



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권으로부터 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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

디스플레이용 광기능성소재의 마이크로파
합성 및 특성에 관한 연구

2007 년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

손 대 희

공 학 석 사 학 위 논 문

디스플레이용 광기능성 소재의 마이크로파
합성 및 특성에 관한 연구

지도교수 박 성 수

이 논문을 공학 석사 학위논문으로 제출함.

2007년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

손 대 회

손대희의 공학석사 학위논문을 인준함.

2007년 7월



주	심	공학박사	이	원	기	(인)
위	원	이학박사	김	주	현	(인)
위	원	공학박사	박	성	수	(인)

Contents

Contents.....	i
List of Tables.....	v
List of Figures.....	vi
Abstract.....	ix

제 1 장. 서론.....	1
----------------	---

제 2 장. 이론적 배경.....	3
2-1. Phthalocyanine.....	3
2-1-2. Phthalocyanine 특성.....	3
2-1-2. Copper phthalocyanine.....	8
2-1-3. Sub phthalocyanine.....	13
2-2. LCD.....	15
2-2-1. LCD의 역사.....	16
2-2-2. TFT-LCD.....	16
2-2-3. Color TFT-LCD의 종류.....	18
2-2-4. Color TFT-LCD Module.....	20
2-2-4-1. TFT-LCD Panel.....	20
2-2-4-2. Backlight Unit.....	21
2-2-4-3. 구동회로 및 Chassis Unit.....	21
2-2-5. Color 구현 및 해상도.....	23

2-3 PDP.....	25
2-3-1. PDP의 역사.....	25
2-3-2. PDP의 종류.....	26
2-3-3. AC-PDP의 구조.....	28
2-3-4. AC-PDP의 발광원리.....	30
2-3-5. PDP용 필터.....	33
2-4. Microwave.....	35
2-4-1. Microwave 응용분야.....	35
2-4-1-1. 유기합성 반응.....	35
2-4-1-2. Green Chemistry.....	36
2-4-1-3. 무기재료 합성.....	36
2-4-1-4. 기타 적용분야.....	37
2-4-2. 마이크로파의 특성.....	37
2-4-3. 유전체 손실 기구.....	40
2-4-4. 마이크로파의 열적/비열적 특성.....	44
2-4-5 전위상태 위치	47
 제 3 장 <i>LCD Color Filter</i> 용 <i>Phthalocyanine</i> 합성	49
3-1. 서론	49
3-2. 재래식 및 마이크로파 합성.....	50
3-3. ϵ -copper phthalocyanine 합성.....	52
3-3-1. 시약.....	52
3-3-2. 재래식 합성법.....	52
3-3-3. 마이크로파 합성.....	53

3-3-4. 특성분석.....	55
3-3-4-1. X-ray diffraction.....	55
3-3-4-2. FT-IR.....	55
3-3-4-3. UV-Spectroscopy.....	55
3-4. 결과 및 고찰.....	56
3-4-1. 합성수율.....	56
3-4-2. 결정상의 특징.....	61
3-4-3. 구조분석.....	65
3-4-4. 광학적 특성.....	67
제 4장 PDP Neon Cutting용 Sub Phthalocyanine.....	69
4-1. 서론.....	69
4-2. 시약.....	70
4-3 실험방법.....	71
4-3-1. 전구체 합성.....	71
4-3-1-1. 4-nitrophthalonitrile 합성.....	71
4-3-1-2. 4-octylthiophthalonitrile 합성.....	74
4-3-1-3. 3-nitrophthalonitrile 합성.....	76
4-3-1-2. 3-octylthiophthalonitrile 합성.....	79
4-3-2. Sub Phthalocyanine Derivatives의 마이크로파 합성.....	81
4-3-2-1. 4-nitro Sub Pc 합성.....	81
4-3-2-2. 3-nitro Sub Pc 합성.....	81
4-3-2-3. 4-octylthio Sub Pc 합성.....	81
4-3-2-4. 3-octylthio Sub Pc 합성.....	82

4-4. 특성분석.....	85
4-5. 결과 및 고찰.....	86
4-5-1. 합성수율.....	86
4-5-2. 구조분석.....	88
4-5-3. 결정성.....	93
4-5-4. 광학적 특성.....	95

제 5 장. 종합 및 결론.....	98
---------------------	----

참고문헌.....	100
-----------	-----



List of Tables

제 2 장

Table 1. Peak angles of XRD patterns with CuPcs.....	10
Table 2. The classification of TFT-LCD.....	18

제 3 장

Table 3. The yield of ϵ -CuPcs synthesized in conventional and microwave processing.....	59
Table 4. The yield of ϵ -CuPcs synthesized microwave method at various conditions.....	59
Table 5. The phase of ϵ -CuPcs synthesized by conventional heating method at the various temperature conditions.....	62
Table 6. IR spectral data for the ϵ -CuPcs obtained by microwave and conventional method.....	66

제 4 장

Table 7. The yield of SuvPc delivatives synthesized in conventional and microwave processing.....	87
Table 8. ^1H -NMR (CDCl_3 , ppm) of 4-nitrophthalonitrile. 3-nitrophthalo nitrile, 4-octylthiophthalonitrile and 3-octylthiophthalonitrile	89
Table 9. ^1H -NMR (CDCl_3 , ppm) of 2,9,16-trinitro SubPc, 1,8,15-tri nitro SubPc, 2,9,16-trioctylthio SubPc and 1,8,15-trioct ylthio SubPc.....	90

Table 10. ¹ FT-IR of 4-nitrophthalonitrile, 3-nitrophthalonitrile, 4-octyl -thiophthalonitrile and 3-octylthiophthalonitrile.....	91
Table 11. ¹ FT-IR of 2,9,16-trinitro SubPc, 1,8,15-tri nitro SubPc, 2,9, 16-trioctylthio SubPc and 1,8,15-trioctylthio SubPc.....	92

List of Figures

제 2 장

Figure 1. The molecular structure of phthalocyanine.....	5
Figure 2. Main chemical synthetic pathway in phthalocyanine formation.....	6
Figure 3. Mechanism of phthalocyanine formation from 1,2-dicyano -benzene.....	7
Figure 4. XRD patterns of CuPc α, β and ε.....	11
Figure 5. Schematic representation of the typical molecular stackings of divalent metal phthalocyanine: the α-form (a)-(c) and the β-form (d)-(f).....	12
Figure 6. The molecular structure of sub phthalocyanine.....	14
Figure 7. Structure of liquid crystal display.....	17
Figure 8. Structure of LCD panel.....	26
Figure 9. Structure of AC PDP and DC PDP.....	27
Figure 10. Structure of PDP Panel.....	29
Figure 11. V-I curve of gas discharge.....	31

Figure 12. The principle of emitting light of PDP.....	32
Figure 13. The function of PDP filer.....	34
Figure 14. Behavior of microwave in the material: (A) transparent (nonpolar polymer, low-loss insulator and ceramics), (B) reflect (conductor polymer, metal and conductor materials), (C) absorber (polar polymer, dielectric ceramics, FeO, ZrO ₂ , SiC etc.) and (D) selective absorber (matrix = low loss materials and fiber/particles/additives = absorbing materials)	39
Figure 15. Polarization mechanism by microwave heating:(a) electron polarization, (b) atomic polarization,(c) orientation polarization and (d) space charge polarization.....	42
Figure. 16. Typical response of the total polarizability of a crystal as a function of electric field frequency.....	43
Figure 17. Relative stabilization of more polar TS than GS.....	46
Figure 18. The position of the transition state along the reaction coordinates.....	48

제 3 장

Figure 19 The equipment of microwave synthesis.....	51
Figure 20. The flow chart for synthetic scheme of ϵ -CuPc.....	54
Figure 21. The yield trend of ϵ -CuPc synthesized by (a) conventional method and (b) microwave method.	58
Figure 22. The yield trend of ϵ -CuPc synthesized by the microwave method at the various conditions.....	60

Figure 23. XRD pattern of the CuPc synthesized at the various temperature conditions.....	63
Figure 24. XRD pattern of the ϵ -CuPc synthesized at conventional method(a, b, c) and microwave method(d, e, f) at 100°C for 2h(a, d), 5h(b, e) and 10h(c, f).....	64
Figure 25. UV-Visible absorption spectra of (a) ϵ -CuPc obtained by microwave and (b) ϵ -CuPc obtained by conventional in NMP.....	68
제 4 장	
Figure 26. The synthetic scheme of 4-nitrophthalonitrile.....	73
Figure 27. The synthetic scheme of 4-octylthiophthalonitrile.....	75
Figure 28. The synthetic scheme of 3-nitrophthalonitrile.....	78
Figure 29. The synthetic scheme of 3-octylthiophthalonitrile.....	80
Figure 30. The flow chart for synthetic scheme of SubPc derivatives	83
Figure 31. The procedure for the synthesis of SubPc derivatives.....	84
Figure 32. XRD Pattern of (a)2,9,16-trinitro SubPc, (b)1,8,15-trinitro SubPc, (c)2,9,16-trioctylthio SubPc and (d)1,8,15-trioctyl thio SubPc synthesized by microwave heating method.....	94
Figure 33. UV-Visible absorption spectra of 1,8,15-trioctylthioSubPc(—) and 2,9,16-trioctylthioSubPc(--).....	96
Figure 34. UV-Visible absorption spectra of 1,8,15-trinitroSubPc(--) and 2,9,16-trinitroSubPc(—).....	97

*The study for the synthesis and characteristic of optical
functional materials used in the display panel
using microwave energy*

Dae-Hee Son

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

Abstract

Phthalocyanines are one of the most famous pigments because of their thermal and chemical stability. They have been used for dyes, ink and other colorants since 1930s. After it has been discovered nonlinear optical character of phthalocyanine, many researchers have investigated and synthesized to apply many fields such as chemical sensor, photovoltaic cells, xerography, optical disk, non-linear optics and display materials, etc.

The microwave processing has been applied in pulp drying, food cooking, organic synthesis, ceramic sintering, composite joining and chemical analyses because of the inherent advantage of microwave heating, which is selective, direct, rapid, internal and controllable. Microwave processing in organic synthesis leads some advantages such as high yield and reducing reaction time, clean product comparing with conventional method.

In this study, ϵ -type copper phthalocyanine used as LCD color filter

and subphthalocyanine derivatives applied as PDP neon cutting material were synthesized at various conditions by microwave synthetic process and conventional synthetic process. The polymer film containing subphthalocyanine derivatives were made as neon cutting film of PDP and its optical property was investigated.

Successful synthesis of sample was confirmed by H-NMR and FT-IR. UV-Vis property was measured by UV-VIS spectroscopy. Also, crystal structure was determined by XRD.



제 1 장. 서 론

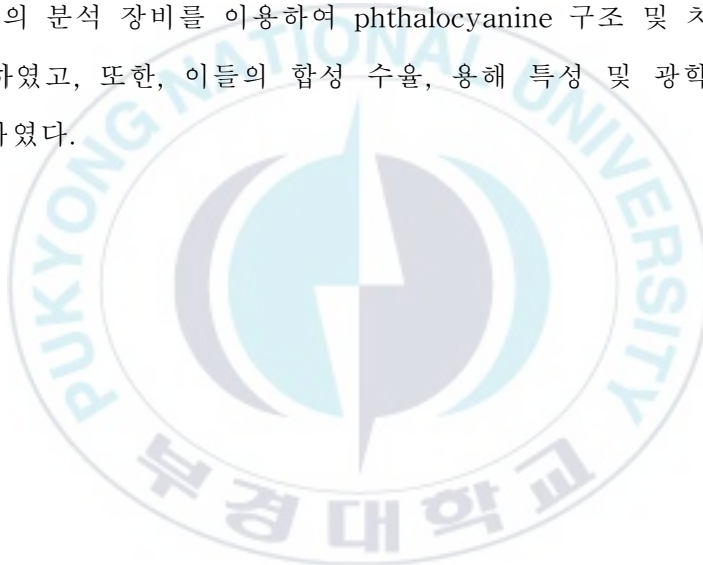
오늘날의 정보화 세계에서 디스플레이는 통신 컴퓨터의 발달로 중요성이 증대되고 있다. CRT(Cathode Ray Tube)의 고정세화, 대화면화 및 평면화 등의 기술혁신으로 고성능화로 진화되었고 비용대비 효과가 가장 우수한 디스플레이 이었지만 수요가 점점 줄어들고 있는 반면에 박막, 경량, 저 소비전력 등의 면에서 이점을 가지고 있는 LCD(Liquid crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display), OLED (Organic Light Emission Display) 등의 FPD(Flat Panel Display)가 각광을 받고 있다[1~2]. 이와 같이 FPD의 발전과 더불어 FPD 소재 또한 이에 적합하기 위해 연구 개발되고 있으며 보다 나은 광학적 특성에 물리적 화학적 안정성을 요구하고 있다.

1930년대부터 잉크 또는 색소로써 사용되어지고 있는 phthalocyanine은 최근 비광학적 특성이 밝혀지면서 많은 과학자들로부터 연구되어지고 있으며, 태양전지, 광학디스크, 비선형광학 특성, 디스플레이 재료 등으로 적용되어지고 있다[3~4]. ϵ -copper phthalocyanine의 경우 LCD의 color filter 중에서 blue 색상을 발현내는데 사용되는 소재로 사용되고 있다. PDP의 경우에는 발광 메커니즘에 의해 전자기기의 오작동을 유도할 수 있는 근적외선 및 붉은 색의 선명도를 떨어뜨리는 neon광이 방출하게 된다. Phthalocyanine 유도체는 PDP용 근적외선 흡수 색소 및 색 보정 색소로도 사용될 수 있다.

기존의 phthalocyanine 및 phthalocyanine 유도체의 합성법은 재래식 가열 방식에 의해서 긴 반응시간과 높은 온도 그리고 낮은 수율 동반하게 된다. 친환경적인 방법인 마이크로파 유기합성법은 많은 화학공정을 촉진시킬수 있다. 특히 마이크로파 합성의 특징인 부피, 선택, 균일, 급속가열

과 같은 특성에 의해서 반응시간과 에너지 주입부분에서 매우 줄어들 수 있다. Phthalocyanine 및 phthalocyanine 유도체의 합성에서 마이크로파 합성법을 적용했을 때 반응시간을 줄이고 높은 수율 및 높은 순도의 phthalocyanine 유도체를 얻을 수 있을 것이다[5].

