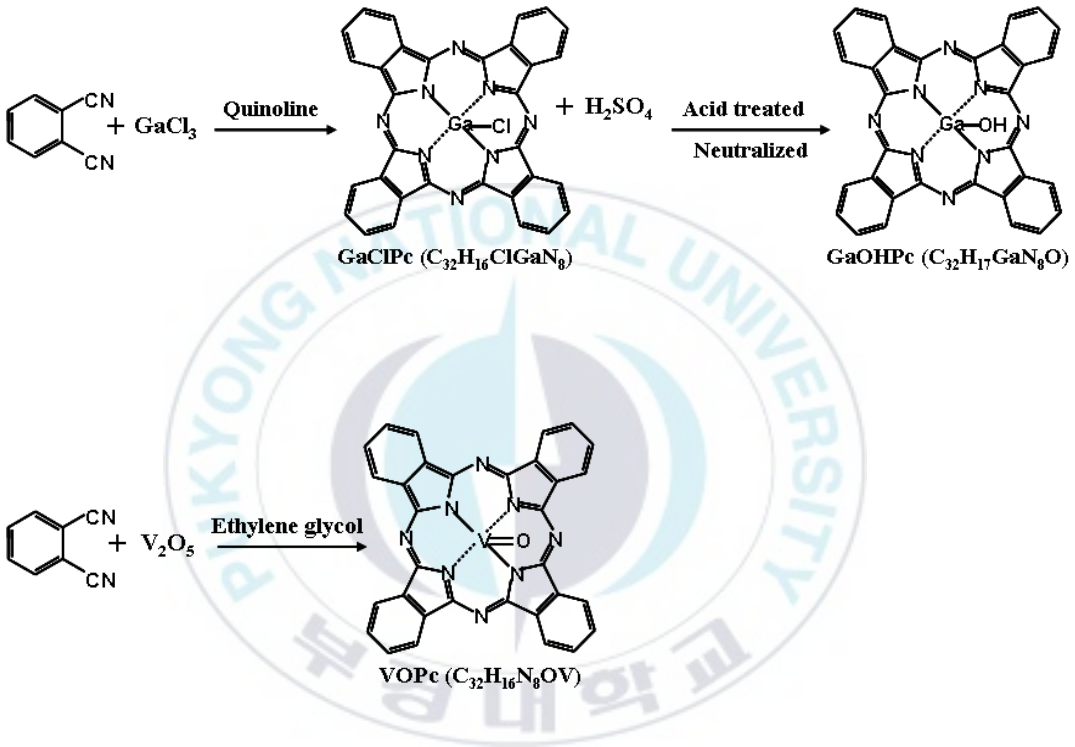


Fig. 9. The procedure for the synthesis of GaClPc, GaOHPc and VOPc.

3-2. GaClPc 및 *VOPc*의 합성

3-2-1. 시 약

본 실험에서 사용된 물질들은 모두 정제 없이 그대로 사용되었으며, phthalonitrile (Acros Organics Chemical Co., 순도: 98%), gallium(Ⅲ) chloride (Aldrich Chemical Co., 순도: 99.99%), vanadium(Ⅴ) oxide (Aldrich Chemical Co., 순도: 98%) 및 urea (Duksan Chemical Co., 순도: 99%)를 사용하였고 반응용매로서 quinoline (Junsei Chemical Co., 순도: 99%)과 ethylene glycol (Aldrich Chemical Co., 순도: 99%)를 사용하였다.

3-2-2. 재래식 및 마이크로파 합성 장치

재래식 합성 장치로 출력 220W의 heating mental (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 matle과 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.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

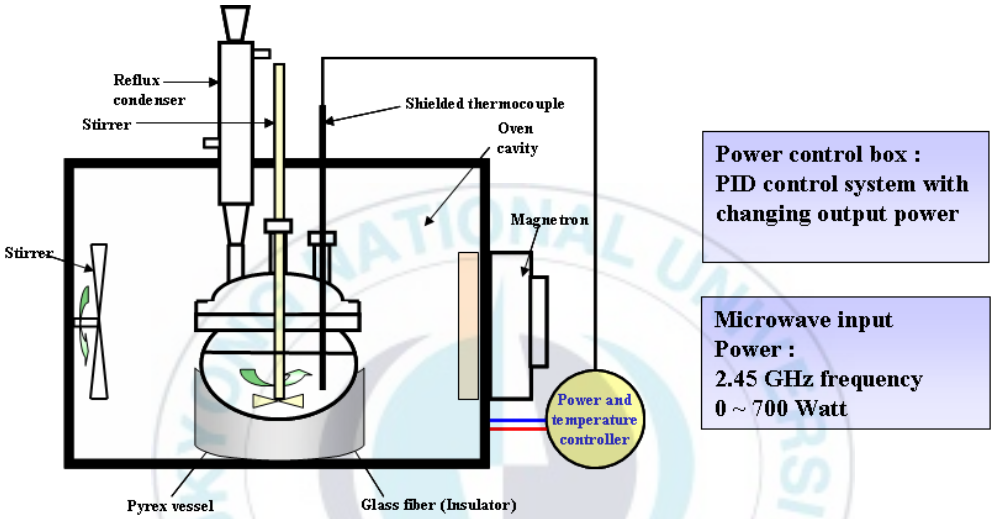


Fig. 10. The microwave synthetic system.

3-2-3. 재래식 합성

250㎖ 둥근 바닥 삼구 플라스크에 용매로 사용된 quinoline 50㎖를 투입하고, 13.07g (0.1mol)의 phthalonitrile, 4.4g (0.025mol)의 gallium(Ⅲ) chloride 및 3.0g (0.05mol)의 urea를 투입한 뒤 테프론 교반봉으로 투입된 반응물들을 균일하게 교반하였다. heating mantle과 연결된 온도 조절기(PID)를 이용하여 3℃/min의 승온속도로 130℃ ~ 190℃까지 가열 후, 반응시간을 4 h 동안 유지시켰다. 합성반응이 완료되면 실온까지 냉각 시킨 후, 메탄올 100㎖를 첨가하여 메탄올 bp까지 온도를 승온시킨 다음 1 h동안 교반을 통한 분산과정을 거친 후 감압여과를 하면서 메탄올, DMF, 증류수, 메탄올 순으로 얻어진 결정을 세척하였다. 세척이 끝난 뒤 60℃ 6 h 동안 진공건조 하였다. 시료를 정제하기 위하여 1M의 황산수용액을 이용하여 실온에서 1시간 동안 교반한 후, 증류수로 세정하였. 수득된 GaClPc를 60℃ 6 h 동안 진공 건조 하였다. VOPc를 합성할 때 용매는 ethylene glycol을 사용하였고 메탈 소스로는 vanadium(Ⅴ) oxide를 이용하여 phthlaonitrile과 V_2O_5의 몰비는 1:8로 하여 상기와 동일한 방법으로 합성하였다.

3-2-4. 마이크로파 합성

실험실용 마이크로파 합성장치로서 주파수 2.45 GHz, 출력 700 W인 가정용 전자 레인지의 전기 회로 및 전원 공급기를 개조하여 출력의 가변이 가능하고, PID 방식으로 승온속도 및 반응온도를 자동 제어할 수 있는 마이크로파 합성 장치를 제작하여 사용할 수 있도록 하였다.

재래식 합성 방법과 동일한 방법으로 마이크로파 합성 장치를 이용하여 GaClPc와 VOPc를 합성 하였다.

3-2-5. 결과 및 고찰

3-2-5-1. 결정상 특성

합성된 시료들의 결정성을 조사하기 위하여 X선 회절 분석 (XRD: X-ray Diffractometer)법을 이용하여 비교 분석하였다. 측정 장비는 X'pert MPD system (Philips Co., Ltd. Netheland)을 사용하였다. 측정범위는 2Θ = 5～45°로 하였다.

재래식 합성법과 마이크로파 합성법을 통하여 150℃에서 합성된 GaClPc 및 VOPc의 X선 회절 패턴을 Figs. 11～12에 나타내었다. 이들의 결과들을 살펴보면, GaClPc의 경우 27°에서 강한 회절피크를 가지며 VOPc는 7°에서 강한 회절피크를 가진다. 또한 각각의 경우에 기존의 재래식 보다 마이크로파 열원을 이용하여 합성하였을 때 XRD 회절피크의 intensity로 비교하여 볼 때 마이크로파의 경우가 결정성장이 우수함을 알 수 있다.

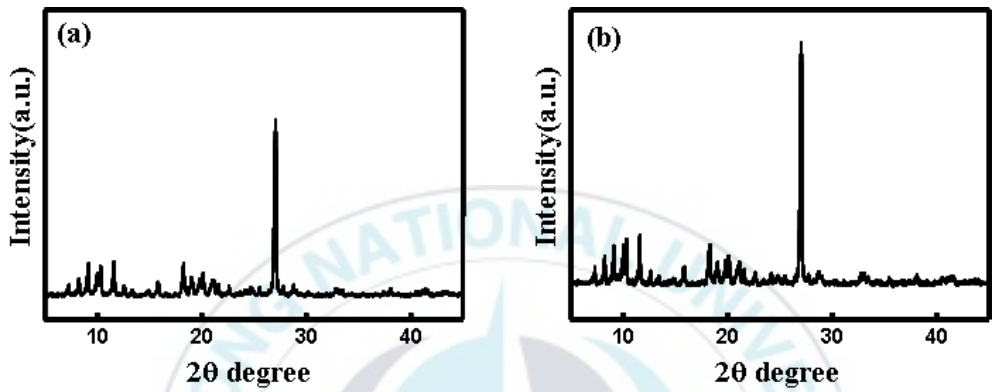


Fig. 11. XRD pattern of the crude GaClPcs obtained at 150℃ for 4 h by (a) conventional and (b) microwave synthesis.

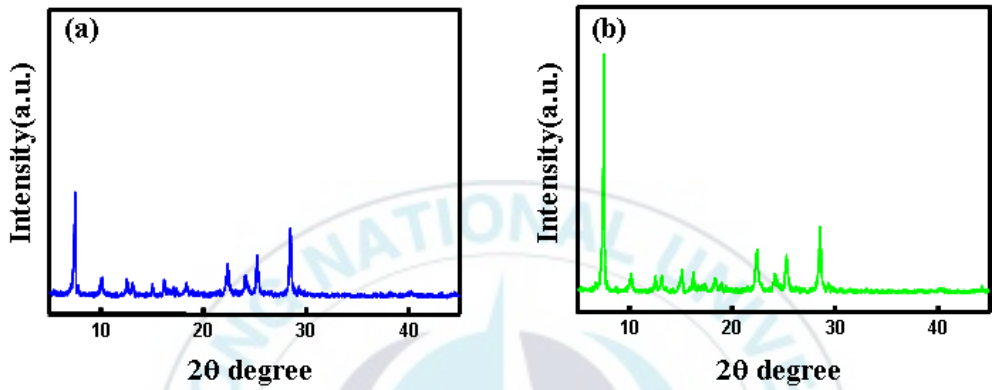


Fig. 12. XRD pattern of the crude VOPcs obtained at 150℃ for 4 h by (a) conventional and (b) microwave synthesis.

3-2-5-2. 분광학 특성

제조된 시료들의 구조분석을 하기 위하여 KBr pellet을 제조한 후, Fourrier Transfer Infrared Spectroscopy (FT-IR) (IFS880, Bruke Co., Ltd, U.S.A)를 사용하여 시료들의 IR-spectra를 측정하였다. Table 1 에는 합성된 GaClPc 및 VOPc의 'finger print' region에서 관측된 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다[32]. Table 1 에 의하여 GaClPc와 VOPc 모두 macrocycle ring 구조를 가지고 있음이 확인되었다.

또한 합성된 시료들의 흡광도를 측정하기 위하여 UV 분광 광도계 (UV-Visible Spectroscopy), (U-2001, Hitachi Co., Ltd, Japan)를 사용하였다. 반응온도 150℃에서 합성된 GaClPc 및 VOPc를 용매 tetrahydrofuran에 1×10^{-5} M의 농도로 용해시킨 뒤 측정된 UV-Vis 흡수 스펙트럼을 Fig. 13에 나타내었다. 재래식 합성법과 마이크로파 합성법에 의하여 합성된 시료들의 최대흡수 파장(λ_{max})값은 GaClPc와 VOPc 모두 각각 680, 684nm에서 동일하게 나타났다.