따라서 본 연구에서는 LCD 및 PDP와 같은 FPD에 사용되는 phthalocyanine 및 phthalocyanine 유도체를 재래식 및 마이크로파 합성법을 이용하여 합성하였으며, 용해도 및 흡수과장을 조절하기 위해 여러 가지 치환기를 도입하였다. NMR, XRD, FT-IR, Maldi-Tof-MS, GC-MS, UV-Vis 등의 분석 장비를 이용하여 phthalocyanine 구조 및 치환기의 종류를 확인하였고, 또한, 이들의 합성 수율, 용해 특성 및 광학적 특성을 비교 분석하였다.



제 2 장. 이론적 배경

2-1 Phthalocyanine

2-1-1 Phthalocyanine 특성

Phthalocyanine은 1907년에 12-cyanobenzamide의 특성을 연구하던 중에 우연하게 발견되었다. 1930년대 Linstead가 대량으로 합성한 것을 시작으로 현재까지 안료 및 염료로 많이 사용되고 있다[6~7].

Phthalocyanine 4개의 pyrrole이 결합 되어 있는 거대분자로써 pyrrole 중심에 금속이 존재하는 metal phthalocyanine과 중심에 금속이 존재하지 않는 metal free phthalocyanine으로 구분된다. Metal phthalocyanine이 될 수 있는 중심금속으로는 대부분의 전이 금속과 일부 금속 등 많은 종류의 금속이 있다. Phthalocyanine은 금속염의 존재 하에서의 phthalonitrile, phthalimide, phthalic anhydride, diimnoisindoline, 1,2-cyanobenzamide, 또는 다른 o-phthalicacid 유도체로부터 합성된다. 다른 방법으로는 리튬 프탈로시아닌(Li₂Pc)을 이용하여 높은 순도의 프탈로시아닌을 합성하는 방법이 있다. 알코올에서 Li₂Pc는 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 만들어진 다. Phthalimide와 phthalicanhydride를 기초로 한 합성은 urea와 ammonium molybdate 또는 boric acid와 같은 촉매제가 필요하다[8~10].

Metal phthalocyanine은 macrocycle π 전자계의 중심에 금속이온이 배위하고 있는 구조를 가지고 있으며, 중심금속에 따라 MPc의 특성이 변환

다. 프탈로시아닌 화합물은 azanitrogen과 isoindole로 이루어져 풍부한 π 전자계를 갖고 있어서 광전도성 및 유기반도체의 성질을 가진다.

프탈로시아닌은 다른 유기화합물에 비해 우수한 물리적 화학적 광학적 특성을 보여준다. 500 °C 정도의 매우 높은 온도에서 진공상태에서도 분해되지 않고 승화하며 우수한 안정성을 보여주며 dichromate, ceric acid와 같은 강력한 산화제를 제외하고는 강산, 염기에도 매우 안정하다. 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 이용되고 있다[11].



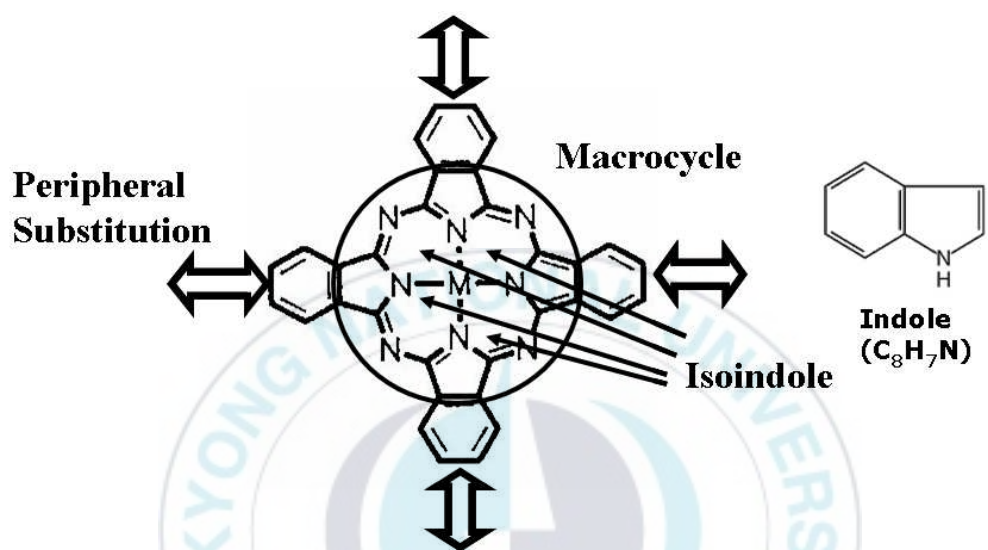


Figure 1. The molecular structure of phthalocyanine.

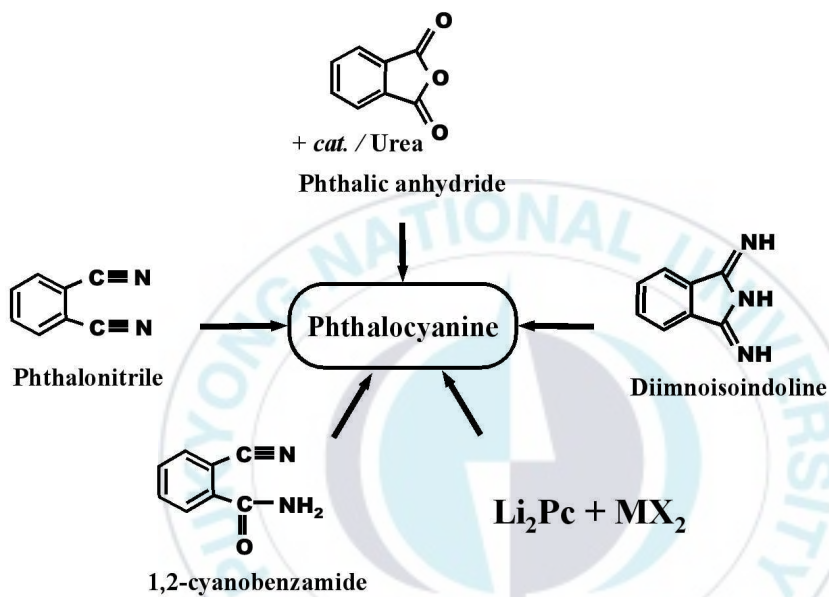


Figure 2. Main chemical synthetic pathway in phthalocyanine formation.

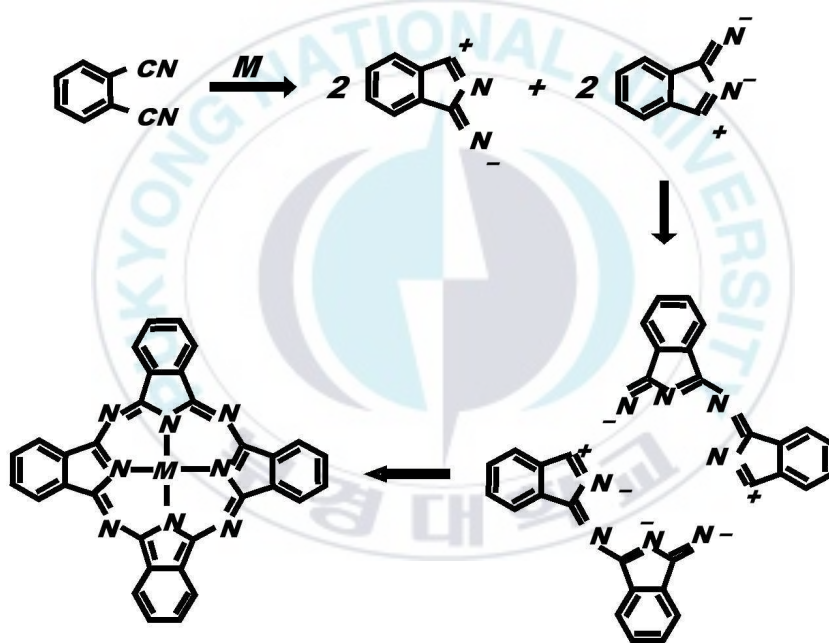


Figure 3. Mechanism of phthalocyanine formation from 1,2-dicyano
-benzene.

2-1-2 Copper phthalocyanine

1927년에 copper phthalocyanine(CuPc)은 de Diesbach 와 Von der Weir에 의해서 dibromobenzene과 CuCN으로부터 1,2-dicyanobenzene을 만드는 조합 과정에서 만들어졌으며, 우연히 23%정도의 수율로 CuPc를 합성했다. 1928년에는 Scottish Dyes Ltd에서 철 주전자에 phthalic anhydride와 ammonia로부터 phthalimide를 합성하는 중 파란색 불순물인 iron phthalocyanine를 발견하였다. 1933경에 Linstead와 동료는 phthalocyanines 구조와 특성을 분석하였고, Robertson은 X-ray diffractometry를 이용하여 다양한 phthalocyanines의 결정구조를 연구하였다. 1929년, phthalocyanine의 첫 X선 회절 패턴은 Scottish Dyes Ltd에 의하여 이슈가 되었다. 1935년 Imperial Chemical Industries는 CuPc를 생산하기 시작하였고, 이후 I.G. Farbenindustrie(1936)과 Du Pont Company(1939)에서 만들기 시작해서 현재까지도 세계의 많은 곳에서 생산되고 있다[12~13].

일반적으로 Phthalocyanine이 세 개 이상의 다른 결정구조를 가진 것으로 보고되고 있다. 즉, copper phthalocyanine은 α , β , γ , δ , ϵ , π , σ , R, X의 다양한 결정형태로 존재하고 있다. Table 1에서 CuPcs의 결정상에 따른 피크수치 나타내었고 산업적으로 가장 많이 이용되고 있는 α , β , ϵ 을 Fig 4.에 결정피크 모양을 나타내었다. 이 중 β 결정상은 수백도의 온도에서 승화시켜 쉽게 얻을 수 있는데 미세구조는 단결정의 침상결정체이다. β 결정상은 잘 정의된 단사형 단결정으로 쉽게 성장시킬 수 있지만 α 결정상과 γ 결정상은 단결정으로 성장시키는 것이 어렵다[14]. α 결정상과 β 결정상의 주된 차이는 결정축에 대한 분자 배향의 차이이다. Fig. 5는 금속 프탈로시아닌의 α 결정상 및 β 결정상의 분자 구조를 나타내었다. 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[15~16].



Table 1. Peak angles of XRD patterns with CuPcs

α		γ		δ		ε		R		x		π		σ		β	
2θ	d	2θ	d	2θ	d	2θ	d	2θ	d	2θ	d	2θ	d	2θ	d	2θ	d
6.8	13.0	6.5	13.6									5.1	17.3	5.0	17.7		
7.2	12.3	7.4	11.9	7.7	11.5	7.6	11.6	7.6	11.6	7.7	11.5	7.0	12.6			7.0	12.6
												8.8	10.0	8.7	10.2		
9.9	8.9	9.7	9.1			9.2	9.6	9.1	9.7	9.5	9.3	9.1	9.7			9.2	9.6
		10.4	8.5	10.1	8.8	11.4	7.8					10.0	8.8	10.0	8.8	10.5	8.4
15.5	5.7	15.9	5.6	11.8	7.5	14.2	6.2	14.2	6.2	14.2	6.2					12.5	7.1
16.2	5.5					17.1	5.2	16.8	5.3					17.3	5.1		
				17.6	5.1	17.5	5.1	17.5	5.1	17.5	5.1					18.1	4.9
														18.4	4.8	18.5	4.8
																21.3	4.2
						20.6	4.3	20.4	4.4								
		21.3	4.2			21.3	4.2										
						21.8	4.1	21.9	4.1								
		23.8	3.74	23.5	3.79	23.6	3.77	23.6	3.77					23.2	3.83	23.5	3.79
24.0	3.71																
24.9	3.58	24.9	3.58														
		26.3	3.39	25.4	3.51	25.9	3.44							25.4	3.51	26.0	3.43
26.6	3.35													26.8	3.33		
27.5	3.24	27.7	3.22					27.0	3.30							27.8	3.21
						28.7	3.11	28.4	3.14					28.5	3.13		
		30.3	2.95			30.1	2.97	30.2	2.96							30.3	2.95

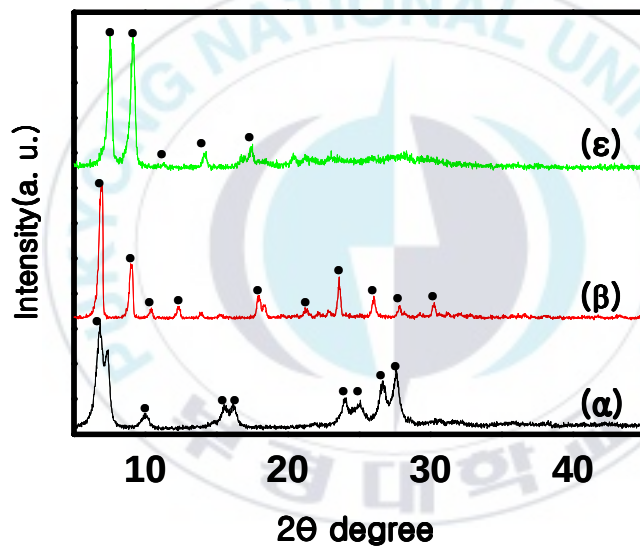


Fig. 4. XRD patterns of CuPc α , β and ϵ .

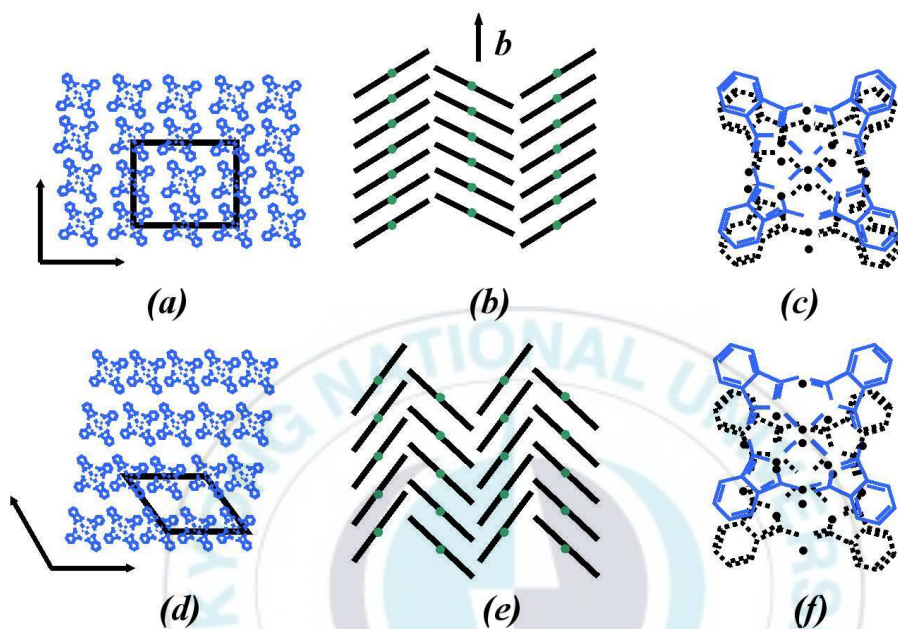


Figure. 5. Schematic representation of the typical molecular stackings of divalent metal phthalocyanine: the α -form (a)-(c) and the β -form (d)-(f).