Table 1. IR spectral data for the GaClPc and VOPc.

Assignment	C-C macro cycle	C-H out-of -plane	C-N stret -ching	C-N in pyrrole	C-H in plane	C-N in plane	C-N in iso -indole	C-H in iso -indole
GaClPc	439	772/ 886	779	1073	1113	1159	1279	1325/ 1412
VOPc	500	723/ 888	-	1072	999/ 1013	1156	1279	1325/ 1407

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

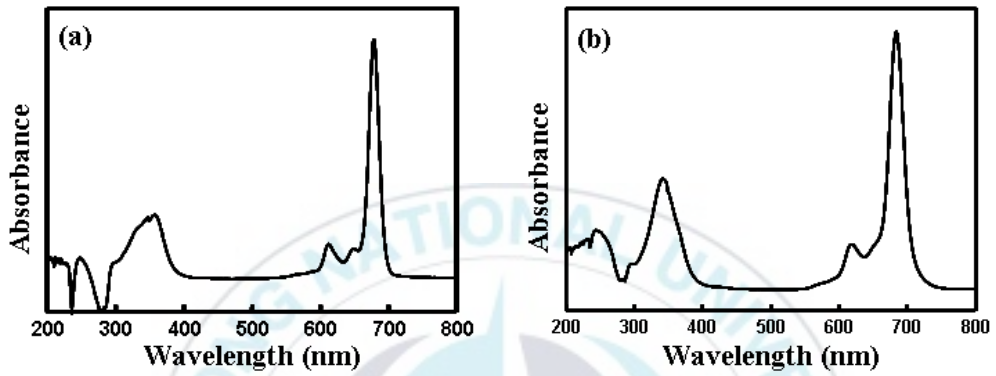


Fig. 13. UV-Vis absorption spectra obtained at 150℃ for 4 h by microwave synthesis (a) GaClPc and (b) VOPc.

3-2-5-3. 미세구조 특성

메탄올에 합성된 시료를 분산시킨 후 미세구조를 비교 관찰하기 위하여 주사형 전자현미경 (TEM, S-2400, Hitachi Co., Ltd, Japan)을 사용하였다. 재래식 합성법과 마이크로파 합성법을 통하여 150℃에서 합성된 GaClPc 및 VOPc의 SEM 사진을 Figs. 14～15에 나타내었다. GaClPc는 재래식 및 마이크로파 시료들의 미세구조가 거의 동일한 granular 모양으로 존재하였고 VOPc는 GaClPc보다 입자 구조가 상대적으로 uniform하게 존재하고 있음을 알 수 있다.

재래식 합성된 시료에 비하여 마이크로파 합성된 시료는 크기는 좀 더 작으며 균일한 입도 분포를 형성하고 있음을 볼 수 있다.

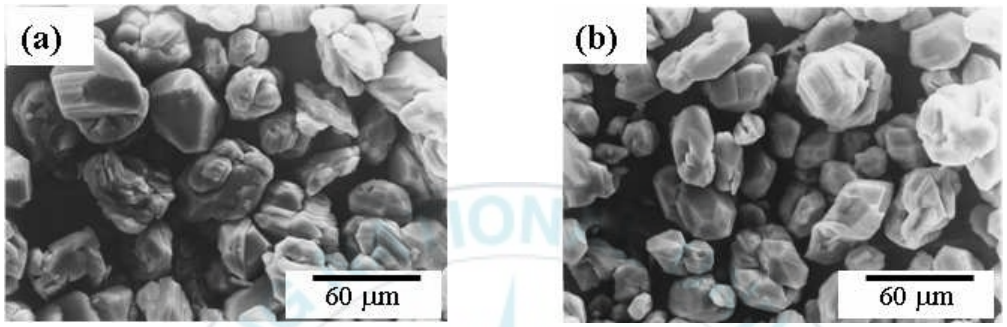


Fig. 14. SEM micrographs of the crude GaClPcs obtained at 150℃ for 4 h by (a) conventional and (b) microwave synthesis.

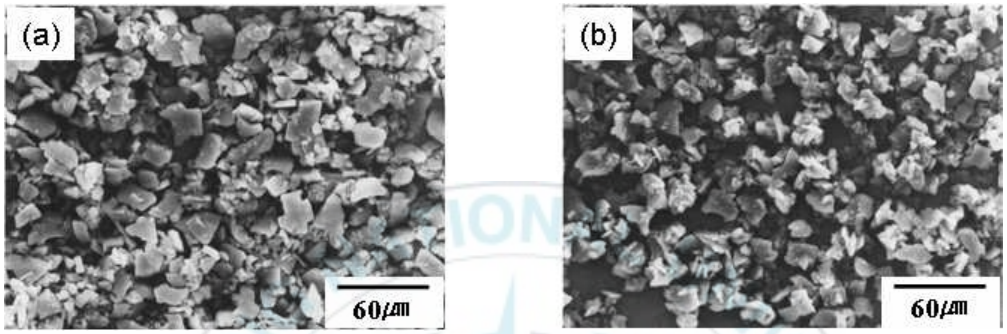


Fig. 15. SEM micrographs of the crude VOPcs obtained at 150℃ for 4 h by (a) conventional and (b) microwave synthesis.

3-3. GaClPc 및 *VOPc*의 재결정화

3-3-1. 시 약

앞선 3-2장에서 합성된 GaClPc 및 VOPc crude와 sulfuric acid (Duksan Chemical Co., 순도: 95.0%)는 Amorphous 시료를 제조하는데 쓰였으며 n-methyl-2-pyrrolidone (Junsei Chemical Co., 순도: 99.0%), tetrahydrofuran (Duksan Chemical Co., 순도: 99.5%)는 재결정화를 시키는 용매로 사용하였다.

3-3-2. 산처리를 통한 *GaOHPc* 및 무정형의 *VOPc* 제조

GaClPc 및 VOPc 자체로는 OPC 드럼용 전하발생물질로서의 감광성이 매우 부족하므로 산처리를 통한 재결정화 과정을 거쳐야 한다. TiOPc와 VOPc의 경우 재결정화 과정에서 메탈과 결합된 산소원자의 결합이 그대로 유지되지만 GaClPc의 경우 산처리화 과정에서 Ga와 결합되어 있는 Cl기가 H_2SO_4에 의해 OH기로 치환된다[33]. GaClPc crude 5g을 황산 250㎖에 투입한 후 저온수조를 이용하여 0℃ ~ 5℃를 유지하면서 2 h 가량 교반하였다. 교반이 끝난 후, 얼음물 2000 g에 반응물을 부가하면서 약 30 min 동안 교반하였다. 교반이 끝난 반응물을 감압필터하면서 반응물의 pH가 중성이 될 때까지 세척하였다. 진공건조기에서 60℃에서 6 h 동안 건조하여 GaOHPc를 얻었다.

VOPc의 경우도 상기와 같은 방법으로 무정형의 VOPc를 얻을 수 있었다.

*3-3-3. VOPc*의 재래식 재결정화

무정형의 VOPc를 이용한 재결정화 과정을 Fig. 16에 나타내었다. 둥근 바닥 삼구 플라스크에 amorphous상태의 VOPc 5 g을 넣고 혼합용매 NMP 50㎖와 증류수 50㎖를 투입한 후, 교반봉으로 서서히 교반하면서 heating mantle과 연결된 온도 조절기(PID)를 이용하여 6℃/min의 승온속도로 60℃까지 가열 후, 반응시간을 1 h 동안 유지시켰다. 반응이 완료된 후 실온으로 냉각 시킨 다음 메탄올 100㎖를 첨가하여 약 10 min 동안 메탄올 bp까지 온도를 승온시킨 다음 1 h동안 교반을 통한 분산과정을 거친 후 감압 필터를 하여 용매를 제거하고 메탄올로 세척하였다. 얻어진 VOPc를 60℃에서 6 h 동안 진공 건조하였다.

3-3-4. 마이크로파 조사를 통한 재결정화

본 실험에서 GaOHPc의 재결정화 과정을 Figs. 17에 나타내었다. 둥근 바닥 삼구 플라스크에 NMP 50㎖를 넣은 뒤 GaOHPc 5 g을 천천히 적가하면서 교반 하였다. Fig. 10과 같은 마이크로파 합성장치를 이용하여 승온속도를 분당 8℃로 하여 80℃까지 가열한 뒤, 80℃에서 1 h 동안 유지하였다. 반응이 완료된 후에는 VOPc의 재래식 재결정화 과정과 동일한 처리과정을 거쳤다. 얻어진 푸른색의 결정은 60℃에서 6 h 동안 진공 건조하였다. 상기와 동일한 실험방법으로 용매 NMP 대신에 THF로 용매를 변경하여 실험을 행하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

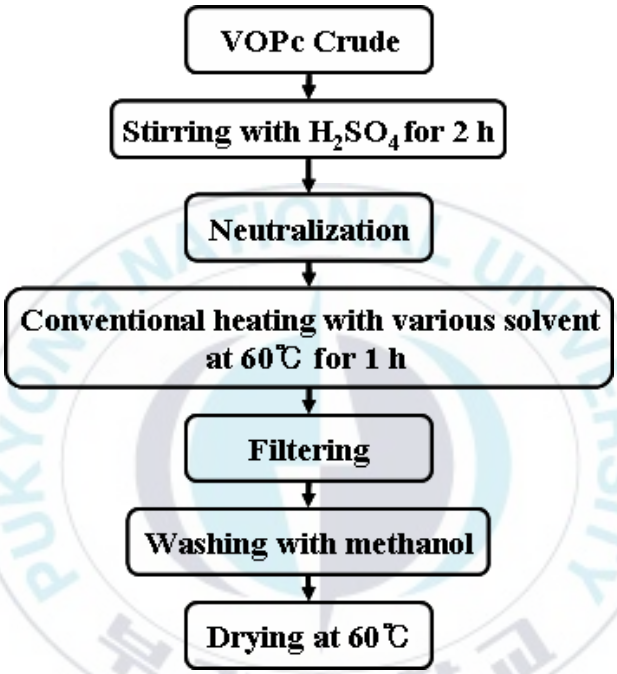


Fig. 16. Flow chart for the phase transformation of VOPc.

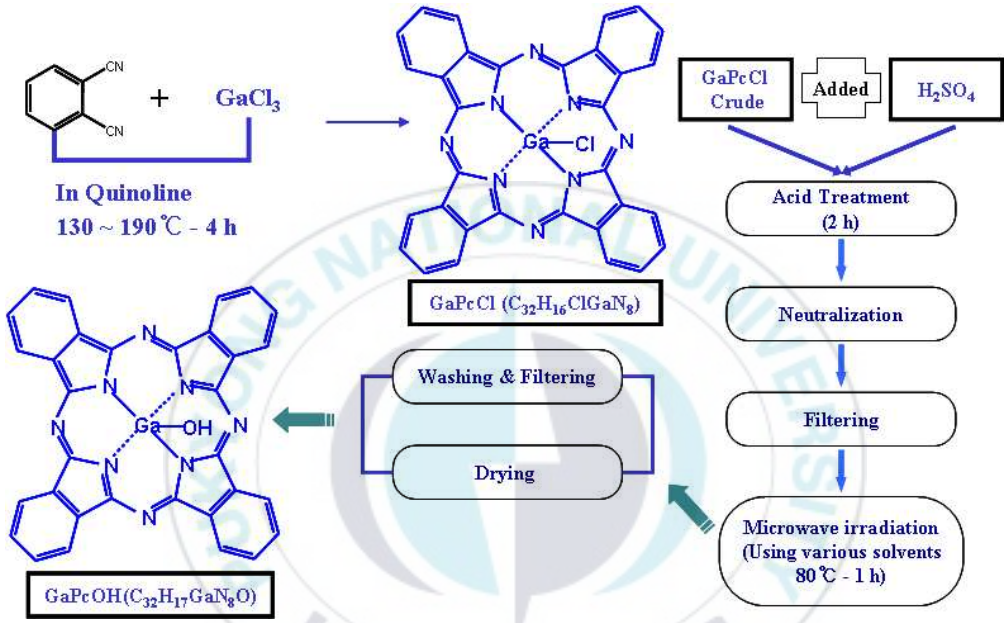


Fig. 17. The procedure for the synthesis of GaClPc and GaOHPc.

3-3-5. 측정 장치

재결정화된 시료들의 특성분석은 3-2-5에서 언급된 X-ray diffraction과 함께 Transmission Electron Microscopy (TEM) 및 PIDC 측정을 통해서 분석하였다. TEM측정의 경우 메탄올에 분산된 시료를 carbon 박막 코팅된 3.05 mm gird에 딥핑법으로 적하시킨 후, TEM-2100 (JEOL Co., Ltd, Japan) 투과전자현미경으로 측정하였다.

재결정화를 통하여 얻어진 GaOHPc 와 VOPc의 감광특성을 측정하기 위하여 적층형 유기 감광체를 제작하였다. CTM 층으로 GaOHPc 또는 VOPc (2.53g)를 고분자 바인더인 polyvinylbutyral (1.27g)과 분산제 (1.27g)를 1:1의 중량비로 tetrahydrofuran (THF)에 용해시키고, 1mm glass bead로 5 h동안 밀링기에서 밀링 작업 후, THF를 이용하여 시료를 분산시켜 Al 드럼위에 10 min 동안 코팅시킨다. 80℃ 이상의 온도에서 감압하여 용매를 제거한 후 이 필름은 60℃에서 2h동안 감압조건 하에서 건조시켰다.

CTM 층으로 oxadiazole 과 바인더인 polyvinylbutyral과 1:1 비율로서 혼합하였다. 각 시료들은 THF에 용해한 후에 진동형 밀링기를 이용하여 24 h동안 혼합, 교반하여 제작하였다. 이 때 고형분의 농도는 30 wt%로 하였다. 제작한 CTM용액은 안정성을 위해 2일간 방치 후에 드럼 코팅기를 사용하여 CGL위에 건조된 박막두께가 20 ㎛로 되도록 도포하였고, 동일한 방법으로 60℃에서 2h동안 진공건조기에서 건조시켰다.

상기와 같이 제작된 적층형 시편의 감광특성을 조사하기 위하여 PDT 100-L (QEA Co., Ltd.)을 이용하였다.

3-4. 결과 및 고찰

3-4-1. 결정구조 및 미세구조 특성

산처리된 GaOHPc 및 VOPC의 X-선 회절패턴과 무정형 상태의 시료로부터 재결정화된 XRD 패턴을 Figs. 18 ~ 19에 나타내었다. GaClPc의 경우 황산에 의해 Cl기가 이탈되면서 OH기의 도입으로 인하여 결정피크가 거의 존재하지 않는 낮은 결정상의 I형이 얻어졌고 용매 NMP 와 THF를 이용하여 Ⅱ형 및 Ⅲ형의 결정구조를 가지는 결정성상이 얻어졌다. 또한 VOPc는 산처리에 의해 완벽한 amorphous상이 되었으며 혼합용매를 통한 결정성장에 의해 이전 VOPc와는 다른 신규 피크를 가지는 결정상이 생성 되었음을 확인할 수 있다.

한편 미세구조 특성으로는 산처리에 의해 결정화도가 떨어짐으로 인하여 Figs. 20 ~ 21에서 보는바와 같이 전체입자 크기가 nm size로 되었으며 GaOHPc의 경우 Ⅲ형이 Ⅱ형보다 입자의 크기가 작음을 알 수 있고 VOPc는 전체적으로 GaOHPc의 경우보다 작고 균일한 입자 분포를 가지고 있음을 알 수 있다.

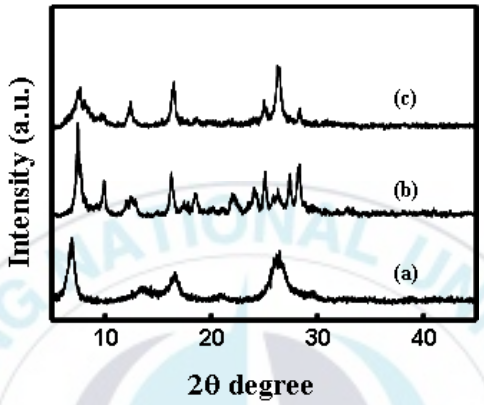


Fig. 18. XRD patterns of GaOHPcs prepared by (a) acid-treatment from GaClPc and by recrystllization in (b) NMP and (c) THF.

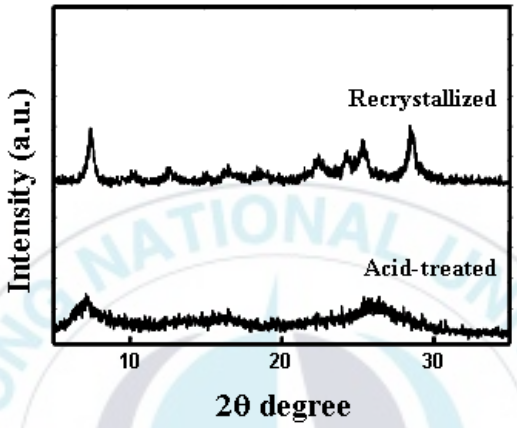


Fig. 19. XRD patterns of the VOPc samples obtained from crude VOPc by acid-treatment and recrystallization.

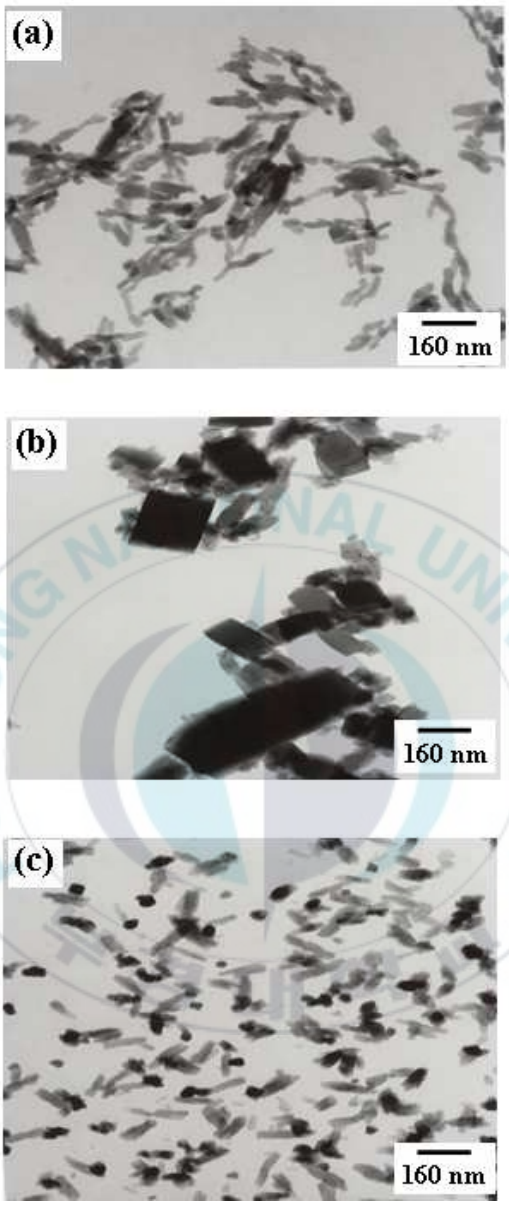


Fig. 20. TEM image of GaOHPc samples obtained from crude GaClPc by (a) acid-treatment, (b) NMP and (c) THF

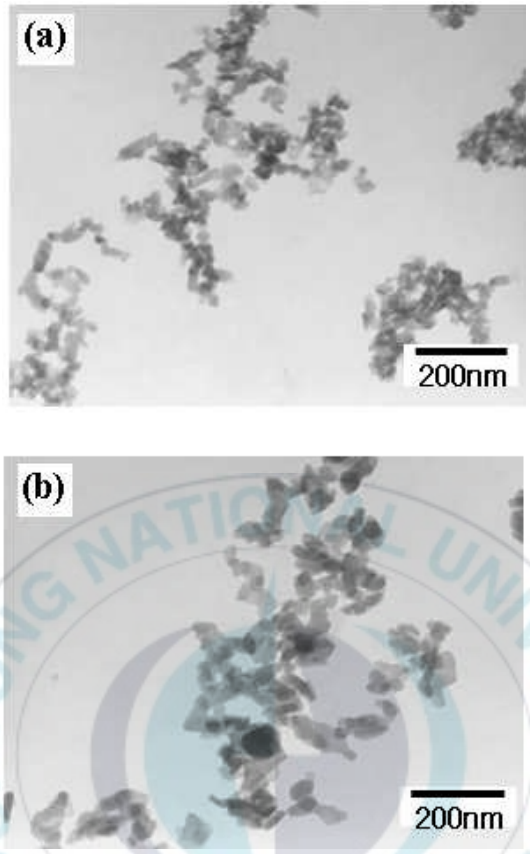


Fig. 21. TEM pictures of the VOPc samples obtained from crude VOPc by (a) acid-treatment and (b) recrystallization.

3-4-2. 감광 특성

합성된 GaClPc, GaOHPc 및 VOPc의 PIDC 측정 결과를 Table 2~3에 나타내었다. GaOHPc는 Table 3에 보여지듯이 결정형중에 Ⅲ>Ⅱ>Ⅰ형 순으로 감광특성이 우수하였고 분산정도도 위의 순서와 일치한다. VOPc의 경우는 재결정화 과정을 거치면 crude 상태보다 감도가 우수해졌지만 전기적 특성 및 감도가 좋지 않아 저감도용 유기 감광체로 이용 가능하다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 2. Electrophotographic data of discharge measurement for various GaOHPcs.

Samples	Polymorphs	DD_1[a] (%)	DD_3[a] (%)	$E_{1/2}$[b] (μJcm^{-1})	E_{100}[b] (μJcm^{-1})	V_F[C] (v)
Crude GaClPc	Crystalline	75.6	49.6	2.157	7.874	83.01
Acid treated GaOHPc	I	92.6	77.5	0.590	9.074	63.05
GaOHPc recrystallized in NMP	II	99.3	97.8	0.148	0.506	29.57
GaOHPc recrystallized in THF	III	99.0	97.1	0.143	0.425	19.74

Table 3. Electrophotographic data of discharge measurement for various VOPcs.

Samples	DD_1[a] (%)	DD_3[a] (%)	$E_{1/2}$[b] (μJcm^{-1})	E_{100}[b] (μJcm^{-1})	V_F[C] (v)
Crude VOPc	80.9	55.2	5.613	11.147	83.02
Acid treated VOPc	85.7	61.2	0.430	5.454	48.35
VOPc recrystallized in NMP/H_2O	99.8	99.4	0.340	1.141	24.58

3-5. 결 론

GaClPc 및 VOPc의 재래식과 마이크로파 합성수율 결과를 Table 4 와 Fig. 22에 나타내었다. 합성수율을 분석해 보면 반응온도가 고온으로 갈수록 합성수율은 더욱 증가되었다. 또한 재래식과 비교하였을 때, 마이크로파 열원으로 합성하였을 경우 반응온도가 저온에서도 재래식보다 향상된 수율을 얻을 수 있었다. GaClPc 및 VOPc의 합성반응시 쓰여진 용매는 각각 quinoline 과 ethylene glycol이고 두 용매의 유전상수 (ε) 값은 9.16과 41.4이다. GaClPc의 경우, 합성반응시 쓰인 용매의 극성화도가 낮으므로 마이크로파가 극성을 가지는 반응물에 집중적으로 전달되어 재래식 열원의 경우보다 전체적으로 합성수율이 높게 나왔고, VOPc는 용매의 높은 극성화도로 인하여 마이크로파가 용매에 먼저 흡수되어 고온에서는 재래식과 거의 유사한 수율을 나타내었다.

또한 GaOHPc의 재결정화 거동은 다양한 용매 특성에 기인하여 TiOPc를 대체할 수 있는 유기감광체라 사료된다. 그러나 VOPc의 경우에는 재결정화 과정을 거치면 crude 보다 감광성이 우수해졌지만 특정 용매로만 재결정화 과정이 이루어지므로 용매의 선택에 제한을 받게 된다. 따라서 VOPc는 재래식 방법으로 NMP와 증류수의 혼합용매로만 실험을 하였고 더 이상의 추가적인 실험은 하지 않았다.