2-1-3. Sub phthalocyanine

Sub phthalocyanine의 우연한 발견은 1972년 Mell와 Ossko에 의해 boron phthalocyanine을 얻기 위해 실험 하던 중 얻어졌다. BCl_3 존재하에서 phthalonitrile의 축합반응으로 보론 phthalocyanine을 얻을 수 없었고, 보라색의 chlorosubphthalocyanine의 물질을 얻을 수 있었다[17]. BSubPcCl의 결정구조는 1974년에 보고되었으며, 1990년 Kobayashi에 의해 tri-*t*-butyl로 치환된 BSubPc(*t*-Bu) $_3$ Br이 보고되기까지는 없었다. Sub phthalocyanine의 유도체는 최근에 활발하게 합성되었다. 이들의 특징이 조사되었으며 Sub phthalocyanine의 반응성에 대해 탐구되었다.

보통의 phthalocyanine이 네 개의 diiminoisoindoline을 이루어지는 것에 비해서 Sub phthalocyanine은 세 개의 diiminoisoindoline이 보론의 주위로 질소가 결합되어 있다. 그것의 14π 전자의 아로마틱 시스템은 비 평면의 콘 모양을 이루고 있어 풍부한 파이 전자를 가지고 물리적 화학적으로 매우 안정한 매력적인 특성을 갖게 한다[18].

Sub phthalocyanine의 보라색 칼라는 프린팅 또는 전기 리소그래픽 (elethrolithography)용 dye로 매우 매력적이다. 또한 그들의 여기상태의 특징은 photodynamic therapy에 사용할수 있는 좋은 photo sensitizer이다. 그것들은 또한 짧은 파장에서 재사용이 가능한 recording재료로 고려되어 진다[19~23].

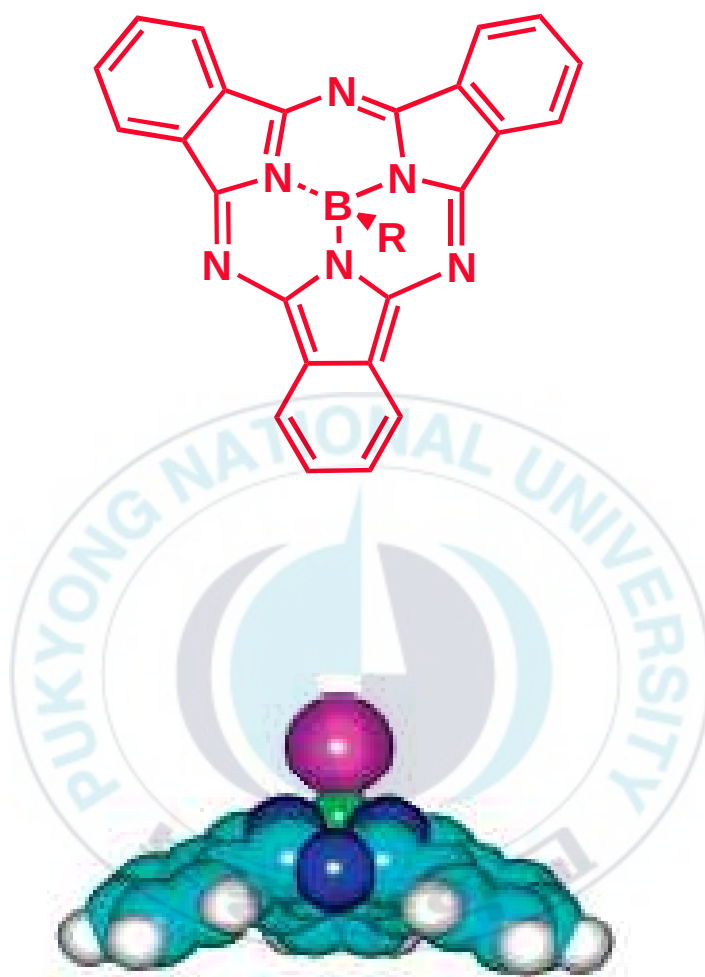


Figure 6. The molecular structure of sub phthalocyanine.

2-2. LCD

LCD(Liquid Crystal Display)란 액체와 고체의 중간 특성을 가진 액정의 상태 변화를 이용해 정보를 표시하는 장치이다. 액정은 온도 변화에 따라 상태가 바뀌는 특성에 의해 발견되었고, LCD에서의 액정은 그 외의 전기에 의해 발생하는 전기장의 변화에 따라 배열 상태가 바뀌는 특성을 이용한 것이다. 액정 아래에 숫자나 글자 모양으로 전극을 만들고 전기를 흘리면 전극 위에 있는 액정의 분자 배열 상태가 변하면서 그 부분만 색이 바뀌어 숫자나 글자가 표시된다. 액정을 처음 발견한 사람은 오스트리아의 F. Reinitzer라는 생물학자이었으며, 1988년에 콜레스테롤과 관련된 유기 물질이 녹는 과정을 관찰하던 중 두 단계로 변화하는 것을 발견하였다. Reinitzer는 이 사실을 독일의 물리학자인 O. Lehmann에게 알렸으며, Lehmann은 많은 실험과 연구 끝에 이 혼탁한 액체가 다른 액체와는 달리 고체와 같이 다소 규칙적인 분자 배열(결정)을 갖는다는 것을 알게 되었다. 그는 액체처럼 흐르는 성질을 가지면서 고체와 같은 결정 구조를 갖는다는 의미로 이 물질을 ‘액정(Liquid Crystal)’이라 이름을 지었다.

2-2-1. LCD의 역사

1934년 영국의 쉐넬크가 CRT를 이용하여 진공관 TV를 발명한 것에 반해 액정은 1968년에 이르러서야 미국 RCA사에 의해 비로소 표시 장치에 응용되었다. 비록 제품으로 이용되기까지 오랜 시간이 걸렸지만, 1973년 전자 계산기와 전자 시계의 주요 표시 장치로 각광을 받기 시작하면서 꾸준히 발전을 거듭해 1986년에는 STN-LCD와 소형 TFT-LCD가 실용화되는 단계에 이르게 되었다. 10인치 TFT-LCD의 양산화가 실현된 1990년대에 이르러서는 노트북 PC의 대표적인 표시 장치로 자리를 잡았고, 현재는 CRT를 대체할 차세대 표시 장치로 자리 매김하며, 컴퓨터 모니터, 디지털 TV, 핸드폰 등에 폭넓게 활용되고 있는 중이다[1].

2-2-2. TFT-LCD

TFT-LCD(Thin Film Transistor- LCD)는 Fig 6.에서 나와 있는 것과 같이 크게 TFT가 형성되어 있는 아래 유리 기판, color filter가 형성되어 있는 상유리 기판, 그리고 그 사이에 주입된 액정(Liquid Crystal)으로 구성되어 있다. TFT는 전기적 신호를 전달, 제어하는 역할을 하며, 액정은 인가된 전압에 따라 분자구조를 달리하여 빛의 투과를 제어한다. 그렇게 제어된 빛은 color filter를 통과하면서 원하는 색과 영상으로 나타나게 된다. TFT-LCD는 브라운관 방식에 비해 소비전력이 낮고, 경량 박형이 가능하며, 유해 전자파를 방출하지 않는 차세대 첨단 디지털 디스플레이 소자이다.

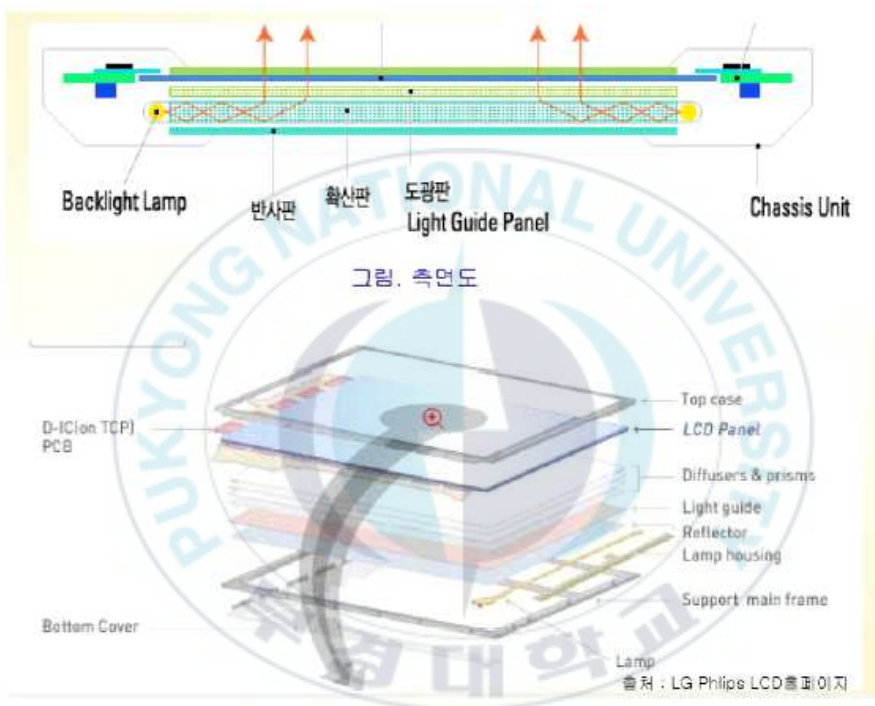


Figure 7. Structure of liquid crystal display.

2-2-3. Color TFT-LCD의 종류

Color TFT-LCD는 TFT 소자의 종류에 따라 a-Si(amorphous silicon) TFT와 p-Si(Polysilicon) TFT로 나눌 수 있다. 이들 중에서 a-Si TFT를 사용한 직시형 TFT-LCD가 가장 널리 사용된다. a-Si TFT의 중요한 장점은 제조공정에서 기판 처리 온도가 상대적으로 낮은 300-350℃ 이하에서 진행되기 때문에 p-Si TFT와 달리 유리기판을 사용할 수 있다는 것이다.



Table 2. The classification of TFT-LCD

구 분	장 점	단 점	Size	적 용 분 야	비 고
LDC (Liquid crystal display)	경량, 박형화 고해상도, 저소비전력, 친환경적,	가격高, 색채 현성, 응답속도, 대형화	≤50"	Note Pc Monitor, 디지털 TV, IMt-2000 Car Navigation, internet 단말기	
poly-Si TFT-LCD	소비전력小 가격小	공정 복잡 (A-Si TFT-LCD 대비제조가격 高)	≤14'	Note Pc	Flexible TFT-LCD: plastic 기판을 사용하여 충격에 매우 강하고 경량
a-Si TFT-LCD	대면적용이 수월 高	poly 대비 유기관 위에 구동형성 애로	≤50'	Note Pc, Monitor, HDTV	
Flexible TFT-LCD	경량, 충격에 강함	Plastic 기관 위TFT 회로 형성의 기술부족	≤14'	Note Pc	

2-2-4. Color TFT-LCD Module

Fig. 8은 TFT-LCD Modul의 단면도이다. TFT-LCD Module은 크게 3개의 unit으로 구성된다. 첫째, 기관과 기관사이에 두 개의 glass사이에 액정이 주입된 panel이고, 둘째는 panel을 구동시키기 위한 driver LSI 및 각종 회로소자가 부착된 PCB(Printed Circuit Board)를 포함한 구동회로 부이고, 셋째는 backlight를 포함한 chassis 구조물이다. 이들로 구성된 조립품들은 통상적으로 TFT-LCD module라고 한다. TFT-LCD module은 notebook PC, TV, monitor와 같은 system에서 display기능을 담당하는 하나의 subsystem이다.

2-2-4-1. TFT-LCD Panel

Panel의 기능은 backlight unit에서 입사된 백색 평면광을 구동 회로 unit으로부터 입력된 개개 화소의 신호전압에 따라 화소에 투과되는 빛을 제어하여 color영상을 표현하는 역할을 한다.

- a) Black matrix : color filter 의 pixel사이에 형성되는 빛 차광막.
- b) Color filter : 세 가지의 기본 색(적, 녹, 청색)의 염료나 안료를 포함하는 수지 필름.
- c) Over coat 막 : 이 막은 color filter 표면의 평탄화를 위하여 사용된다. 이 막은 또한 ITO와의 접착력 향상을 위하여 사용 되기도 한다.
- d) 공통전극(Common Electrode) : 투명한 전기 전도체인 ITO로 만들어진 전극으로 액정 cell에 전압을 인가한다.
- e) 배향막(Alignment Film) : polyimide로 구성된 얇은 유기 막으로 액정

을 배향하기 위하여 형성된다.

f) 액정층(Liquid Crystal) : 액정층의 두께는 보통 5 mm 정도이며 twisted nematic 문자배열을 하고 있다.

g) Sealant : panel의 가장자리에 위치하여 TFT array 기판과 color filter 기판을 고정하는 접착제, 역할과 active cell 영역을 구성한다.

h) 화소전극 : 투명하고 전기 전도성을 갖는 ITO 로 만들어지며 TFT를 통하여 인가된 신호전압을 액정 Cell 에 가해주는 역할을 한다.

i) TFT : 액정에 신호전압을 인가하고 차단하는 switching 소자이다.

j) 축적용량(Storage Capacitor) : pixel ITO 에 인가된 신호전압을 일정 시간 이상 유지시켜주는 역할을 한다.

2-2-4-2. Backlight Unit

Backlight unit의 기능은 광원으로 사용되는 형광 lamp로부터 밝기가 균일한 평면광을 만드는 것이다. Module의 두께 및 소비 전력은 이 unit의 두께를 얼마나 얇게 가져가면서 광 이용 효율을 향상 시키는 지에 크게 좌우된다.

2-2-4-3. 구동 회로 및 Chassis Unit

TFT-LCD panel은 TFT-array와 color filter 기판으로 구성되어 주변부에 driver IC를 포함한 구동회로부가 설치되어야 한다. 구동회로는 다층 PCB 형태를 취하며 회로부품은 박형화와 고밀도 실장을 위하여 Surface Mounting Technology(SMT) 기술을 이용한 다. Driver IC는

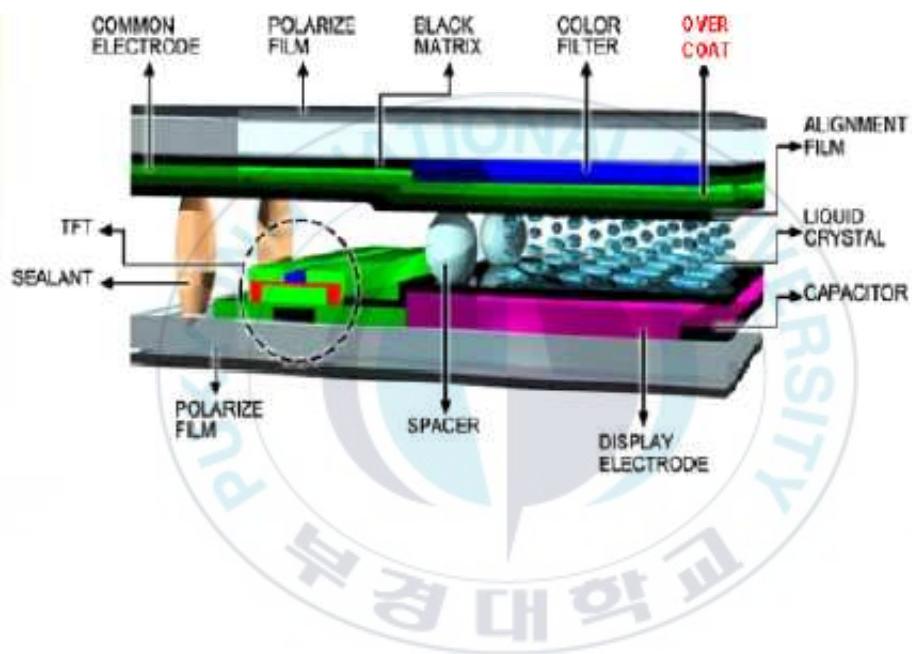


Figure 8. Structure of LCD panel.

Tape Carrier Package(TCP) 형태로 제작되어 PCB와 panel사이에 연결된다. 상기와 같이 제작된 TFT-LCD panel, backlight unit 및 구동로는 chassis unit로서 완성된 조립품 형태를 취하게 된다. 이를 TFT module 이라고 한다.

2-2-5. Color 구현 및 해상도

LCD에서는 색을 구현하기 위해 red, green, blue의 빛의 3원색에 해당하는 color filter를 사용한다. RGB color filter를 인접하게 배치시키고 각각의 color filter에 해당 color의 신호를 인가하여 밝기를 제어함으로서 색을 표현하는 것이다.

색을 표현하는 원리를 간단한 예를 들어 알아보자. 만약 액정이 빛을 완전히 차단하거나 또는 완전히 차단하거나 또는 완전히 통과시키는 두가지의 기능만 할 수 있다고 가정하면 표현 가능한 색의 수는 어떻게 될까? 모든 filter를 열었을 때와 닫았을 때를 포함하여 총 8가지의 경우의 수가 나온다. 즉, filter를 완전히 열고 닫는 경우만 있다면 이는 1-bit의 데이터를 가지고 제어할 수 있다. 만약, RGB 각각 2-bit의 데이터를 가지고 단위 색을 제어한다면 64가지의 경우가 나온다. 이와 같은 관계를 수식으로 표현해 보면 다음과 같이 된다.

$$M = 2^n(R) \times 2^n(G) \times 2^n(B) = 2^{3n}(R), n : \text{No. of bit}$$

결과적으로 LCD에서 표현할 수 있는 색의 수는 사용되는 화상 데이터의 bit 수에 의해 결정된다고 할 수 있다. 색 표현의 과정을 다시 한 번 정리해보면 color filter를 통과하는 빛의 양은 액정을 이용하여 제어하고, 이러한 액정을 동작하는 데에 필요한 정압은 source driver IC에서 출력되어 pixel TFT를 통해 공급된다. 이렇게 해서 액정에 공급된 전압은 액

정의 투과율을 변화시키게 되는데, 이때 몇 단계로 액정을 제어 할 수 있느냐에 따라 표현 가능한 색의 수가 결정되는 것이다. 즉, 액정 을 완전히 열면 white가 되고 완전히 닫으면 black이 되며, 그 사이의 중간 계조를 조합하여 여러 가지 색의 표현이 이루어지는 것이다.

Display의 특성에 있어서 또 하나의 중요한 특성으로서 해상도를 들 수 있다. 해상도라 함은 화상을 표현함에 있어 얼마나 세밀한 부분까지 표시 할 수 있느냐 하는 척도를 나타낸다고 할 수 있다. 해상도가 높아질수록 화소의 수가 많아지기 때문에 이에 따른 여러 가지 문제점들도 많이 발생 하고 있다. 우선 단위 시간 동안 구동 IC가 처리해야 할 데이터의 양이 많아지기 때문에 처리 속도가 높아져 거의 한계점에 다다르고 있고, 이에 따른 EMI 발생의 증가나 신호 왜곡 등 해결해야 할 많은 문제점을 안고 있다. 또한, 결정적으로 수직 해상도가 높아짐에 따라 한 개의 수평 line에 할당된 시간이 짧아졌다. LCD에서는 화소에 데이터 전압을 충전할 수 있는 시간이 하나의 수평 line 시간에 불과하기 때문에 이 시간이 어느 이하로 짧아지면 제대로 충전이 안 돼서 화질이 떨어지는 문제가 있다. 따라서, 이러한 문제들을 해결하기 위해 여러 각도에서 많은 연구가 활발히 진행되고 있으며 기술에 많은 진보가 있었다.

2-3. PDP

PDP는 Plasma Display Panel의 약자로 이름에서 짐작할 수 있듯이 plasma를 이용하여 문자나 영상을 표시하는 장치이다. 특히 PDP에서는 글로우 방전을 사용하고 이러한 글로우 방전을 통하여 생성되는 진공 자외선(Vacuum ultra violet)이 red, green, blue의 형광체를 여기시켜 우리 눈으로 볼 수 있는 가시광으로 영상을 표시하는 장치이다.

2-3-1. PDP의 역사

최초의 가스방전 표시장치는 1927년 Bell Telephone Laboratory의 Gray등에 의해 개발되었다. 이 표시장치는 2,500 화소(50 line×50 line)로 이루어진 네온 가스로 충전된 방전관을 기계적 회전 장치로 이용되었다. 그러나 이 표시 장치는 각 화소별로 독립적으로 구동시키는 방식이었으며, 따라서 2500개의 방전관을 순차적으로 표시해야 하므로 초당 16 frames의 낮은 화상 표시 능력을 갖고 있었다.

이와 같은 시기에 Nicholson은 최초로 행구동 방식을 이용한 가스 방전 TV 표시장치를 개발하였다. 그러나 1930년대 초반 CRT의 급속한 발전과 더불어 가스발광 표시장치를 TV 표시장치로 이용하는데 대한 관심이 멀어져 갔고, 옥외 광고 표시기 또는 alpha-numeric 표시장치로서의 이용에 한정되게 되었다.

1940년대의 가장 성공적인 가스방전 표시장치의 하나가 Bacon과 Pollard에 의해 개발된 Dekatron tube이다. 이 장치는 공통 양극 주변에 다수의 음극을 환형으로 배치시킨 alpha-numeric 표시 장치였다. 그 후 가스방전을 이용한 디스플레이로서 최초로 실용화된 것은 1950년대에

Burroughs사에서 개발된 Nixie 방전 표시장치가 있다. 이는 alpha-numeric 표시장치로 주로 사용되었으며, Fig. 9에 이 Nixie 방전 표시장치가 보여지고 있다. 이 표시 장치는 격자형의 공통 양극과 각기 다른 숫자 모양의 다수의 음극이 겹쳐져서 배치되고, 표시하고자 하는 숫자에 해당하는 음극에 전위를 인가하면 음극 전극면 주변에 방전 영역이 확산되어 원하는 숫자를 표시하는 구조를 갖고 있다. 또한, 이때 개발된 수은 봉입 방법은 현재의 DC형 플라즈마 디스플레이의 안정화와 장수명화를 위하여 이용되고 있는 중요한 기술이다. 1956년 후반부터는 음극 구동 터미널을 획기적으로 감소시킬 수 있는 maix 구조를 갖는 가스방전이 보고되기 시작했다.

2-3-2. PDP의 종류

PDP는 인가되는 구동전압 파형의 형태와 방전셀의 구조에 따라 직류(DC)형과 교류(AC)형으로 구분된다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 DC형과 AC형의 구조적인 가장 큰 차이는 DC형의 경우 전극이 방전공간에 그대로 노출되어 있다는 것이다. 우선 DC형의 경우 압에서 말한바와 같이 전극이 방전공간에 그대로 노출되어 있어 전압이 인가되는 동안 방전전류가 흐르게 된다. 따라서 전류 제한을 위한 저항을 외부적으로 만들어주어야 하는 단점이 있다. 전극이 방전 공간에 노출이 되어 있어서 수명이 짧은 단점을 가지고 있다. 반면 AC 대향형의 경우 전극이 유전체 층에 덮여 있어 자연스러운 용량성 형성으로 전류가 제한되며, 방전 시 이온의 충격으로부터 전극을 보호하므로 DC형에 비하여 수명이 길다는 장점을 가지고 있으나 단색 표시에는 용이하나 컬러표시를 위해 형광체를 도포하여 사용하면 이온 충격에 의한 수명에 문제가 발생하는 단점을 가지고 있다.

Fig. 9의 AC 면방전형의 경우는 표시방전이 일어나는 전극부분을 한쪽으로 모으고, 형광체를 반대쪽에 위치시켜 방전 시 이온충격으로 인한 형광체 열화를 최소화함으로 AC 대향형의 문제점을 극복하였고, 현재까지 PDP의 주류를 이루는 구조로 널리 이용되고 있다.

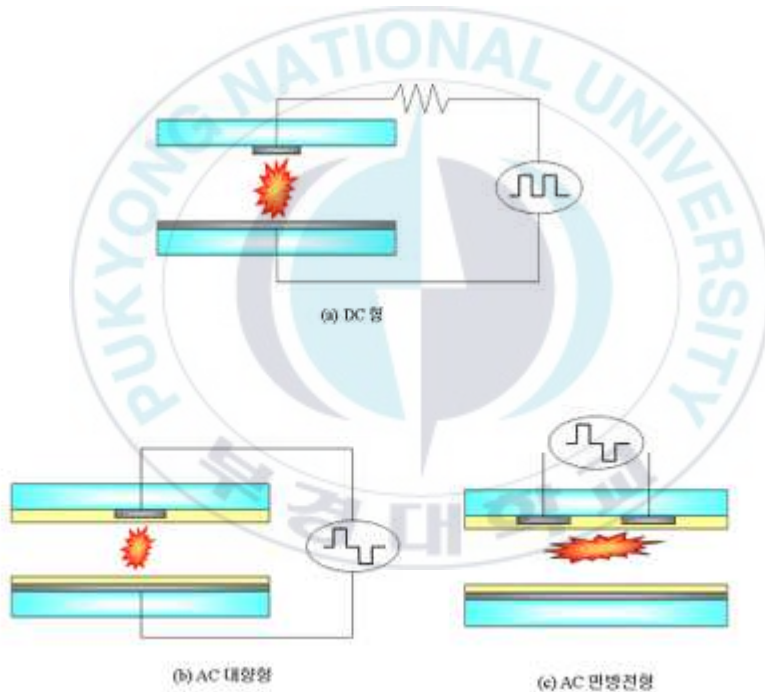


Figure 9. Structure of AC PDP and DC PDP.

2-3-3. AC-PDP의 구조

Fig. 10은 면방전형 AC PDP의 상세한 구조이다. Panel은 크게 상판과 하판으로 구성되어있다. 전극은 상판에 표시(sustain/display: X)전극과 주사(scan: Y)전극이 나란히 위치하고, 하판에는 신호(address) 전극을 상판의 두 전극과 90°교차하여 배치하며, 형광막은 반사형으로 채용하고 있다. 상판은 유지방전을 위한 sustain전극과 scan전극을 형성한다. 이는 투과도를 고려하여 ITO(Indium Tin Oxide)로 형성되고, 전극의 가장자리에는 ITO의 높은 저항을 보상하기 위하여 주로 Ag의 버스전극을 형성한다. 전극위에 자연스러운 용량성 형성을 통한 전류제한을 위하여 PbO 계열의 유전층을 도포한다. 이 같은 유전층 형성으로 AC PDP의 주요 특징중의 하나인 메모리 특성이 나타난다. 유전층 위에는 유전층을 이온의 스퍼터링으로 부터 보호하여 주며, 방전 시 낮은 에너지의 이온이 표면에 부딪혔을 때 비교적 높은 이차전자 발생계수의 특성을 가져 방전 플라스마의 구동 및 유지전압을 낮추어주는 MgO 보호막을 증착한다. 하판의 경우에는 방전셀을 선택할 수 있는 역할을 하는 신호전극을 설치하고, 그 위에 유전층을 도포한다. 그리고 방전셀을 구분하고, 상 하판의 사이의 공간을 확보하기 위하여 높이 130 μ m 정도의 격벽(barrier rib)을 설치한 다음 형광체를 격벽과 신호 전극을 덮고 있는 유전체위에 도포한다. 격벽을 따라서 도포된 빨강(R), 녹색(G), 파랑(B)에 해당하는 세 개의 끝이 하나의 화소를 이룬다. 이렇게 구성된 PDP의 상판과 하판사이에는 방전기체가 300~500 Torr 정도로 채워지고, 방전기체는 주로 페닝 혼합기체를 사용한다. 이러한 혼합기체는 He, Ne, Ar 또는 이들의 혼합기체로 바탕기체(buffer gas)를 형성하고, 형광체를 발광시키는 진공자외선을 내비칠 수 있는 Xe 기체를 섞어서 사용한다.