Table 4. The yields of GaClPcs synthesized by conventional themal and microwave method.

Method	Yield (%)			
	130℃	150℃	170℃	190℃
Conventional	41	48	63	64
Microwave	49	60	67	69

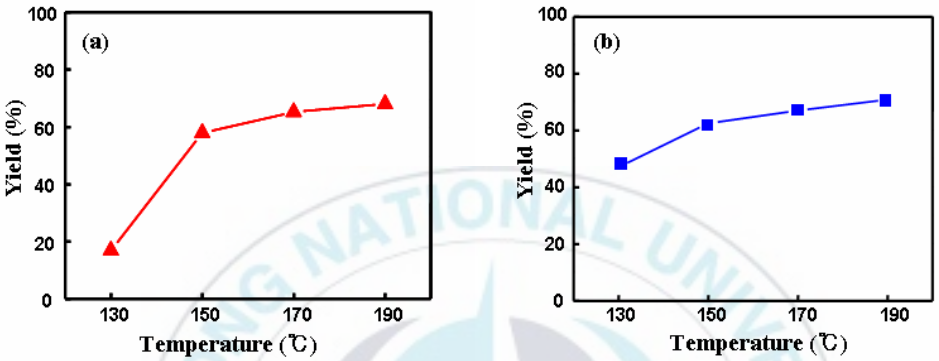


Fig. 22. The yield of the VOPcs obtained at various temperatures for 4 h by (a) conventional and (b) microwave synthesis.

제 *4*장 프탈로시아닌의 유도체의 합성

4-1. 서 론

본 연구에서는 프탈로시아닌 유도체를 합성함으로써 유기용매에 대한 향상된 solubility를 가짐으로서 디바이스 제작시 박막형성이 용이하고 프탈로시아닌의 적용범위를 확대하기 위한 실험을 수행 하였다. 프탈로시아닌에 electron donor치환체인 amino group을 도입하게 하기 위하여 일반적으로 프탈로시아닌을 합성하기 위해 이용되는 phthalonitrile 전구체에 nitro group을 도입하여 프탈로시아닌 유도체를 합성한 뒤, nitro group을 amino group으로 환원하는 실험을 수행하였다.

4-2. 실험방법

4-2-1. 시 약

본 실험에서 출발물질 4-nitrophthlaonitrile을 합성하기 위한 시약으로 phthalimide (Fluka Chemical Co., 순도: 97%), sulfuric acid (Duksan Chemical Co., 순도: 95.%), nitric acid fuming (Junsei Chemical Co., 순도: 99~94%), ammonium hydroxide (Duksan Chemical Co., 농도: 28.%), thionyl chloride (Duksan Chemical Co.), sodium bicarbonate (Yakuri Chemicals Co., 순도: 99.0%), DMF, THF (Duksan Chemical Co., 순도: 99%)를 사용하였고 copper(Ⅱ) chloride (Aldrich Chemical Co., 순도: 97%), urea (Duksan Chemical Co., 순도: 99%)를 정제없이 사용하였다. 반응 용매로서 nitrobenzene (Junsei Chemical Co.)을 사용하였다.

4-2-2. 4-nitrophthalonitrile 전구체 합성

CuTNPc를 합성하기 위하여 우선 출발물질인 4-nitrophthalonitrile을 합성하였다. 4-nitrophthalonitrile은 Fig. 23과 같이 phthalimide를 이용하여 다음과 같은 반응을 거친 뒤 합성된다[34].

(a) 4-nitrophthalimide의 합성

황산과 질산의 부피비가 4:1인 혼합액 250 ㎖를 500 ㎖ 삼구 둥근 바닥 플라스크에 넣은 뒤 40.0 g (0.027mol)의 phthalimide를 천천히 투입한 뒤 항온조를 이용하여 35℃까지 승온시킨 뒤 45분 동안 교반하였다. 반응이 진행됨에 따라 용액은 노란색을 띄며,. 반응이 끝난 후 용액을 0 ℃까지 냉각시킨 뒤 1 ㎏의 얼음물에 천천히 투입 하였다. 감압여과를 하면서 반

응물이 중성이 될 때까지 증류수로 반복 세척한 뒤 50 ℃에서 12시간 동안 건조하였다. 수율이 약 73 %의 4-nitrophthalimide를 수득하였다.

(b) 4-nitrophthalamide의 합성

500 ㎖ 삼구 둥근 바닥 플라스크에 용매 THF 250 ㎖와 4-nitrophthalimide 25 g (0.13mol)을 차례로 투입한 다음 항온조를 이용하여 교반을 하면서 40 ℃까지 승온 하였다. 40 ℃를 유지하면서 180 ㎖의 암모니아수를 용액에 투입한 뒤 2시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후 용액을 0℃까지 냉각시킨 뒤 감압필터를 하였다. 50℃에서 12시간 동안 건조한 뒤 수율이 약 60%의 4-nitrophthalamide를 수득하였다.

(c) 4-nitrophthalonitrile의 합성

0℃를 유지하면서 500 ㎖ 삼구 둥근 바닥 플라스크에 용매 DMF 140 ㎖를 투입한 뒤 tionyl chloride 14.6 ㎖를 천천히 적가하였다. 10분 동안 지속적인 교반을 한 뒤 10 g (0.048mol)의 4-nitrophthalamide를 투입하였다. 5℃이하를 유지하면서 45분 동안 교반을 한 뒤 실온에서 2시간 동안 추가적인 교반을 하였다. 반응이 끝난 후 용액을 200 ㎖의 얼음물에 천천히 투입하였다. 결정이 석출이 끝나면 감압여과를 하면서 증류수로 반복 세척한 뒤 50℃에서 12시간동안 건조하였다. 수율이 약 82%의 4-nitrophthalonitrile을 수득하였다.

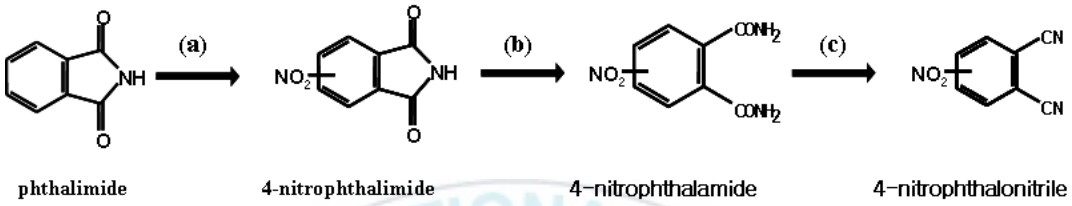


Fig. 23. Synthetic scheme of 4-nitrophthalonitrile.

*4-2-3. copper(Ⅱ) tetraamino phthalocyanine (CuTAPc)*의 합성

copper(Ⅱ) phthalocyanine의 유도체를 합성하기 위해서는 Fig. 24에 보여지는 것처럼 출발물질인 4-nitrophthalonitrile을 이용하여 copper(Ⅱ) tetranitro phthalocyanine (CuTNPc)를 합성한 후, 프탈로시아닌 말단기에 있는 nitro group을 electron donor 치환체인 amino group으로 전환하는 과정이 필요하다.

3장에서 언급된 것처럼 마이크로파 합성 장치를 이용하여 5.55 g (0.028mol)의 4-nitrophthalonitrile, 1 g (0.007mol)의 $CuCl_2$ 및 0.84 g (0.014mol)의 urea를 투입시켰다. 반응용매의 양은 실험당 50 ~ 25 ㎖까지 감소시켜서 마이크로웨이브를 통한 청정 합성을 하였다. 투입된 반응물을 균일하게 교반하면서 약 3 ℃/min의 승온속도로 합성온도는 180~200℃ 온도 영역에서 4 h동안 천천히 교반하면서 반응시켰다. 재래식 합성법의 경우 상기와 동일한 몰비로 190℃온도에서만 반응을 시켰다. 합성반응이 끝난 후, CuTNPc를 감압여과 하는 동안 메칠 알콜과 약 90℃의 증류수로 재세정 한 뒤, 진공 건조기에서 60℃, 6 h동안 건조시켰다. 건조가 끝난 CuTNPc 합성물에 존재하는 미반응물을 제거하기 위하여 200㎖의 1M H_2SO_4 수용액 중에 CuTNPc를 넣고 실온에서 1 h 동안 산처리시키고, 증류수로 반복 세척시킨 후, 건조하였다. 산 처리된 CuTNPc를 soxhlet 여과 하였다.

니트로기를 CuTAPc의 아미노기로 환원시키기 위하여 DMF와 THF의 부피비가 1:1인 혼합액 100 ㎖를 250 ㎖ 분리형 삼구 바닥플라스크에 넣은 뒤 CuTNPc 3g과 sodium sulfide nonahydrate 15 g을 각각 반응구에 투입하였다[35]. heating mantle (250 ㎖, 220 W; Hana Co.)의 입 출력부에 PID 방식 온도제어기를 부착하고 상기의 혼합물이 담긴 반응구를

heating mantle을 이용하여 60℃에서 12 h동안 지속적인 교반을 하였다. 반응이 끝난 후, 감압여과를 통해 어두운 녹색의 CuTAPc를 얻었다. CuTAPc의 정제시에 soxhlet 여과를 하게 되면 결정성장이 일어나므로 감압여과 과정에서 알코올과 아세톤으로 반복 세척하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

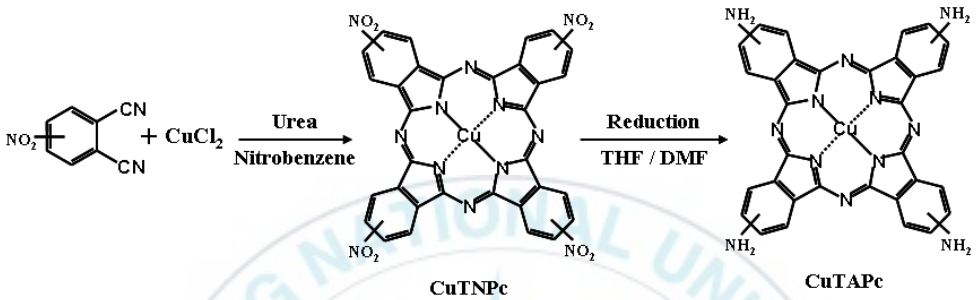


Fig. 24. The procedure for synthesis of CuTNPc and CuTAPc.

4-3. 결과 및 고찰

4-3-1. 구조분석

nitro 치환기를 도입한 phthalonitrile의 구조분석 결과를 Table 5에 나타내었다. 구조분석에 쓰인 장비는 Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (JEOL, JNM ECP-400)을 사용하여 분석하였다. ^{1}H-NMR 데이터에서 4-nitrophthalonitrile의 벤젠링에서 4번 자리를 제외한 나머지 3곳의 자리에 수소 피크 3개가 나타나며 또한 FT-IR 스펙트럼에서 N=O 신축인 1350㎝$^{-1}$에서 나타나는 대칭 신축과 약 1550㎝$^{-1}$에서 나타나는 비대칭 신축을 확인 할 수 있음에 따라 니트로기가 성공적으로 도입 되었음을 알 수 있다.

Table 5. ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm) of 4-nitrophthalonitrile.

sample	δ (ppm)
4-phthalonitrile	8.43(d, 1H, Ar), 8.67(d, 1H, Ar), 9.03(s, 1H, Ar)

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

4-3-2. 결정상 특성

마이크로파 합성법으로 190℃, 4 h 동안 합성시킨 CuTNPc와 이를 환원시킨 CuTAPc 시료들의 X선 회절패턴들을 Fig. 25에 나타내었다. 주어진 X선 회절패턴을 살펴보면 CuTNPc는 10° 미만에서 강한 회절피크를 가지며 CuTAPc는 무정형 상태에 가까운 회절피크를 나타낸다. CuTAPc의 경우 메탄올로 soxhlet 여과시 결정성장이 일어남을 X선 회절패턴을 통해 알 수 있었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

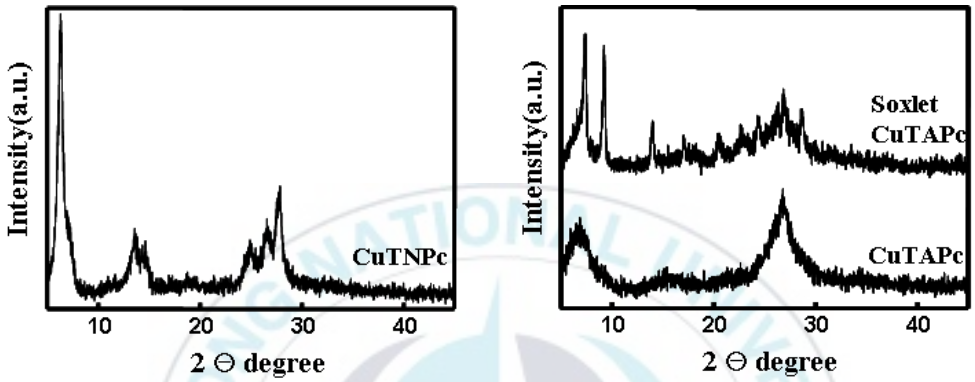


Fig. 25. XRD pattern of the CuTNPc and CuTAPc obtained at 190℃ for 4 h by microwave synthesis.