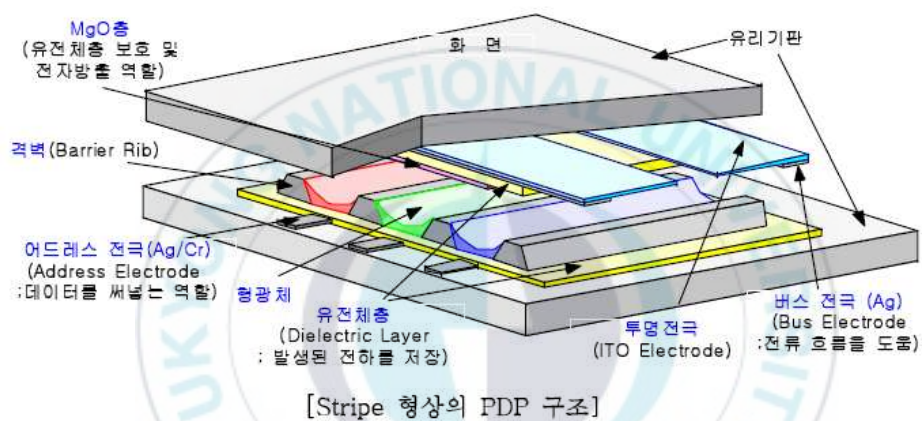


Figure 10. Structure of PDP Panel.

2-3-4. AC PDP의 발광원리

PDP는 방전에 의한 플라스마 생성을 통하여 발광을 얻는다. 일종의 미세한 칼라 형광등의 조합이라고 말할 수 있다. AC PDP의 발광원리는 다음과 같다. 먼저 X전극과 Y전극에 펄스형태의 전위차가 형성되어 방전이 일어나고, 방전 과정에서 생성된 진공자외선에 의하여 RGB의 형광체가 각각 여기 되며, 우리는 그 광의 조합을 보게 된다. 이 때의 방전은 여러 가지 parameter에 영향을 받겠지만, 특히 PDP 내부의 방전기체의 종류와 압력, 그리고 MgO 보호막의 이차전자 방출특성에 크게 관계하며, 전극의 구조와 구동조건에 따라 많이 달라진다. AC PDP의 방전현상과 안정적인 구동법을 이해하기 위해서는 유전체의 벽에 쌓인 벽 전하 및 벽 전압을 정량적으로 측정할 필요가 있다. 미소 면방전 AC PDP 플라스마는 MgO 보호층으로 전하가 이동되어 주어진 교류 펄스와는 반대 부호인 벽 전하를 형성하며, 이 벽 전하는 다음 번 교류 신호와 같은 극성을 갖는 벽 전압을 형성하게 된다. 이때 미소 방전전극의 갭(gap) 전위는 외부에서 가해주는 전위와 벽 전하에 의한 벽 전압의 합으로써 주어지게 되며, 따라서 PDP의 방전 유지전압은 방전 개시 전압보다 작게 된다. 이와 같은 특성을 AC PDP의 동작여유 또는 기억특성이라고 한다. 표시전극과 주사전극의 폭 및 이들 사이의 간격, 유전체의 두께, 격벽의 높이, 동작 기체의 종류 및 조성비, 동작 압력, 구동 펄스의 형태에 따라서 미소 면 방전 플라스마의 전기광학 특성이 다르며, 이들을 활용하여 고효율, 고휘도 대형 벽걸이 TV를 개발할 수 있는 것이다[24~25].

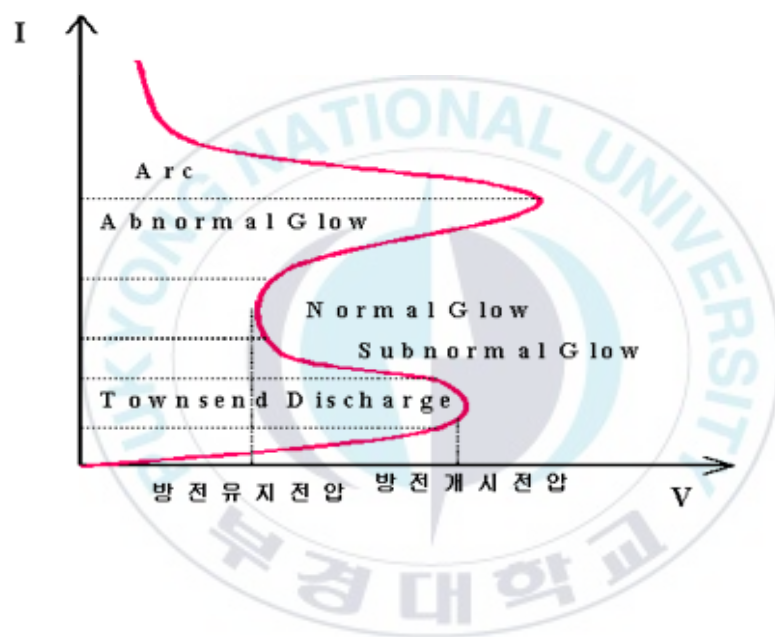


Figure 11. V-I curve of gas discharge.

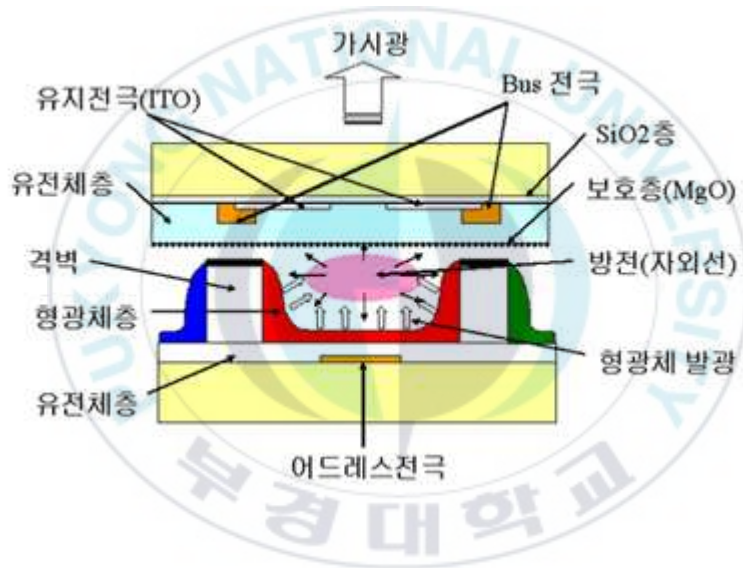


Figure 12. The principle of emitting light of PDP.

2-3-5. PDP용 필터

PDP에서는 발광 형태에 의해서 필연적으로 전자파, 근적외선, 네온광등이 유발하게 된다. 이런 광들은 화면의 선명도 및 여러 가지 문제점을 유발시킨다. 일반적인 가전제품의 경우에는 리모콘으로 작동하게 되는데 리모콘의 주파수가 근적외선 파장이기 때문에 PDP 구동 시 발생하는 근적외선은 주변 가전제품의 오작동을 유발 한다. 그리고 파장대가 580 nm 부근의 네온광은 불은 화면을 오렌지색으로 만들기 때문에 보다 선명한 화상을 구현하기가 힘들어진다. 따라서 광학필터를 이용해서 PDP내부 또는 화면표면상에서 제거되어야 한다[26].

따라서 PDP의 이러한 단점을 보완하기 위하여 PDP 필터를 채용하여 사용하고 있다. PDP 필터는 Fig. 13 에서 보는 것과 같이 PDP 전면부에 위치하여 PDP 패널의 파손을 방지하고, 전자파를 차폐하며, 근적외선과 오렌지광을 흡수하여 외부로의 방사를 낮추는 역할을 한다. PDP 필터는 제조된 기판 종류에 따라서 유리 기판 type과 필름 type으로 분류할 수 있다. 각각의 필터는 PDP 모듈 보호와 제조가격, 이중상 발생 유무, EMI 차폐력, 무게, NIR 차폐력 등에서 장단점을 가지며, 현재는 유리 기판 type의 PDP 필터가 주로 채용되고 있으나 박형 및 무게 감소 등의 장점을 가지는 필름 type의 필터로 교체되고 있는 추세에 있다.

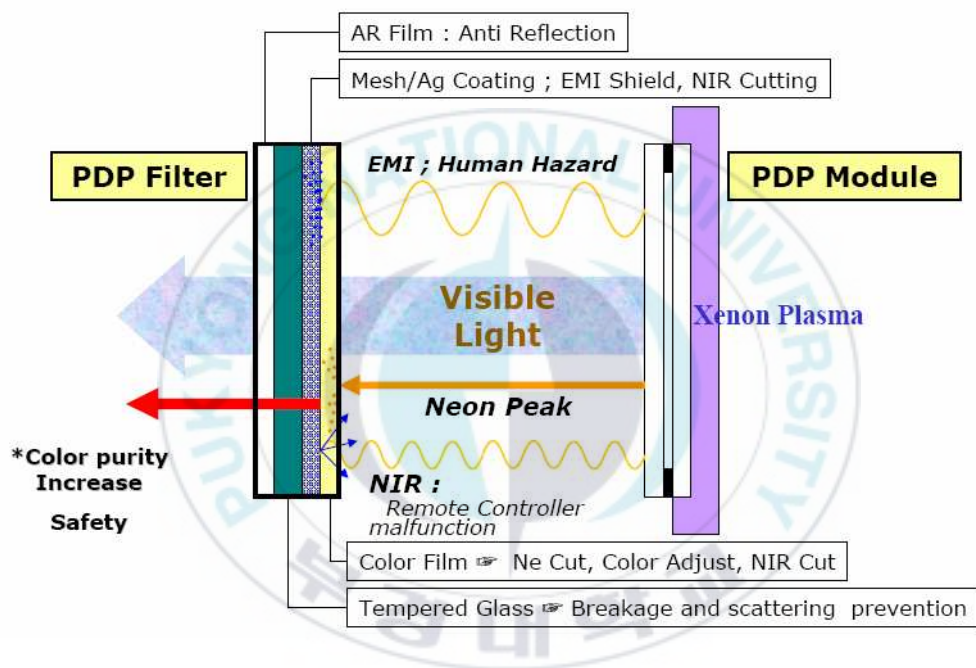


Figure 13. The function of PDP filter.

2-4. Microwave

최근 전자렌지는 각 가정에 널리 보급되어, 식품의 가열 등에 사용되고 있다. 전자렌지에는 마이크로파를 조사하는 장치가 설치되어 있어, 식품중에 존재하는 수분이 마이크로파 에너지를 흡수하는 방법으로 식품을 급속히 데울 수 있다. 마이크로파의 주파수는 300 MHz~ 30 GHz, 파장은 1 cm~1m의 전자파이지만, 일반적으로 이용 가능한 주파수는 2450 MHz 주파수이다[27].

마이크로파는 가시광선이나 자외선등보다 장파장에 있어 에너지 적으로 매우 작기 때문에 화학반응을 직접 일으키는 것은 불가능하다. 그러나 어떤 종의 유기화학 반응계에 마이크로파를 조사하면 반응이 초고속으로 진행되고, 목적 생성물이 높은 수율 및 선택적으로 얻을 수 있는 것이 알려져 있다. 마이크로파의 유기합성반응에의 이용은 1986년에 처음으로 보고되었다. 그 후의 연구에 의해 유기화학반응이 초고속으로 진행되는 것뿐만 아니라 무용매 조건하에서도 높은 수율로 일어나는 것이 알려졌다. 환경친화적인 관점에서도 여러 가지 활발하게 연구 되어지게 되었다.

2-4-1. Microwave 응용분야

2-4-1-1. 유기 합성 반응

마이크로파를 이용한 유기합성반응은, 매우 단시간에 진행 된다. 종래의 가열반응으로는 수 시간이 걸리는 반응이 마이크로파를 조사한 경우에는 수 십초에서 수 분 정도의 반응시간으로 끝난다. 따라서 마이크로파 반응은 에너지 절약적 반응이고, 부생성물을 생성 생성하지 않고 고 수율 및

높은 선택성으로 진행 된다[28~29].

2-4-1-2. Green Chemistry

Green chemistry라는 것은 “친환경적인 물건의 제작”이라는 것으로, 21세기에 들어서 지금까지 우리들은 환경에 친화적이고, 환경부하를 줄이는 “제조법을 적극적으로 시행해야만 했다. 유기합성화학에 있어서 green chemistry, 즉 환경친화적인 유기합성반응을 달성하기 위해서는 청정한 반응방법, 청정한 반응매체 및 청정한 반응 시료 등을 합성반응을 하는 것이 필요하다. 마이크로파반응은 선택적으로 가열을 함으로써 에너지 절약적 반응이고, 부생성물을 생성 생성하지 않고 고 수율 진행된다는 점에서 환경친화적인 반응이라 볼 수 있다. 뿐만 아니라 유기용매를 사용하지 않거나 또는 소량의 사용만으로 효율적인 마이크로파유기합성을 하는 것도 가능하기 때문에, 더욱 더 친환경인 합성방법으로 볼 수 있다. 종래의 가열반응을 생각해보면, 기질의 수십 배에서 수백 배의 유기용매를 이용해서, 균일한 반응계로, 수 시간의 가열로 반응을 진행해가는 것이 보통이었다. 배출규제가 더욱 더 엄격해지는 요즘, 유기용매의 사용량을 가능한 억제시켜, 유기합성반응을 하는 것은 사회적 요청에 부응하는 것이기도 하다. 기질을 알루미나, 실리카, 또는 점토 등에 담지 시켜 마이크로파를 조사하고, 반응 후 담지에 이용한 무기산화물을 회수해서 순환시켜 재이용하는 무용매형의 마이크로파합성반응도 개발되고 있다[30].

2-4-1-3. 무기재료 합성

마이크로파는 유기합성반응뿐만 아니라, 무기산화물, 초전도무기산화물

또는 산화물복합체의 합성, 매우 치밀한 고품질 세라믹의 고속합성 및 금속미립자의 합성 등에도 이용되고 있다. 또, 마이크로파에 의해 유해폐기물의 분해나 광촉매로 마이크로파를 병용한 유기오염물질의 처리법등에 대해서도 보고되고 있다[31~33].

2-4-1-4. 기타 적용분야

식품공업이나 의약품 공업에 있어서 살균 및 목재의 건조 등에는 실제로 공업적으로 이용되고 있다. 식품의 살균에는 마이크로파가 물질내부에 침투해서 단시간에 급속가열이 일어나기 때문에 성분파괴가 작고, 식품재료 고유의 맛, 색깔 또는 영양가를 보존하며, 살균 가능한 장점을 가지고 있다.

2-4-2. 마이크로파 특성

마이크로파는 주어진 Fig. 14에서 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. 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.



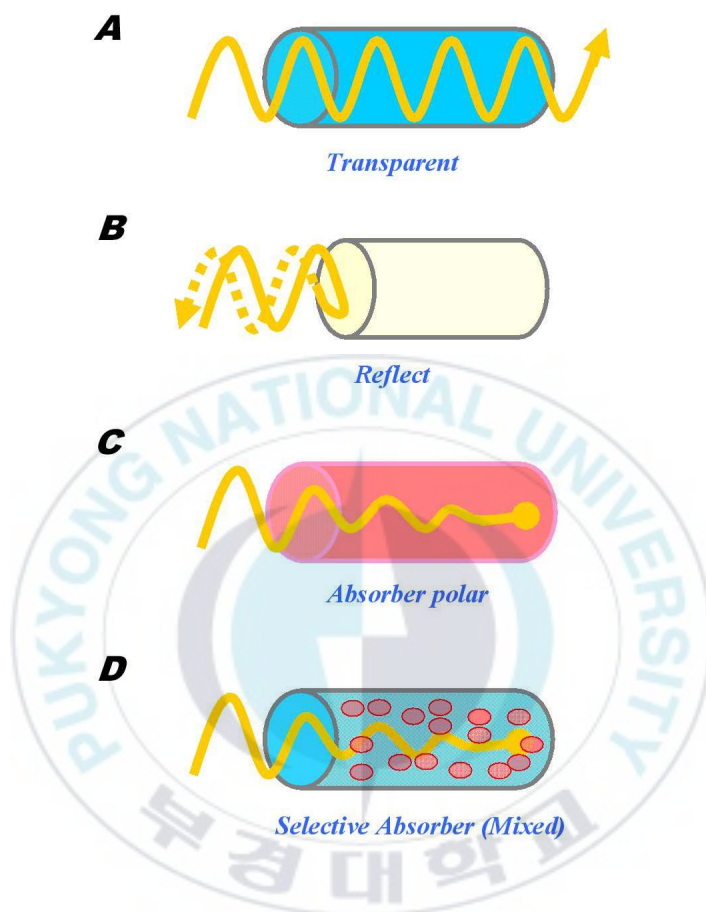


Figure 14. Behavior of microwave in the material: (A) transparent (nonpolar polymer, low-loss insulator and ceramics), (B) reflect (conductor polymer, metal and conductor materials), (C) absorber (polar polymer, dielectric ceramics, FeO, ZrO₂, SiC etc.) and (D) selective absorber (matrix = low loss materials and fiber/particles/additives = absorbing materials).

2-4-3. 유전체 손실 기구

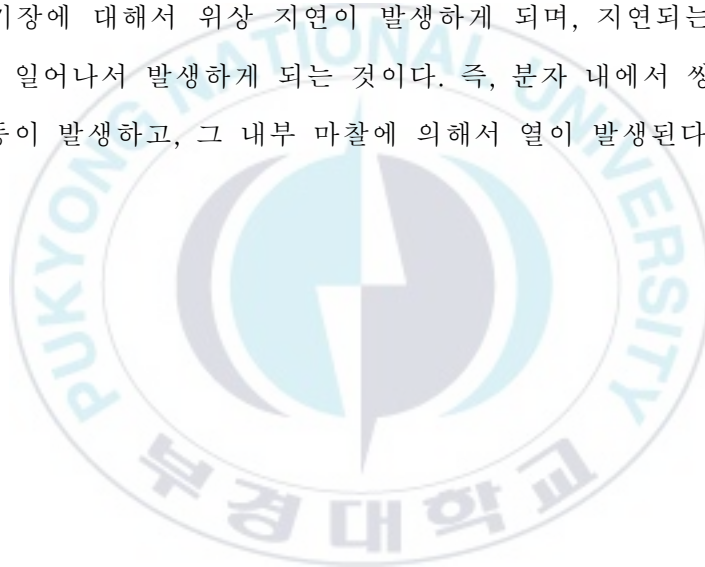
마이크로파의 가열 원리는 분극 기구들에 의한 유전 특성으로 인해 설명할 수 있다. 유전율은 Clausius-Mosotti 식에서 보여 지듯이 분극의 영향을 받음을 알 수 있다.

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

여기서 ϵ_0 은 진공 유전율, N 은 단위체 적당 입자 수, a 는 분극을 나타낸다. 주어진 Fig. 15와 같이 일반적으로 유전체의 분극기구는 공간전하(space charge), 쌍극자(dipole), 이온(ion), 전자(electron)분극으로 구분할 수 있다. 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. 16에서 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 일어난게 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. 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.



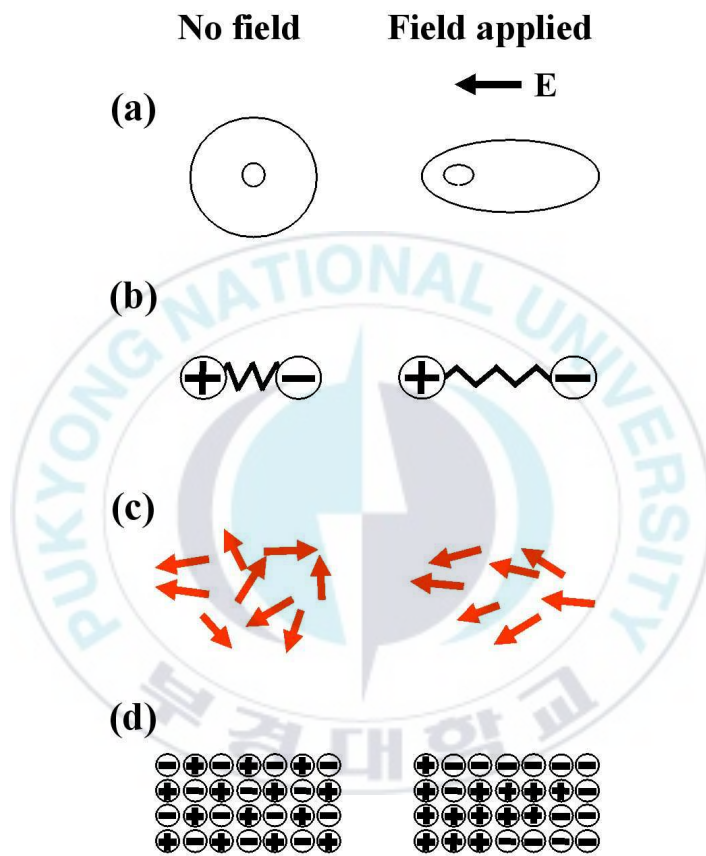


Figure 15. Polarization mechanism by microwave heating:
 (a) electron polarization, (b) atomic polarization, (c) orientation polarization and (d) space charge polarization.

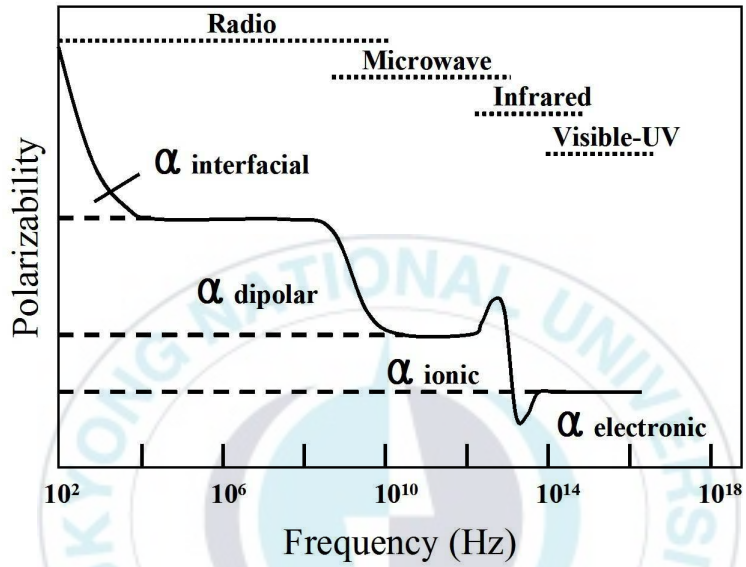


Figure. 16. Typical response of the total polarizability of a crystal as a function of electric field frequency.

2-4-4. 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.

열적효과는 전기장 내에서 분극화가 일어나면서 원자 또는 분자들의 마찰과 교반으로 인한 에너지 손실기구를 통하여 열이 방출되어 재료가 가열되며 이때 발생된 열원은 일종의 마찰열이라고 할 수 있으며 재래식 열적효과와 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.

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

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

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.



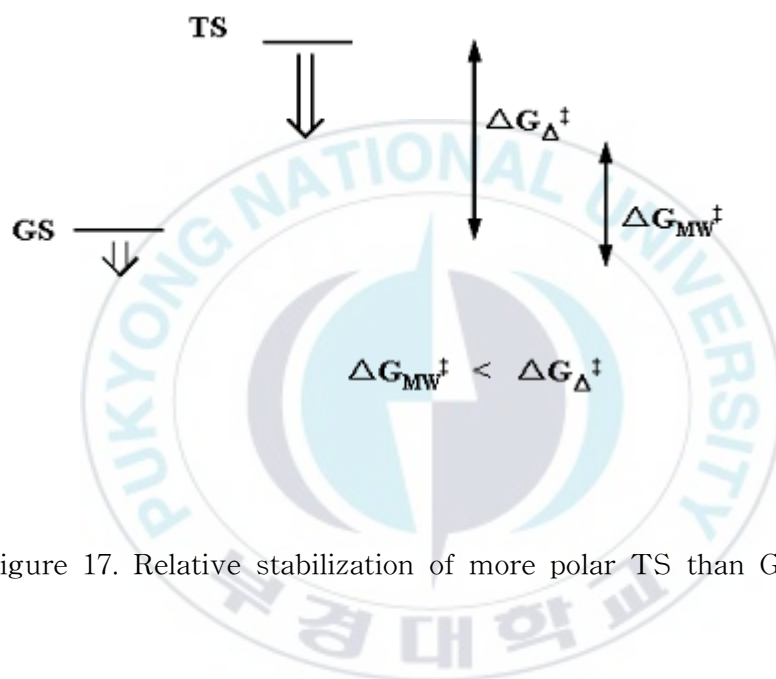


Figure 17. Relative stabilization of more polar TS than GS.

2-4-5. 전이 상태 위치

화학반응에서 반응단계에 따라 TS의 위치가 변하는 Hammond 가설 [34]을 토대로 하여 반응 단계에 미치는 마이크로파 영향을 추론할 수 있다. 주어진 Fig. 18로부터 만약 낮은 활성화 에너지가 요구되는 화학반응의 경우에는 $TS \approx GS$ 의 조건이 되기 때문에 화학반응이 진행되는 과정 중에서 TS와 GS사이에서 극성이 조금 변하므로 화학반응이 진행되는 과정 중에는 마이크로파 영향이 거의 미치지 않는다. 만약 높은 활성화 에너지가 요구되는 화학반응의 경우에는 화학반응이 진행되는 과정에서 TS가 마지막 단계에서 증가하면 반응물의 극성이 크게 증가하므로 화학반응이 진행되는 과정 중에서 마이크로파 영향이 크게 미친다고 결론지을 수 있다. 이는 재래식 화학반응에 비하여 마이크로파 조사 하에서 화학반응이 빠른 반응계에 비하여 화학반응이 느린 반응계에서 마이크로파 영향이 매우 크게 미친다고 보고한 Lewis의 결과들과 일치한다[35].

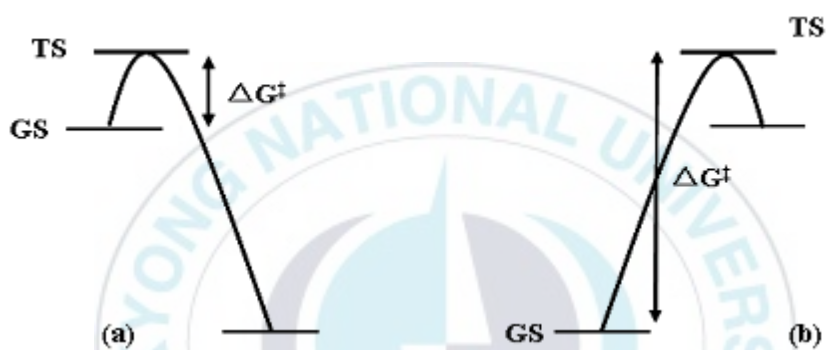


Figure 18. The position of the transition state along the reaction coordinates.

제 3장 LCD Color Filter 용 Phthalocyanine 합성

3-1. 서론

LCD에서 color filter는 색의 구현 시 가장 중요한 부분이다. PDP와 OLED 등의 평면 디스플레이는 RGB 픽셀의 자체발광에 의해 색을 구현하는 반면 LCD는 black light의 광원을 이용해서 color filter를 거쳐 나온 색으로 RGB의 색을 조합하여 영상을 구현하다. pigment 16:5 라고 사용되고 있는 ϵ 형의 copper phthalocyanine은 LCD color filter 에 사용되는 RGB 안료 중 blue 소재로 사용되고 있다.

본 연구에서는 ϵ 형의 copper phthalocyanine을 seed 합성법으로 합성하였고, 재래식 열원과 microwave 열원을 이용해서 결정형태, 결정화도, 수율을 비교하였다.

3-2. 재래식 및 마이크로파 합성 장치

재래식 합성장치로는 출력 220 W의 Heating mantle(250 ml, Hnan.Co.), 반응의 온도제어를 위한 PID Contoler(Hanyoung P100)와 부식을 막기 위해 테프론으로 코팅된 K형 열전대를 이용하였다. 반응용기는 250 ml 삼구 둥근 플라스크를 사용했으며 반응용기에 테프론 교반봉, 냉각기, K형 열전대를 설치하였으며 가열시 보온을 위해 단열재를 사용하여 용기를 둘러싼 후 열손실을 최대로 줄였다.

마이크로파 합성 장치로는 주파수 2.45 GHz에 600 W인 가정용으로 제작된 전자레인지에 출력을 조절할 수 있도록 마이크로파 어플리케이션터를 달아서 Fig. 19와 같이 마이크로파 합성 장치를 제작하였다. 마이크로파 합성 장치 cavity내에 마이크로파가 균일하게 조사 될수 있도록 stirrer를 설치 하였다. 반응용기내의 온도를 정확하게 측정 및 조절을 하기위해 PID방식의 온도 제어기(Europian 2416)를 사용하였다. 또한 마이크로파 합성 상부에 지름 1 cm 정도의 두 개의 구멍을 뚫어서 열전대와 응축기를 삽입 설치하였고 삽입 부분의 주위는 누출되는 마이크로파를 차단하기 위해 최대한 밀폐하였다.