4-3-3. 분광학 특성

합성된 CuTNPc와 CuTAPc를 용매 DMF에 녹여서 UV-Vis 흡수파장을 측정하였다. 측정된 UV 흡수 스펙트럼을 Fig. 26에 나타내었다. amine기가 nitro기에 비해 최대흡수파장 (λ max)이 장파장쪽으로 이동함을 알 수 있었다. CuTAPc의 Q-band 흡수는 약 722nm에서 나타남에 따라 UV-Vis absorption edge를 적용시킬 수 있는 다음 식을 도입한다[36].

$$\Delta Eg = \frac{2.865\times10^{5}}{\lambda}(kcal\ mol^{-1}) = \frac{1.24\times10^{4}}{\lambda}(eV)$$

위 식에서 λ는 Å단위 이므로 CuTAPc의 UV-Vis absorption edge에서 접선을 긋고 최대흡수 peak에서 접선을 그어 만나는 파장의 값을 nm단위로 변화시켜 계산하면 CuTAPc의 에너지 밴드갭 값은 약 1.65eV로 나타내어 진다.

또한 CuTNPc와 CuTAPc를 FT-IR을 이용하여 분석한 결과, CuTNPc는 N=O 신축 피크가 2개 존재하는데, 이들은 약 1350㎝$^{-1}$에서 나타나는 대칭 신축과 약 1550㎝$^{-1}$에서 나타나는 비대칭 신축이다. CuTAPc에서는 3356과 3224㎝$^{-1}$에서 일차 amine(NH_2)의 약한 흡수를 나타낸다[37].

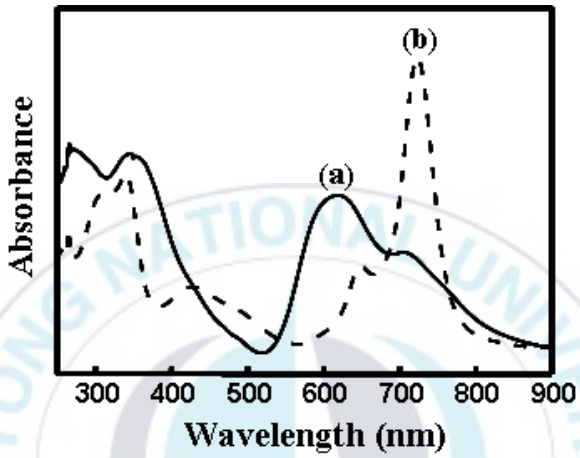


Fig. 26. UV-Vis absorption spectra of (a) CuTNPc and (b) CuTAPc.

4-3-4. 질량분석

Maldi-Tof type Mass Spectrometry는 시료를 laser를 이용하여 이온화한 후 이온이 detector에 도달하는 비행시간에 따라 분리한 후 정확한 질량값을 알아내도록 한다. 합성된 CuTNPc와 CuTAPc를 용매 THF에 녹인 뒤 matrix는 α-Cyano-4-hydroxy cinnamic acid (CHCA)를 이용하여 분자량을 측정한 결과를 Table 6에 나타내었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 6. Maldi-Tof-Ms analysis of CuTNPc and CuTAPc

Molecular Weight	CuTNPc	CuTAPc
Calculation (g / mol)	756.07	636.07
Found (g / mol)	755.23	635.51

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

4-3-5. 합성 수율

4-nitrophthalonitrile을 이용하여 재래식 및 마이크로파 합성법을 통한 CuTNPc의 합성수율을 Table 7 에 나타내었다. Table 7 을 살펴보면, 재래식에서는 반응용매의 양이 감소할수록 합성수율에는 변화가 거의 없으나 마이크로파 합성 반응시에는 온도가 증가할수록 반응 수율이 증가하고 반응도에서 반응용매의 양을 감소시킬수록 합성 수율이 증가함을 알 수 있다. 이는 극성기를 가지고 있는 4-nitrophthalonitrile과 이온성이 있는 $CuCl_2$는 마이크로파가 조사될 때 orientation polarization을 통해 마이크로파가 잘 흡수되었지만 반응에 참여하지 않는 용매 nitrobenzene은 극성을 가지고 마이크로파를 흡수해 버리므로 그 양을 감소시킴에 따라 용질들이 마이크로파를 더 잘 흡수할 수 있어 반응수율이 증가한다.

4-4. 결 론

4-nitrophthalonitrile을 이용한 마이크로파 합성법을 통하여 성공적으로 CuTNPc를 합성할 수 있었다. 또한 CuTNPc의 nitro group을 amino group으로 환원시켜 CuTAPc의 향상된 용해도를 측정하기 위하여 50 ㎖의 chloroform, methylene chloride, chlorobenzene 및 DMF 용매에 합성된 CuTAPc 0.5 g 을 취하여 각각의 용매에 상온에서 hot plate를 이용하여 용해시킨 결과 DMF를 제외한 용매들에 대해서는 solubility가 매우 낮았다. 용해도 측정 결과 CuTAPc는 유전상수 값이 큰 용매(DMF)에 대해서는 용해도가 좋으나 유전상수 값이 낮은 용매에 대하여 용해도가 좋지 않기에 디바이스 제작시 고분자 바인더와의 상용성을 고려한다면 용매의 유전상수 값의 영향을 받지 않는 치환기를 가지는 프탈로시아닌 유도체의 합성이 요구되어진다.

Table 7. The yield of CuTNPc synthesized in conventional and microwave processing.

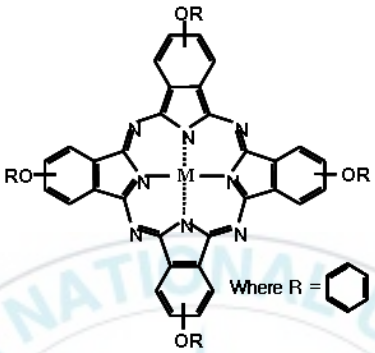
Method	Reaction condition		Yield (%)		
	Solvent (㎖)	Time (h)	180 (℃)	190 (℃)	200 (℃)
Conventional	50	4	.	83%	.
	25			82%	
Microwave	50		76%	81%	89%
	25		78%	85%	92%

제 5장 프탈로시아닌 유도체의 무용매 합성

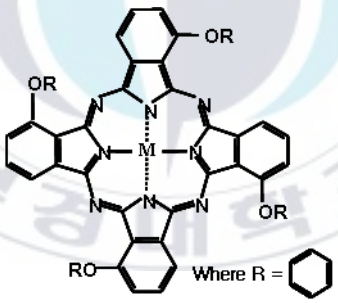
5-1. 서 론

본 장에서는 프탈로시아닌 유도체가 용매의 유전상수값에 관계없이 향상된 solubility를 가지는 치환체인 phenoxy기를 도입하였고 phenoxy기 치환체의 위치에 따른 분광학적 특성을 연구하였다. 합성된 프탈로시아닌 유도체의 화학적 구조를 Fig. 27에 나타내었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교



Tetrakis(2,9,16,23-phenoxy) metallophthalocyanine



Tetrakis(1,8,15,22-phenoxy) metallophthalocyanine

Fig. 27. The chemical structure of phthalocyanine complexes.

5-2. 실험방법

5-2-1. 시 약

4-phenoxyphthalonitrile을 합성하기 위하여 이전 4장에서 합성된 4-nitrophthalonitrile과 함께 phenol (Aldrich Chemical Co., 순도: 99.0+%), K_2CO_3 (Duksan Chemical Co., 순도: 99.5%), DMSO (Junsei Chemical Co., 순도: 99.0%)를 사용하였고 3-nitrophthalonitrile을 합성하기 위한 시약으로는 3-nitrophthalic acid, acetic anhydride (Aldrich Chemical Co., 순도: 98.0%), ethyl ether (Duksan Chemical Co., 순도: 99.0%), ammonium hydroxide (Duksan Chemical Co., 농도: 28.0%)를 정제없이 사용하였고 3-phenoxyphthalonitrile을 합성하기 위한 시약은 상기의 4-phenoxyphthalonitrile과 동일하게 사용하였다. 또한 프탈로시아닌 유도체의 무용매 합성을 위한 시약으로는 copper(Ⅱ) chloride (Aldrich Chemical Co., 순도: 97.0%), titanium(Ⅳ) butoxide (Aldrich Chemical Co., 순도: 97%), vanadium(Ⅴ) oxide (Aldrich Chemical Co., 순도: 99.6+%), 1,8-diazobicyclo [5.4.0] under-7-ene (DBU) (Aldrich Chemical Co., 순도: 98.0%)를 정제없이 사용하였다. OLED 소자제작시에 사용되는 시약으로는 Poly(N-vinylcarbazole) (TCI), chlorobenzene (Aldrich Chemical Co., spectrophotometric grade)를 정제없이 사용하였다.

5-2-2. 4-phenoxyphthalonitrile 전구체 합성

전구체인 4-phenoxyphthalonitrile을 합성하기 위해 phenol (3.5 g, 0.037 mol), 4-nitrophthalonitrile (4.5 g, 0.026 mol)을 DMSO 52 ㎖에 투입한 후, K_2CO_3 (7.52 g, 0.053 mol)을 부가하고 마이크로파 합성장치내에서 마이크로파 출력 400W하에서 10분동안 가열하였다. 반응이 끝난 후에 혼합물을 250 ㎖의 얼음물에 부어서 결정을 석출시킨 후에 감압필터를 하여 진공건조기에서 60℃에서 6시간 건조시켰다. 건조가 끝난 시료들을 100 ㎖의 methanol/water (1:1/v:v)용액에서 재결정하여 수율 86% 황갈색의 결정을 수득하였다[38].

5-2-3. 3-phenoxyphthalonitrile 전구체 합성

3-phenoxyphthalonitrile을 합성하기 위해서는 Fig. 28에 나타난 것처럼 3-nitrophthalonitrile의 합성과정이 선행되어야 한다[39].

(a) 3-nitrophthalic anhydride의 합성

100 ㎖ 둥근 바닥 플라스크에 3-nitrophthalic acid (42g, 0.2 mol)과 acetic anhydride (40 g, 0.4 mol)을 투입하고, 용액이 투명하게 보이기 시작하고 서서히 끓을 때 까지 반응물을 가열한다. 끓기 시작한 뒤 10분간 더 유지시킨 후 막자사발에 용액을 일시에 붓고, 상온에서 냉각시킨다. 냉각 후 감압 여과한 다음 15 ㎖의 ethyl ether와 함께 막자사발에 부은 후 결과물을 잘게 부순다. 같은 과정을 1회 반복한 다음 50℃에서 12시간 건조하였다. 수율이 78% (32.7 g)인 3-nitrophthalic anhydride를 얻었다.

(b) 3-nitrophthalimide의 합성

3-nitrophthalimide를 합성하기 위해서 플라스크에 29% ammonium hydroxide 35 ㎖를 첨가하고, 3-nitrophthalic anhydride (25 g, 0.13 mol)을 투입한 후, 6 inch의 유리관을 반응구에 설치하여 공기에 노출시킨 후 PID기기에 연결된 heating mantle을 이용해 290℃까지 가열하여 4 h동안 승화시켜 수율이 80% (20 g)인 고체상태의 생성물을 얻었다. 얻어진 3-nitrophthalimide는 별도의 건조과정 필요없이 다음 반응에 사용할 수 있었다.

(c) 3-nitrophthalamide의 합성

29% ammonium hydroxide 60 ㎖가 담긴 둥근 바닥 삼구 플라스크에 3-nitrophthalimide (23.7 g, 0.123 mol)을 투입하고 황갈색의 suspention이 될 때까지 실온에서 교반한 후 45℃까지 서서히 가열하고 5 h동안 유지시킨다. 반응 후에, 결과물을 cold water로 세척하면서 감압여과 하고 건조하였다. 수율이 약 64% (17.2 g)인 3-nitrophthalamide를 수득하였다.

(d) 3-nitrophthalonitrile의 합성

둥근 바닥 삼구 플라스크에 DMF 38 ㎖를 투입하고, 온도를 5℃~7℃로 유지시키면서 thionyl chloride 25 ㎖를 투입하고, 3시간 동안 교반한 후 3-nitrophthalimide (7.014 g 33.54 mmol)을 첨가하고, 0℃~5℃의 온도에서 6 h동안 교반하였다. 실온에서 24 h동안 추가적인 교반을 하였다. 교반이 끝나면 얼음 160 g이 담긴 비이커에 결과물을 천천히 부어 결정화시킨 후 얼음이 완전히 녹았을 때 cold water로 세척하면서 감압여과하고 50℃에서 12시간 건조하였다. 수율이 86% (5.3 g)인 3-nitrophthalonitrile를 얻었다.

3-phenoxyphthalonitrile을 합성하기 위해 상기의 과정을 통해 합성된 3-nitrophthalonitrile을 이용하여 4-phenoxyphthalonitrile을 합성한 과정과

동일하게 실험을 수행하였다. 수율 77% 황갈색 결정을 수득하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

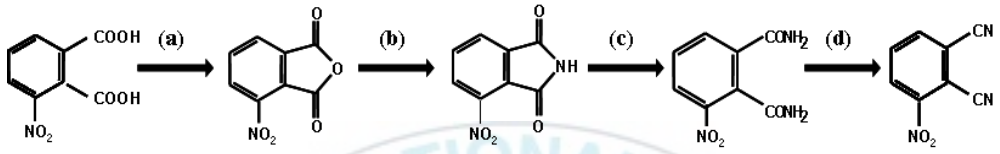


Fig. 28. synthetic scheme of 3-nitrophthalonitrile.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

5-2-4. tetrakis(2,9,16,23-phenoxy) metallophthalocyanine 합성

마이크로파 합성장치를 이용하여 4-phenoxyphthalonitrile 1 g (4.4 mmol), copper(Ⅱ) chloride 0.30 g (2.2 mmol), DBU 5㎖를 100㎖ 1구 둥근 바닥 플라스크에 투입한 다음 급속가열을 행하기 위하여 H_2O 70㎕를 마이크로 피펫을 이용하여 첨가하였다. 반응구에 냉각관을 설치한 다음 마이크로파 400W의 출력으로 10분 동안 가열하여 무용매 합성을 하였다[40]. Fig. 29 ~ 30에 4-phenoxyphthalonitrile의 전이과정과 중심금속 종류에 따른 프탈로시아닌 합성과정을 나타내었다[41]. titanium(Ⅳ) butoxide 0.42 g (2.2 mmol) 및 vanadium(Ⅴ) oxide 0.2 g (1.1 mmol)를 이용하여 위와 같은 방법으로 합성하였다. 합성된 생성물은 약 500 ㎖의 methanol / water 혼합용액 (1:2 / v:v)로 세척하였고 60℃에서 6 h동안 진공 건조하였다. 건조가 끝난후에 column chromatography (silicagel, chloroform)로 정제하였다.

5-2-5. tetrakis(1,8,15,22-phenoxy) metallophthalocyanine 합성

앞서 합성된 tetrakis(1,8,15,22-phenoxy) metallophthalocyanine 합성법과 동일한 방법으로 3-phenoxyphthalonitrile을 이용하여 3개의 중심금속에 따른 프탈로시아닌 유도체를 합성하였다. 합성과정을 Fig. 31에 나타내었다.

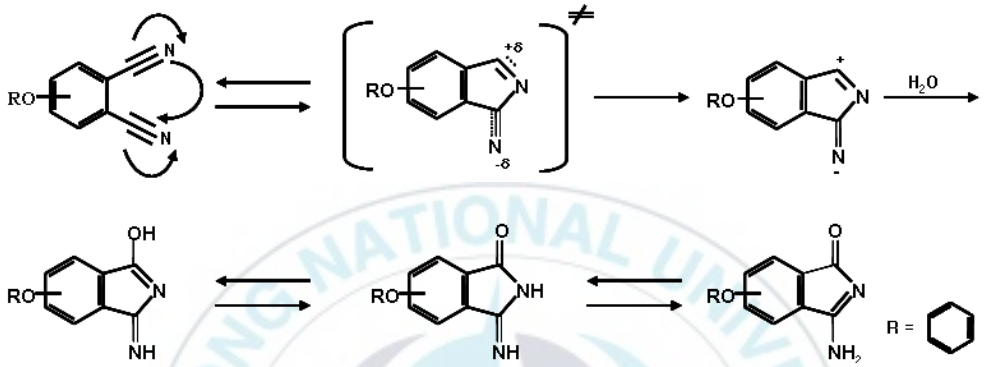


Fig. 29. Mechanism of the activation of 4-phenoxyphthalonitrile during the formation of phthalocyanine derivative.

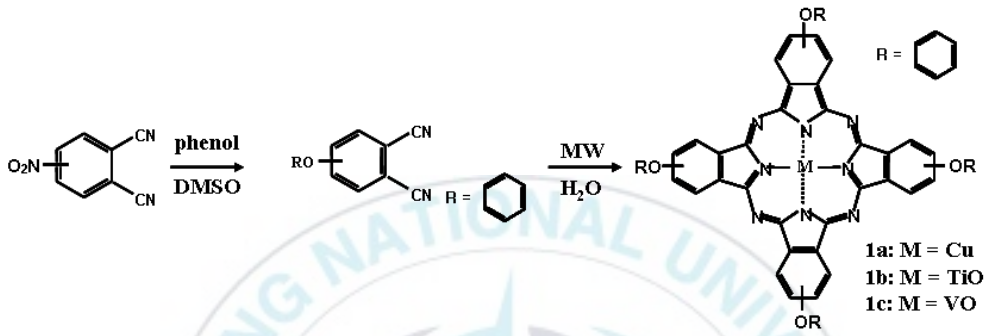


Fig. 30. The procedure for the synthesis of tetrakis(2,9,16,23-phenoxy) metallophthalocyanine (MPc; M=Cu, TiO, VO)

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

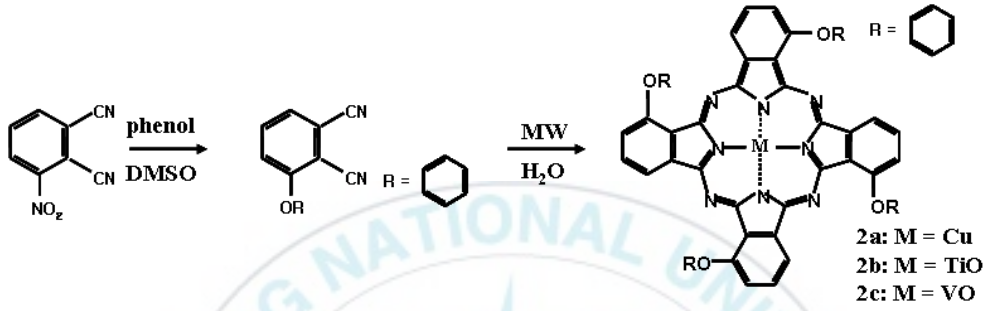


Fig. 31. The procedure for the synthesis of tetrakis(1,8,15,22-phenoxy) metallophthalocyanine (MPc; M=Cu, TiO, VO)

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

5-2-6. OLED 소자의 제작

2㎝×3㎝의 크기로 patterning 되어있는 ITO 유리 기판을 detergent water, deionized water, aceton, isopropyl alcohol순서로 초음파로 세척하였다. 정공주입층을 제작하기 위하여 프탈로시아닌 유도체 1a (14 ㎎)를 용매 chlorobenzene (1 ㎖)에 녹인 뒤 syringe filter를 이용하여 여과하였다. 같은 방법으로 바인더로 쓰이는 PVK (Poly N-vinylcarbazole) 6 ㎎을 chlorobenzene (1 ㎖)에 녹인 뒤 syringe filter를 이용하여 여과하였다. 정제된 1a 용액 0.5 ㎖와 PVK 용액 0.5㎖를 마이크로 피펫을 이용하여 각각 취한 다음 1 ㎖의 혼합용액을 제조하였다. 혼합용액을 ITO 유리 기판위에 2000 rpm으로 1분동안 스핀코팅하여 필름을 제작하였다. 스핀코팅이 끝난 후 진공 건조기를 이용하여 용매 chlorobenzene을 제거하였다. 녹색 발광층으로 쓰이는 Alq_3를 진공 증착기를 이용하여 정공 주입층위에 50 ㎚두께로 진공 증착하였다. 전극으로 사용되는 알루미늄을 발광층위에 진공 증착하였다. 같은 방법으로 1b와 1c를 이용하여 각각 소자를 제작하였다. 또한 대조군으로 정공주입층을 제외한 Alq_3 발광층만을 50㎚로 진공 증착하여 디바이스를 제작하였다. Fig 32에 PVK와 Alq_3의 화학적 구조와 제작된 소자의 구조를 나타내었다.

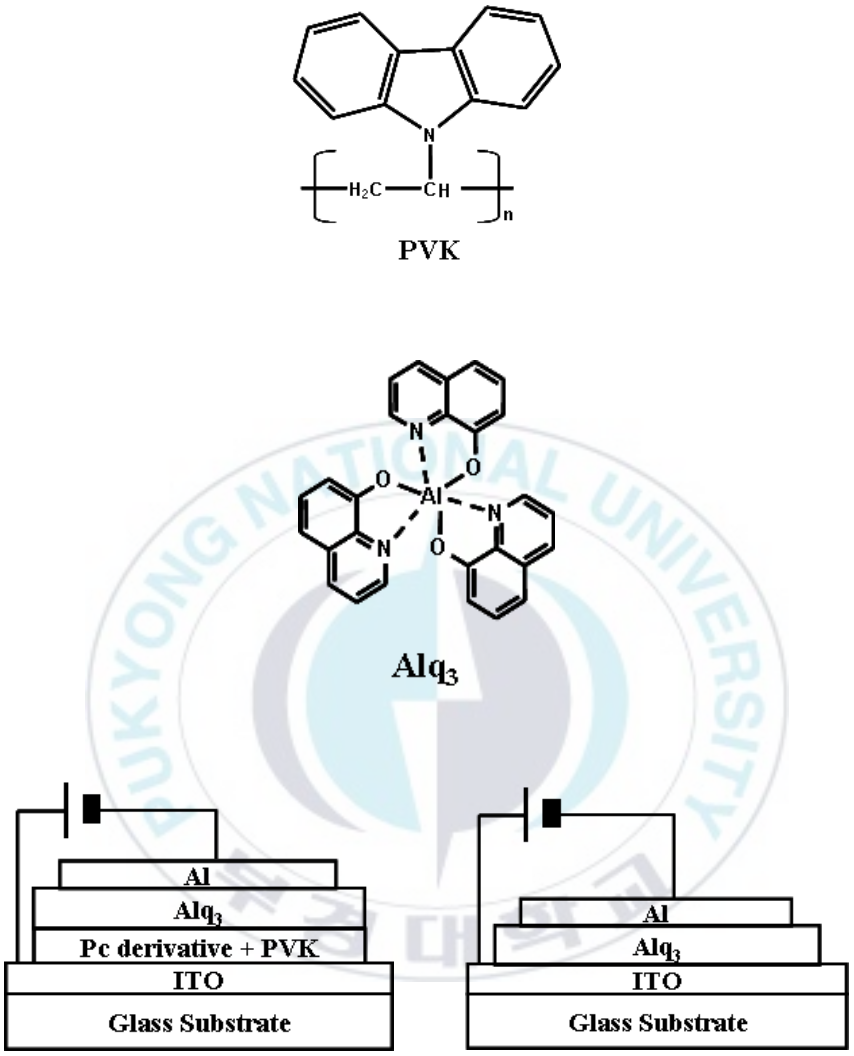


Fig. 32. The structure of PVK, Alq_3 and OLED device.