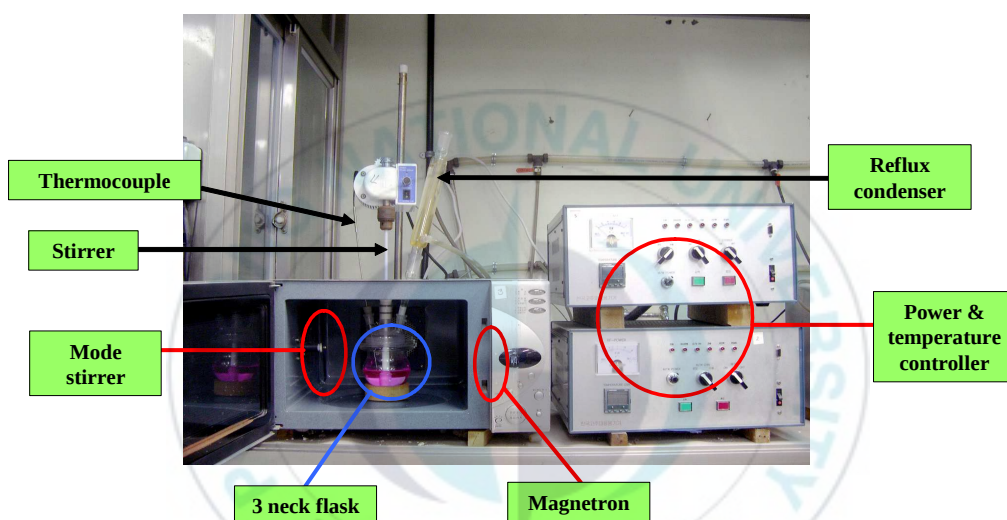


Figure 19 The equipment of microwave synthesis.

3-3. ϵ -Copper Phthalocyanine 합성

3-3-1. 시약

본 실험에서 사용된 물질들은 정제 없이 그대로 사용되었으며, phthalonitrile(Across Organics Chemical Co., 순도 98 %), copper chloride (Aldrich chemical Co., 순도: 97 %) 및 copper phthalocyanine- ϵ (toyo ink Co., 순도: 99.9 %)를 사용하였고 용매로는 diethylene glycol (Junsei Chemical Co., 순도:), sulfolane((Junsei Chemical Co., 순도: 98 %), ethylene glycol(Junsei Chemical Co., 순도: 98 %), quinoline(Junsei Chemical Co., 순도: 98 %), nitrobenzene(Junsei Chemical Co., 순도: 98 %)를 사용하였다.

3-3-2. 재래식 합성법

LCD에 사용되는 ϵ -copper phthalocyanine의 합성은 2-1-2절에서 언급되어있는 여러 가지 상들 중에서 원하는 결정상의 copper phthalocyanine을 소량 첨가하여 원하는 결정상으로 합성하는 seed법을 사용하여 합성하였다.

반응용기는 내부의 미량의 수분을 제거하기 위해 용기를 170 °C 건조기에서 건조 후 사용하였다. 250 ml 삼구 둥근 플라스크에 phthalonitrile(12.8 g:0.1 mol), copper dichloride (3.28 g: 0.025 mol), ϵ -copper phthalocyanine(0.01 g)을 넣고 diethylene glycol, 용매를 100 ml첨가 후 교반봉으로 서서히 교반하였다. PID controller를 이용하여 5 °C/min의 승온 속도로 100 °C ~ 180 °C까지 가열 후 반응 시간을 1~10 h 동안 유

지 시켰다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각 시킨 후 감압 여과하여 용매를 제거하고 메탄올과 증류수로 세척하였다. 얻어진 푸른색의 결정은 70 °C 에서 12 h 동안 열풍건조 하였다.

3-3-3. 마이크로파 합성

3-2절에서 언급하고 있는 마이크로파 합성장치를 이용하여 합성하였다. 재래식 합성법과 동일한 반응조건으로 반응조를 설치하였으며 출력은 400 W로 설정을 하였다. 승온 조건은 재래식과 동일하게 5 °C/min를 유지하였다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각 시킨 후 감압 여과하여 용매를 제거하고 메탄올과 증류수로 세척하였다. 얻어진 푸른색의 결정은 70 °C 에서 12 h 동안 열풍건조 하였다.

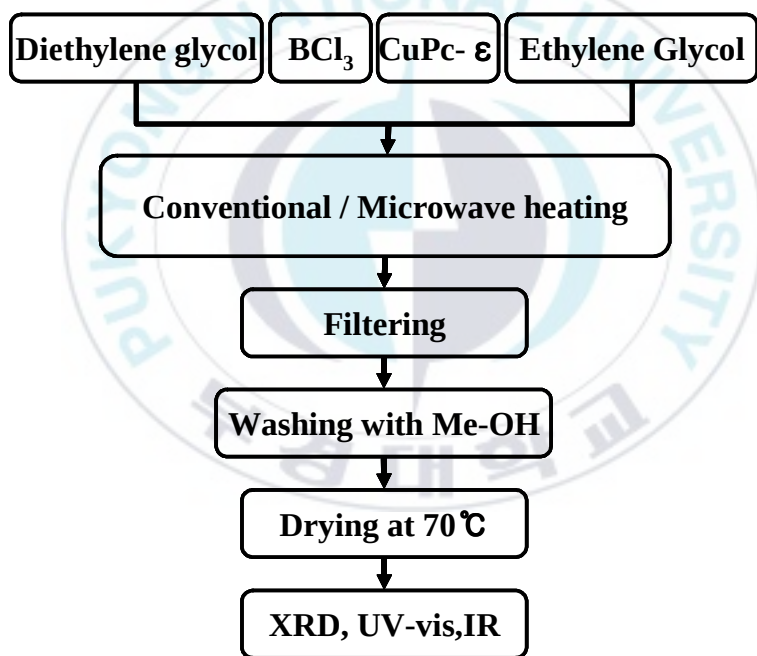


Figure 20. The flow chart for synthetic scheme of ε-CuPc.

3-3-4. 특성분석

3-3-4-1. *X-ray Diffraction*

각 조건에서 합성된 copper phthalocyanine은 상전이를 조사하기 위해 분말을 X-ray 회절장치를 사용하여 분석하였다. 측정장치는 X'pert MPD system(Philips Co. Ltd, England)를 사용하였으며 측정조건은 CuK α , 40 kV-30 mA, scanning speed 3 °/s, 0.5 slit계, 측정범위는 $2\theta = 5\sim 45^\circ$ 로 하였다.

3-3-4-2. *FT-IR*

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

3-3-4-3. *UV-VIS Spectroscopy*

합성된 시료의 광학적 특성을 조사하기 위하여 UV-VIS absorption 스펙트럼은 UV 분광 광도계(M-3150, shimadzu Co., Ltd)를 이용하여 측정하였다. 시료의 농도는 10^{-4} M으로 하였고 분산용매로는 N-methyl pyrrolidone을 사용하였다.

3-4. 결과 및 고찰

3-4-1. 합성 수율

ϵ -CuPc의 재래식과 마이크로파 합성수율 결과를 Table 3 과 Fig. 21에 나타내었다. 합성수율을 비교했을 때 가열시간을 1시간동안 하였을 때 재래식과 마이크로파 모두 합성이 되지 않았다. 반응시간이 증가함에 따라 재래식과 마이크로파 모두 수율이 상승하는 것을 알 수가 있었고 마이크로파에 비해 재래식 열원의 경우 상대적으로 수율이 높은 것으로 나타났다. ϵ -CuPc의 합성반응 시 사용된 용매는 diethylene glycol 이고 두 용매의 유전상수 (ϵ) 값은 31.82이다. 합성반응 시 사용한 용매의 극성화도가 높아 마이크로파가 극성을 가지는 용매에 집중적으로 전달되어 재래식 열원의 경우보다 전체적으로 합성수율이 낮게 나왔다. 이 결과를 바탕으로 온도를 100℃와 반응시간을 5시간으로 두고 용매인 diethylene glycol의 양을 줄여서 실험을 하였고 Table 4 와 Fig. 22에 나타내었다. 용매가 줄어지는 양과 비례하여 수율이 증가하는 것으로 보아 용매의 양에 따라 마이크로파가 목적물질에 도달할 수 있는 양이 달라진다는 것을 예측할 수 있었다.

Table 3. The yield of ε -CuPcs synthesized in conventional and microwave processing

Condition			Conventional Synthesis	Microwave Synthesis
Solvent(ml)	Temp (°C)	Time (h)	Yield (%)	Yield (%)
1,2-Diethylene glycol (100 ml)	100	1	0	0
		2	28.79	18.50
		5	58.15	38.12
		10	74.46	50.30

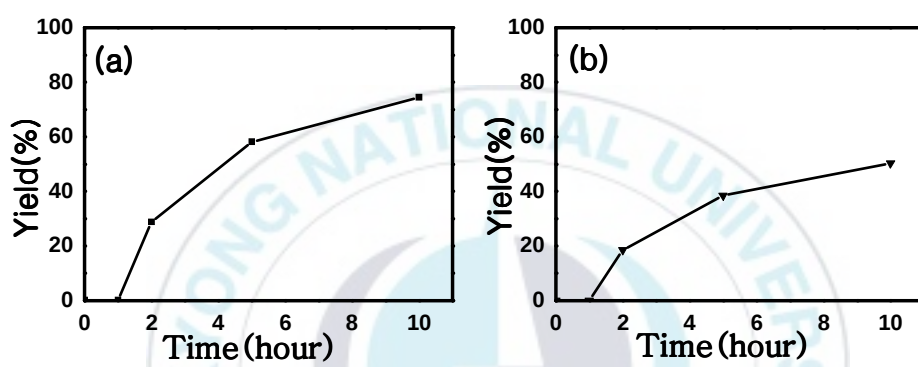


Figure 21. Yield trend of ϵ -CuPcs synthesized by (a) conventional method and (b) microwave method at 100°C for various times.

Table 4. The yield of ϵ -CuPcs synthesized by the microwave method with quantity of diethylene glycol as a solvent

	Time(h)	Temp(°C)	Solvent(ml)	Yield(%)
Microwave	5	100	20	53.27%
			50	43.24%
			100	38.12 %

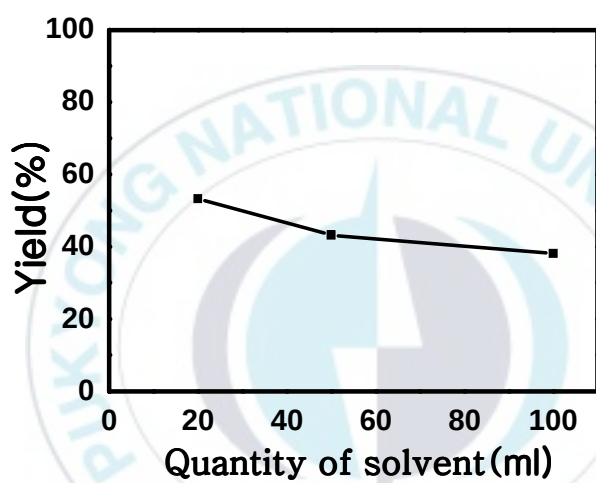


Figure 22. The yield trend of ϵ -CuPcs synthesized by the microwave method with quantity of diethylene glycol as a solvent.

3-4-2. 결정상의 특징

재래식과 마이크로파를 이용하여 ϵ -CuPc를 합성하였다. 반응 온도와 시간에 따른 CuPc의 결정상 및 X선 회절 패턴을 Table 5와 Figs. 23~24에 나타내었다. ϵ -CuPc의 합성결과에서는 상대적으로 저온인 100 °C에서만 7.6°와 9.2°에 강한 피크를 나타내는 ϵ 형태를 확인할 수 있었다 [36]. 150 °C에서는 β 상에서 나타나는 7.0°와 ϵ 상에서 나타나는 7.6°가 같이 존재하고 7.0°의 Peak의 크기가 낮은 것으로 나타났다. 즉, 150°C에서는 α 와 β 가 혼재 되어 있음을 확인 하였다. 180 °C에서는 전형적인 β 상의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 이와 같은 경향성으로 ϵ 으로 상변화가 발생한 후 보다 많은 에너지가 가해짐으로써 결정 형태가 안정한 β 상으로 전이가 일어나는 것을 예상할 수 있다.

반응온도를 100 °C로 설정을 하고 시간에 따른 결정상의 변화를 관찰하였다. Fig. 24와 같이 재래식과 마이크로파에 의한 결정성정도를 확인해본 결과 마이크로파의 결과가 현저히 낮게 나타났다. 이는 3-4-1절의 수율 결과에서와 같이 반응온도가 저온에서 용매자체의 극성이 너무 높아 반응물이 마이크로파를 많이 흡수하지 못하기 때문이라 생각된다. 이로 인하여 결정화도가 재래식에 비해 낮게 나타난 것이라 사료된다. 재래식 및 마이크로파 모두 100 °C에서는 시간이 지남에 따라 ϵ 상이 변하지 않고 X선 회절 피크가 증가하는 것으로 결정화도가 증가함을 볼 수 있었다.

Table 5. The phase of CuPcs synthesized by conventional heating method at the various temperature conditions

Solvent	Time	Tem(°C)	phase
Diethylene glycol	2hr	100	ϵ
		150	$\epsilon+\beta$
		180	β

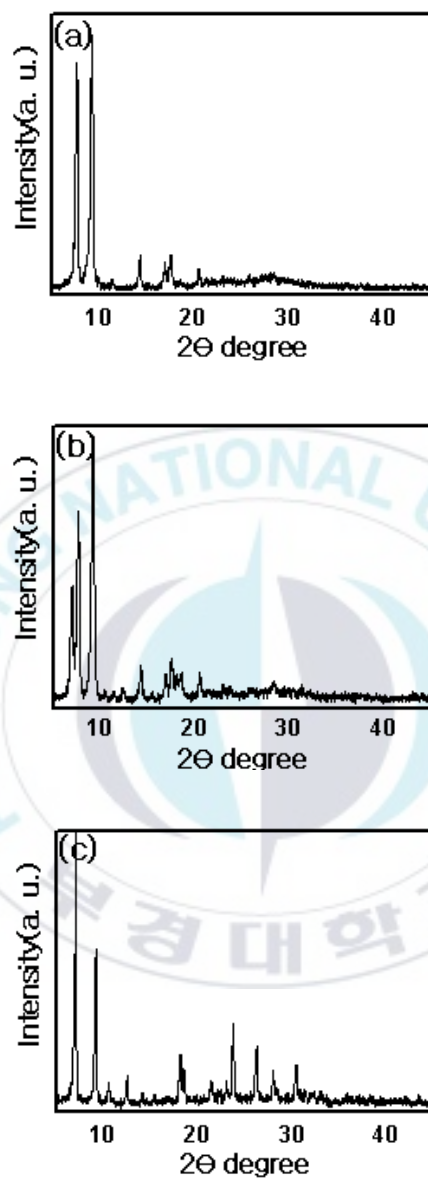


Figure 23. XRD patterns. of (a) synthesized at 100°C, (b) synthesized at 150°C and (c) synthesized at 180°C with diethylene glycol.