5-3. 결과 및 고찰

5-3-1. 구조분석

phenoxy 치환기를 도입한 phthalonitrile의 치환체의 구조분석 결과를 Table 8에 나타내었다. ^{1}H-NMR 데이터에서 니트릴기가 있는 벤젠고리에 수소 peak가 3개, ether 결합으로 연결된 벤젠고리에 수소 peak가 5개가 나타나며 FT-IR 스펙트럼에서 2230 cm^{-1}(C≡N)과 1233cm^{-1}(C-O-C) 결합등을 확인 할 수 있음에 따라 phthalonitrile의 치환체가 성공적으로 합성이 되었음을 알 수 있다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 8. ^{1}H-NMR (ppm) of 4-phenoxyphthalonitrile ($CDCl_3$) and 3-phenoxyphthalonitrile (DMSO-d_6)

sample	δ (ppm)
4-phenoxyphthalonitrile	7.71 (1-H, d, Ar-H), 7.46 (2-H, t, Ar-H), 7.22-7.33 (3-H, m, Ar'-H) 7.07 (2-H, d, Ar'-H)
3-phenoxyphthalonitrile	7.82-7.86 (2-H, m, Ar-H) 7.49-7.55 (2-H, t, Ar-H, Ar'-H) 7.23-7.34 (4-H, m, Ar'-H)

5-3-2. 결정상 특성

마이크로파 합성법으로 무용매 합성된 프탈로시아닌 유도체 (1a, 1b, 1c, 2a, 2b, 2c)의 시료들의 X선 회절패턴들을 Fig. 33에 나타내었다. 주어진 X선 회절패턴을 살펴보면 모두 무정형임을 알 수 있고, 이는 필름 제조시 이방성 특성을 제공하지 않으리라 사료된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

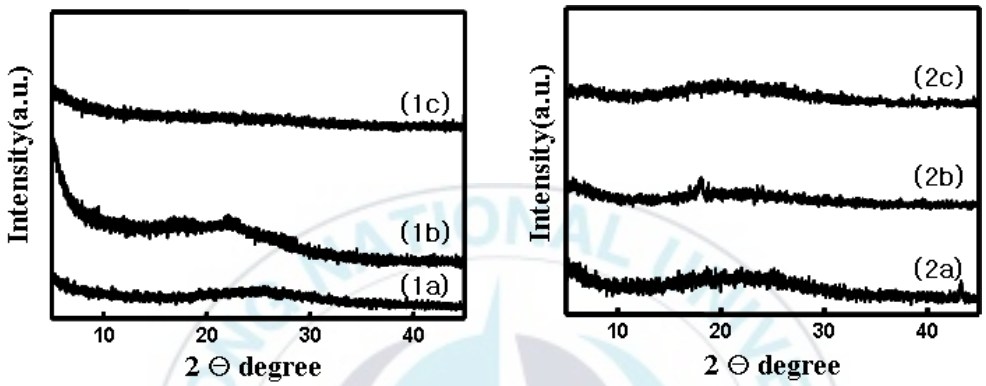


Fig. 33. Comparison of XRD pattern of (1a, 1b, 1c) and (2a, 2b, 2c)

5-3-3. 분광학 특성

합성된 프탈로시아닌 유도체 (1a, 1b, 1c) 와 (2a, 2b, 2c)의 시료들의 측정된 UV 흡수 스펙트럼과 몰흡광 계수등을 Fig. 34 및 Table 9에 나타내었다. Table 9에서 알 수 있듯이 프탈로시아닌 말단 벤젠고리에 phenoxy기의 도입으로 인해 (1a, 1b, 1c) 와 (2a, 2b, 2c)의 용해도가 용매의 유전상수에 관계없이 향상되었다. 또한 1a, 1b, 1c, 2a, 2b, 2c의 UV-Vis 흡수 최대값은 근적외선 영역의 681~724nm에서 나타났고, λ_{max}는 중심금속이 copper인 1a, 2a에서 보다 titanium oxide, vanadium oxide인 1b, 1c, 2b, 2c에서 더 큰 값이 나타났다. 이는 산소원자를 가진 금속의 존재에 의해 장파장대 이동이 일어났음을 알 수 있다. (1a, 1b, 1c) 와 (2a, 2b, 2c)의 band gap값은 (1.76 eV, 1.71eV, 1.70eV), (1.72eV, 1.68eV, 1.65eV)임에 따라 치환체의 위치차이에 의해 Q-band (π-π^* transition)의 장파장대 이동이 일어났고 이는 프탈로시아닌 유도체가 OLED에서 정공주입층으로 쓰인다면 효율적인 정공주입이 가능해지리라 사료된다[42].

또한 합성된 시료들을 FT-IR을 이용하여 분석한 결과, 모든 시료에서 1233 cm^{-1}(C-O-C)의 ether 결합구조를 확인할 수 있었다.

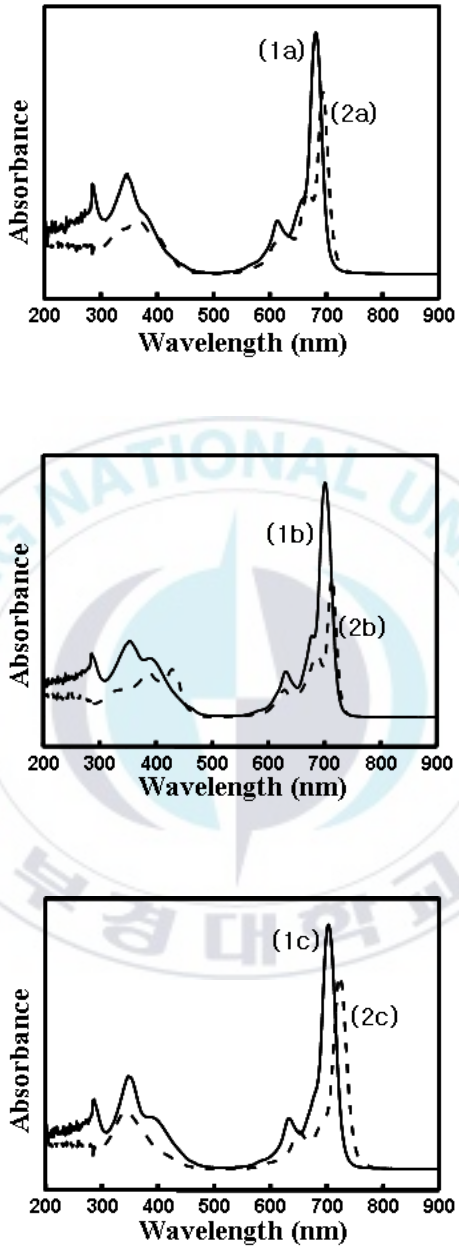


Fig. 34. Comparison of UV-Vis spectra of (1a, 1b, 1c) and (2a, 2b, 2c).

Table 9. The properties of (1a, 1b, 1c) and (2a, 2b, 2c) synthesized in microwave processing.

Sample	Solubility[a]	λ^{b}_{max} (nm)	$\varepsilon^{b}_{max} \times 10^{-4}$ ($mol^{-1}cm^{-1}$)	$\triangle\lambda^{c}_{max}$ (nm)	$\triangle E_g$ (eV)
1a	excellent	681	9.9	-	1.76
1b	excellent	702	16.1	21	1.71
1c	excellent	704	11.8	23	1.70
2a	excellent	694	7.4	-	1.72
2b	excellent	713	9.5	19	1.68
2c	excellent	724	9.3	30	1.65

[a]measured in $CHCl_3$, CH_2Cl_2,C_6H_5Cl, $HCON(CH_3)_2$

[b]measured in C_6H_5Cl; [c]λ_{max}(1b-c) - λ_{max}(1a) and [c]λ_{max}(2b-c) - λ_{max}(2a)

5-3-4. 질량 분석

합성된 (1a, 1b, 1c) 와 (2a, 2b, 2c)를 앞서 4-3-4에서 언급된 말디토프형 질량분석기를 이용하여 분자량을 측정하기 위하여 용매 THF에 녹인 뒤 matrix는 α-Cyano-4-hydroxy cinnamic acid (CHCA)를 이용하여 분자량을 측정한 결과를 Table 10에 나타내었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 10. Maldi-Tof-Ms analysis of (1a, 1b, 1c) and (2a, 2b, 2c).

Molecular Weight	1a	1b	1c	2a	2b	2c
Calculation (g / mol)	944.5	944.8	947.9	944.5	944.8	947.9
Found (g / mol)	944.0	944.9	948.0	944.3	945.0	947.5

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

5-3-5. 합성 수율

마이크로파 합성법을 통한 프탈로시아닌 유도체 (1a,1b,1c) 및 (2a,2b,2c)의 합성수율을 Table 11에 나타내었다. 수율데이터를 살펴보면 프탈로시아닌 유도체의 합성에 있어서 마이크로파 에너지원을 이용하여 짧은 시간내에 높은 수율로 합성이 가능한 것으로 나타났다. 또한 기존의 재래식 합성법과 달리 무용매 합성으로 인한 청정 합성이 가능함을 확인할 수 있었다.

5-3-6. OLED 소자의 특성 측정

Fig 35는 제작된 소자의 전류-전압 특성을 보여준다. 주입층의 존재없이 Alq_3만을 단층으로 제작한 디바이스에서의 전류-전압 곡선에서 살펴볼 수 있듯이 누설전류가 발생하였음을 알 수 있다. 하지만 프탈로시아닌 유도체가 정공주입층 (전극 계면층)으로 도입된 소자에서는 누설전류없이 전하의 흐름이 원활이 이루어짐을 전류-전압 곡선에서 확인 할 수 있었다. 또한 각각의 프탈로시아닌 유도체의 metal 변화에 따른 밴드갭 값의 감소로 인하여 중심금속이 vanadium oxide (1c)인 경우 소자의 구동전압이 가장 낮게 나타남을 알 수 있다.

Table 11. The yield of phthalocyanine derivatives synthesized in microwave processing.

Compound synthesized	Temperature (℃)	Reaction Time (min)	Yield (%)
1a	265	10	66
1b	260	10	59
1c	262	10	55
2a	264	10	61
2b	260	10	56
2c	263	10	44

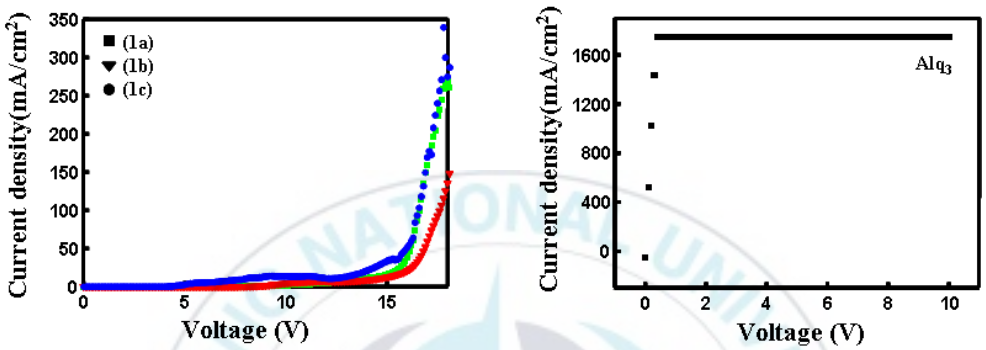


Fig. 35. Current density-voltage characteristics of devices.

5-4. 결 론

마이크로파 에너지를 이용하여 프탈로시아닌 말단에 phenoxy기가 도입된 프탈로시아닌 유도체를 합성한 결과, 70㎕의 H_2O를 첨가함으로써 dipole moment를 이용한 급속가열과 무용매 합성이 가능하였다. 또한 합성된 프탈로시아닌 유도체들은 유기용매의 유전상수값에 관계없이 높은 용해성을 나타내었다. OLED 소자로의 적용가능성을 살펴보면 합성된 프탈로시아닌 유도체 (1a, 1b, 1c)를 정공주입층으로 이용하여 디바이스를 제작한 결과 낮은 에너지 밴드 갭과 유기용매에 대한 높은 용해도에 기인해 스핀 코팅기술로 OLED의 박막제조에 적용될 수 있다고 사료된다. 또한 phenoxy 치환기의 위치가 변화된 (2a, 2b, 2c)를 상기와 같은 방법으로 디바이스 제작에 응용할 경우 전류-전압 곡선에서 (1a, 1b, 1c)의 경우에 비하여 더 낮은 구동전압으로 디바이스를 구동시킬 수 있으리라 사료된다.

제 6 장. 총괄 결론

본 연구에서는 광유기 전자소재용으로 사용된는 프탈로시아닌 및 프탈로시아닌 유도체를 재래식 방식인 적외선 가열 방식과 선택적 가열, 내부 부피 가열, 신속한 가열이 가능한 마이크로파 에너지를 도입하여 합성하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 클로로 갈륨 프탈로시아닌(GaClPc) 합성의 경우 반응온도가 고온으로 갈수록 합성수율은 더욱 증가되었다. 또한 재래식과 비교하였을 때, 마이크로파 열원으로 합성하였을 경우 반응온도가 저온에서도 재래식보다 향상된 수율을 얻을 수 있었다. 이는 합성반응시 쓰인 용매의 극성화도가 낮으므로 마이크로파가 극성을 가지는 반응물에 집중적으로 전달되어 재래식 열원의 경우보다 전체적으로 합성수율이 높게 나왔음을 알 수 있다. 옥소 바나듐 프탈로시아닌(VOPc)합성은 반응시 쓰이는 용매의 높은 극성화도로 인하여 마이크로파가 용매에 먼저 흡수되어 고온에서는 재래식과 거의 유사한 수율을 나타내었다.

2) GaClPc, VOPc 각각의 crude로부터 산처리 과정을 거친 다음 얻어진 결정형들을 마이크로파 열원을 통하여 재결정화를 시킨 결과 GaOHPc는 얻어진 여러 결정형중에 Ⅲ>Ⅱ>Ⅰ형 순으로 감광특성이 우수하였고 VOPc의 경우는 재결정화 과정을 거치면 crude 상태보다 감도가 우수해졌지만 전기적 특성 및 감도가 좋지 않아 저감도용 유기 감광체로 이용가능하리라 사료된다.

3) 프탈로시아닌 적용범위를 전자사진 감광체에서 디스플레이 소자로의 확대를 위하여 프탈로시아닌 말단 벤젠고리에 electron donor치환체인 amino group을 도입하여 copper(Ⅱ) tetraamino phthalocyanine을 합성한 결과 용매의 유전상수 값에 의해 용해도가 달라짐으로써 용매의 유전상수 값에 영향을 받지 않는 치환기의 도입이 요구되어 진다.

3) OLED소자로의 적용을 위해 프탈로시아닌 유도체를 합성한 결과 tetrakis(2,9,16,23-phenoxy) metallophthalocyanine (M=Cu, TiO, VO)가 소자에서 정공주입층으로 사용되었을 경우, 누설전류없이 전하의 흐름이 원활이 이루어 졌음을 알 수 있었지만 brightness에 대한 정확한 데이터를 얻기 위해서는 정공주입층으로 제작되어지는 프탈로시아닌과 바인더와의 농도 상관관계와 막 두께에 대한 정밀한 데이터 측정이 요구되어진다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

참고 문헌

1) S. M. Tadayyon, H. M. Grandin, K. Griffiths, P. R. Norton, H. Aziz, Z. D. Popovic, *Organic Electronics.*, **5**, 157 (2004).

2) H. Z. Chen, K. J. Jiang, M. Wang, S. L. Yang, *J. Photochem. Photobiol.*, **117**, 149 (1998).

3) J. P. Ko, J. S. Sjin, S. W. Song, H. S. Jung, K. S. Jung, J. H. Kwon, S. S. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 500 (2003).

4) W. F. Law, C. W. Roger, J. J. Liu, K. P. Dennis, *Inorganica Chimica Acta.*, **256**, 147 (1997).

5) S. A. VanSlyke, C. H. Chen and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2160-2162 (1996).

6) S. A. VanSlyke, P. S. Bryan and C. W. Tang, *Proc. 8th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence*, **195** (1996).

7) P. Tau and T. Nyokong, *Polyhedron* **25**, 1802 (2006).

8) J. G. Young and W. Onyebuagu, *J. Org. Chem*, **55**, 2155 (1990).

9) T. S. Laverghetta, Practical Microwaves, Prentice-Hall, New Jersey (1996).

10) R. E. Collin, Foundations for Microwave Engineering, McGrawHill, New York (1985).

11) A. Loupy, Microwaves in Organic Synthesis, *Wiley-VCH*, Weinhein (2002).

12) W. H. Sutton, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 376-386 (1989).

13) I. J. Chabinsky, *MRS Symp. Proc.*, **124**, 17-29 (1988).

14) S. J. Oda, *MRS Symp. Proc.*, **347**, 341 (1994).

15) J. C. Bolomey and J. P. Metail, *MRS Symp. Proc.*, **189**, 15 (1991).

16) H. M. Kingston and L. B. Jassie, *Anal. Chem.*, **58**, 2534 (1986).

17) S. S. Park and T. T. Meek, *J. Mater. Sci.*, **26**, 6309-6313 (1991).

18) Z. Fathi, D. C. Folz, D. E. Clark, and R. Hutcheon, *Ceram. Trans.*, **36**, 333 (1993).

19) L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhou, and K. Wan, *J. Polymer Sci*, **40A**, 1749-1755 (2002).

20) B. L. Newalker, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Chem. Mater*, **13**, 552-557(2001).

21) Y. Ding, N. Masuda, Y. Miura, *J. Non-Crystalline Solids.*, **203**, 88-95 (1996).

22) S. Komarneni, D. Li, B. Newalker, H. Katsuki, A. S. Bhalla, *Langmuir*, **18**, 5959-5962 (2002).

23) K. D. Raner, C. R. Strauss, and R. W. Trainor, *J. Org. Chem.*, **60**, 2456-2460 (1995).

24) C. R. Strauss and R. W. Trainor, *Aust. J. Chem.*, **48**, 1665-1692 (1995).

25) S. Caddick, *Tetrahedron*, **51**, 10403-10432 (1995).

26) H. M. Kingston and S. J. Haswell, *Amer. Chem. Soc.*, Washington DC (1997).

27) J. R. Carrillo, A. Diaz-Ortiz, F. P. Cossio, M. J. Gomez-Escalonilla, A. Hoz, A. Moreno and T. P. Prieto, T*etrahedron*, **50**, 1569-1577 (2000).

28) G. S. Hammond, J. *Am. Chem. Soc.*, **77**, 334-336 (1955).

29) J. R. Carrillo-Munoz, D. Bouvet, E. Guibe-Jampel, A. Loupy and A. Petit, *J. Org. Chem.*, **61**, 7746-7749 (1996).

30) F. Langa, P. Cruz, A. Hoz, E. Espildora, F. P. Cossio and B. Lecea, *J. Org. Chem.*, **65**, 2499-2507 (2000).

31) T. Tanaka and F. Toda, *Chem. Rev.*, **100**, 1025-1074 (2000).

32) B. N. Achar, K. S. Lokesh, *J. Solid State Chem.*, **177**, 1987-1993 (2004)

33) K. Yamasaki, O. Okada, K. Inami, K. Oka, M. kotani and H. yamada, *J. Phys. Chem.*, **101**, 13-19 (1997).

34) J. G. Young, W. Onyebuagu, *J. Org. Chem.,* **55**, 2155 (1990).35) S. Dabak, O. Bekarogle, *New J. Chem.,* **21**, 267 (1997).

36) J.F. Rabek: Mechanism of photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers (John Wiley & Sons, Great Britain 1987).

37) T. M. Mohan Kumar, B. N. Achar, *J. Organomet Chem.*, **691**, 333 (2006).

38) Prudence Tau, Tebello Nyokong, *Polyhedron.*, (2005).

39) Robert D. George and Arthur W. Snow, *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 95-498 (1995).

40) M. O. Liu, C. H. Tai, W. Y. Wang, J. R. Chen, T. H. Andrew, T. H. Wei, *J. Organomet. Chem.*, **689**, 1078-1084 (2004).

41) A. Burczyk, A. Loupy, D. Bogdal and A. Petit, *Tetrahedron.*, **61**, 179-188 (2005).

42) S. H. Jung, J. H. Choi, S. M. Yang, W. J. Cho, C. S. Ha, *Mater. Sci. Eng.* B., **85**, 160-164 (2001).

감사의 글

떨리는 마음으로 마이크로파&디스플레이 재료 연구실에 들어온게 엊그제 같은데 벌써 시간이 흘러 졸업을 하게 되었습니다. 무엇보다 제가 공부에만 전념할 수 있도록 뒤에서 묵묵히 도와주신 부모님께 사랑한다는 말을 전하고 싶습니다. 또한 연구실 생활동안 부족한 점이 많은 저를 경쟁력 있게 만들어 주시고 연구를 수행하는데 있어서 아낌없이 지원해 주신 박성수 교수님께 정말 깊이 감사드립니다. 고분자 공학과 민성기 교수님, 박찬영 교수님, 박상보 교수님, 이 봉 교수님, 이원기 교수님께도 감사의 말씀을 전하고 싶습니다. 그리고 졸업논문의 내용을 더욱 더 알차게 만들 수 있도록 아낌없는 조언을 해주신 김주현 교수님께도 감사드립니다.

졸업논문을 써 가면서 가장 크게 느꼈던 점이 있다면 주위분들의 많은 도움이 있었기 때문에 논문을 완성할 수 있었던 것 같습니다. 먼저 직장생활을 하고 계신 실험실 선배님들이시면서 경원 고등학교 선배님들이기도 하신 정기석 선배님, 준식 선배님, 승욱 선배님께 감사의 말씀 드립니다. 우리 고분자공학과 학과사무실에 계시며 박사과정 중이신 영수선배 덕분에 여러모로 학교생활을 재미있게 할 수 있었던 것 같습니다. 일본에 계신 채호선배, 석사기간동안 실험적 측면에서 가장 도움을 많이 주신 대희선배 정말 고맙습니다. 비록 졸업을 해서 실험실을 떠나게 되지만 많은 것을 배워서 차후에 선배에게 조금이나마 보탬이 되도록 열심히 하겠습니다. 저의 바로 한 학번 위 선배님들이신 현석선배, 영욱선배, 일조선배, 상익선배님께도 감사드립니다. 졸업논문이 내실있게 완성되도록 도움을 준 후배 지영이와 화선이에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 또한 디바이스 제작에 도움을 주신 부산대 하창식 교수님 연구실의 김진회씨에게도 감사드립니다. JPS의 서금석 사장님과 화원조 박사님의 아낌없는 조언에 감사드립니다. 부산대학교에서 박사과정중인 지경누나 실험실 들릴때마다 반가웠습니다. 그리고 힘들땐 언제나 함께 걱정해주고 뭉쳐준 고마운 우리 98동기들 경두, 대건이, 현길이, 주석이, 대용이, 도희 모두 시간이 흐른뒤에도 변치않는 우정을 나누고 싶습니다. 우리 98학번과 같이 학사과정을 거친 01학번 후배 효심, 은선, 혜경, 혜숙이 모두 같이 수업들었던 때가 좋은 추억으로 기억되길 바랍니다.

연구실에서 같이 생활할 동안 언제나 저의 마음을 잘 이해해준 신득이에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 전(?)방장인 승엽이, 저와 같이 졸업하는 지운이도 좋은 결과 있길 바랍니다. 저보다 먼저 연구실 생활을 시작한 후배들인 진식이와 찬용이도 언제나 최선을 다하는 모습이 보기 좋습니다. 제가 떠나게 되면 아쉬움이 많이 남게될(?) 연구실 후배들 헌동이, 진이, 재환이, 은주, 나이, 건우, 준형이, 성임이, 윤이.. 부산에 내려올 때면 너희들 볼수 있도록 꼭 자주 실험실 들려서 회식.. 아니.. 들리기만 할께~ 마지막으로 “마이크로파&디스플레이 재료 연구실 파이팅!!”이란 말을 남기면서 끝을 맺으며 제 주위의 모든 분들께 감사드립니다.