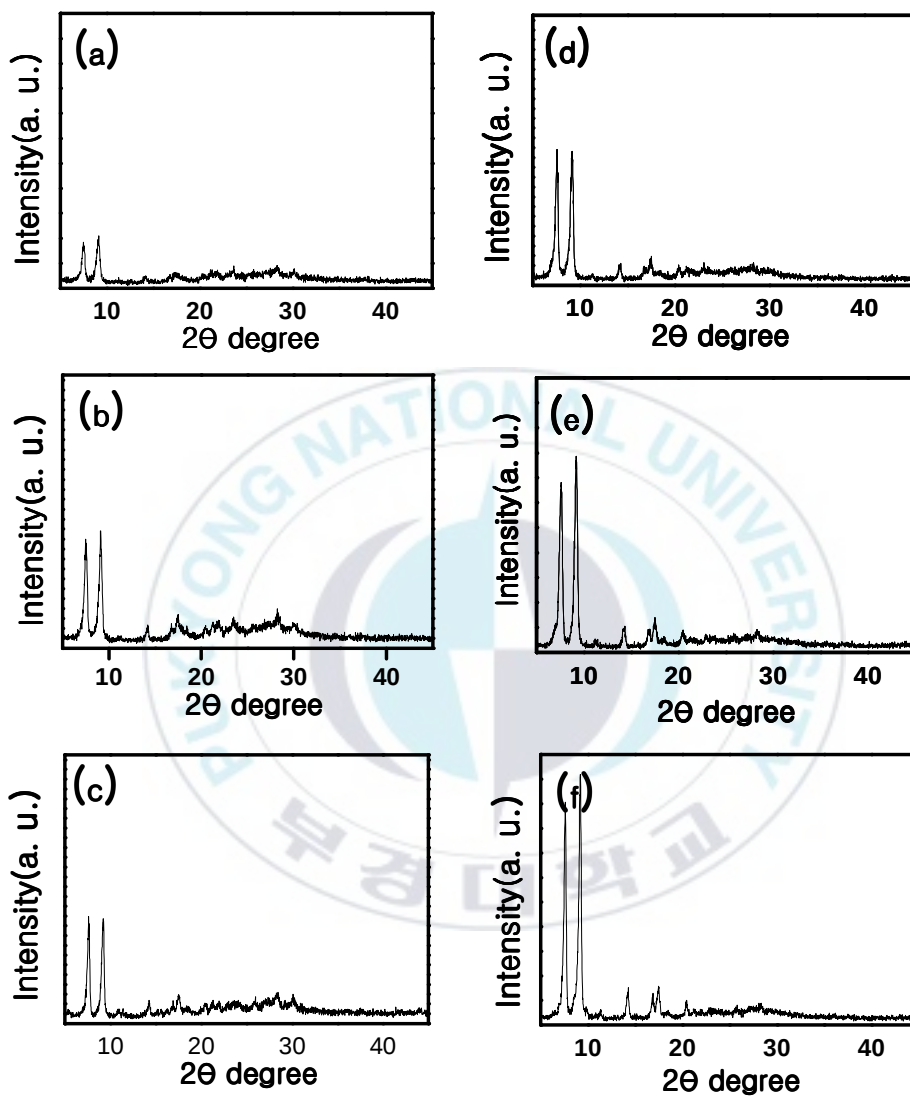


Figure 24. XRD pattern of the ϵ -CuPcs synthesized at conventional method(a, b, c) and microwave method(d, e, f) at 100 °C for 2h(a, d), 5h(b, e) and 10h(c, f).

3-4-3. 구조분석

합성된 시료들의 구조분석을 행하기 위해서 KBr pellet을 제조한 후 IR-spectra를 측정하였다. 이 결과를 Table 7 에 나타내었다. 재래식 합성 및 마이크로 합성법으로 합성된 ϵ -CuPc 모두 finger region에서 관 되는 IR spectra를 나타내고 있어 모두 macrocycle ring 구조를 가지고 있음을 확인 하였다[37].



Table 6. IR spectral data for the ϵ -CuPcs obtained by microwave and conventional method

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
microwave	439	772/ 886	779	1073	1113	1159	1279	1325/ 1412
conventional	500	723/ 888	.	1072	999/ 1013	1156	1279	1325/ 1407

3-4-4. 광학적 특성

마이크로파와 재래식 방법으로 반응온도 100℃에서 5시간 동안 합성한 ϵ -CuPc를 용매 N-methylpyrrolidone에 1×10^{-4} M의 농도로 용해시킨 후 측정된 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 Fig. 25 에 나타내었다. 재래식 합성법과 마이크로파 합성법에 의하여 합성된 시료들의 최대흡수 파장($\lambda_{\max}$)값은 모두 약 670 nm에서 동일하게 나타났다.



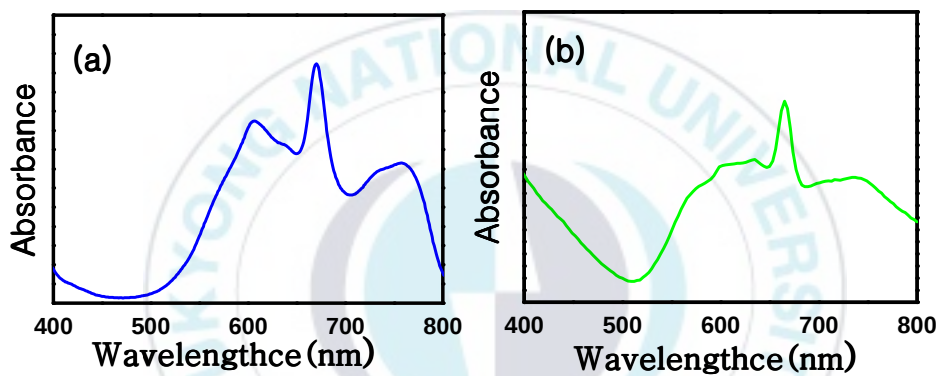


Figure 25. UV-Visible absorption spectra of (a)CuPc- ϵ obtained by microwave and (b)CuPc- ϵ obtained by conventional heating method at 100 °C for 5h in NMP.

제 4장 PDP Neon Cutting용 Sub Phthalocyanine

4-1. 서론

본 연구에서는 sub phthalocyanine의 유도체를 합성함으로써 필요한 파장대의 흡수를 유도할 수 있고 유기용매에 대한 용해도를 향상시킴으로써 필름제작 시 바인더와 혼합이 잘 될 수 있도록 하였다. 전구체인 4-nitro phthalonitrile 을 만들기 위해 phthalimide을 니트로화 반응으로 4-nitro phthalimide을 만들었다. 그런 후 4-nitrophthalimide 4-nitrophthalamide로 반응시킨 후 최종적으로 4-nitrophthalonitrile을 만들었다. 만들어 4-nitro phthalonitrile은 nitro group을 octhanthiol로 치환하여 4-octhanthiolphthalonitrile을 합성하였다. 3- nitrophthalonitrile을 만들기 위해서는 3-nitro phthalic acid에서 반응을 시작하여 4 nitrophthalonitrile과 동일한 방법을 거쳐 3- nitrophthalonitrile를 합성 후 3-octhanthiolphthalonitrile을 합성하였다. 이 전구체를 microwave 합성법을 이용해서 sub phthalocyanine 유도체를 합성하였다.

4-2. 시약

본 실험에서 출발물질 전구체인 4-nitrophthalonitrile, 3-nitrophthalonitrile, 4-octylthiophthalonitrile, 3-octylthiophthalonitrile 등을 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 정제 없이 사용하였다. 반응 용매로서 1,2-dichlorobenzene (Junsei Chemical Co.)을 K_2CO_3 (Duksan Chemical Co., 순도: 99.5 %), DMSO (Junsei Chemical Co., 순도: 99.0 %)를 사용하였고 3-nitrophthalic acid, acetic anhydride (Aldrich Chemical Co., 순도: 98.0 %), ammonium hydroxide (Duksan Chemical Co., 농도: 28.0 %)를 정제 없이 사용하였고 Boron trichloride (Aldrich Chemical Co., in heptane 1M)를 정제 없이 사용하였다.

4-3 실험방법

4-3-1. 전구체 합성

4-3-1-1. 4-nitrophthalonitrile 합성

Sub phthalocyanine 유도체를 합성하기 위하여 우선 출발물질인 4-nitro phthalonitrile을 합성하였다. 4-nitrophthalonitrile은 phthalimide를 이용하여 다음과 같은 반응을 거친 뒤 합성 하였다. 이들의 합성과정을 Fig. 26에 나타내었다[38].

(a) 4-nitrophthalimide의 합성

황산 200 ml 와 40.0 g (0.027mol)의 phthalimide를 500 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 넣은 뒤 phthalimide를 완전히 녹인 후 온도를 5℃까 내린다. 반응물의 온도를 5℃로 유지하면서 발열질산 50ml를 천천히 투입한다. 발열질산을 완전히 투입 후 30분간 교반 후 상온에서 4시간 반응한다. 반응이 진행됨에 따라 용액은 노란색을 띄며 반응이 끝난 후 용액을 0℃까지 냉각시킨 뒤 1 kg의 얼음물에 천천히 투입 하였다. 감압여과를 하면서 반응물이 중성이 될 때까지 증류수로 반복 세척한 뒤 50℃에서 12시간 동안 건조하였다. 수율이 약 73%의 4-nitrophthalimide를 수득하였다.

(b) 4-nitrophthalamide의 합성

500 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 용매 THF 250 ml와 4-nitro-phthalimide 25 g (0.13 mol)을 차례로 투입한 다음 항온조를 이용하여 교반을 하면서 40℃까지 승온 하였다. 40℃를 유지하면서 180 ml의 암

모니아수를 용액에 투입한 뒤 2시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후 용액을 0 °C까지 냉각시킨 뒤 감압필터를 하였다. 50 °C에서 12시간 동안 건조한 뒤 수율이 약 71 %의 4-nitrophthalamide를 수득하였다.

(c) 4-nitrophthalonitrile의 합성

0 °C를 유지하면서 500 ml 삼구 둥근 바닥 플라스크에 용매 DMF 140 ml를 투입한 뒤 thionyl chloride 14.6 ml를 천천히 적가 하였다. 10분 동안 지속적인 교반을 한 뒤 10 g (0.048mol)의 4-nitrophthalamide를 투입하였다. 5°C이하를 유지하면서 45분 동안 교반을 한 뒤 실온에서 2시간 동안 추가적인 교반을 하였다. 반응이 끝난 후 용액을 200 ml의 얼음물에 천천히 투입하였다. 결정이 석출이 끝나면 감압여과를 하면서 증류수로 반복 세척한 뒤 50 °C에서 12시간동안 건조하였다. 수율이 약 82 %의 4-nitro-phthalonitrile을 수득하였다.

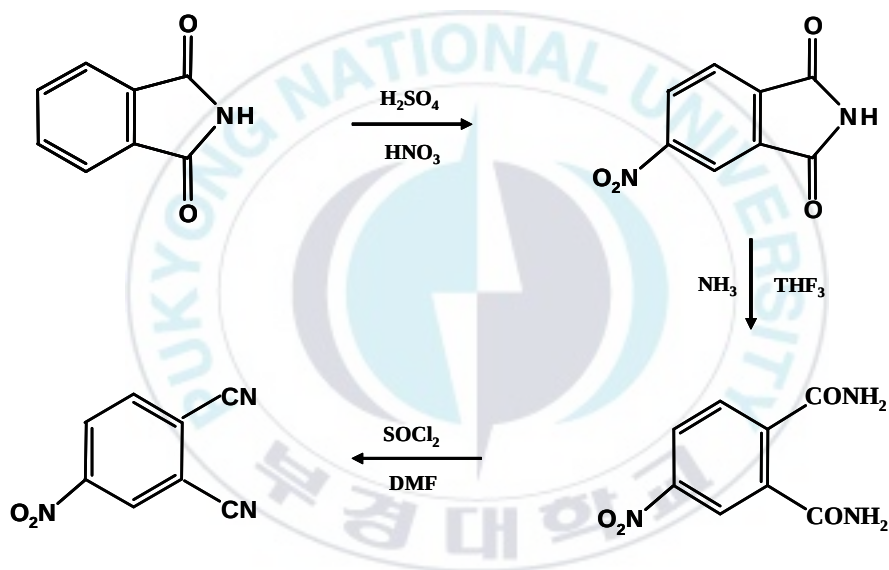


Figure. 26. The synthetic scheme of 4-nitrophthalonitrile.

4-3-1-2. 4-octylthiolphthalonitrile 합성

전구체인 4-octylthiolphthalonitrile을 합성하기 위해 octhanethiol (3.5 g, 0.037 mol), 4-nitrophthalonitrile (4.5 g, 0.026 mol)을 DMSO 39 ml에 투입한 후, 5 °C에서 30min 유지한 후 K_2CO_3 (7.52 g, 0.053 mol)을 2hr에 걸쳐서 천천히 투입한다. K_2CO_3 투입 후 5 °C에서 5시간 유지한 뒤 상온에서 24시간 마그네틱바를 이용해서 교반 하였다. 반응이 끝난 후 클로로포름 50 ml와 water 50 ml를 넣고 교반 후 물을 제거 한 후 다시 water 50 ml를 첨가 하여 교반 후 물을 제거한다. 남은 클로로 포름 층은 감압으로 클로로 포름을 제거하고 컬럼으로 정제를 하였다. 수율 85%의 옅은 갈색의 결정을 수득하였다[39]. 이들의 합성과정을 Fig. 27에 나타내었다.

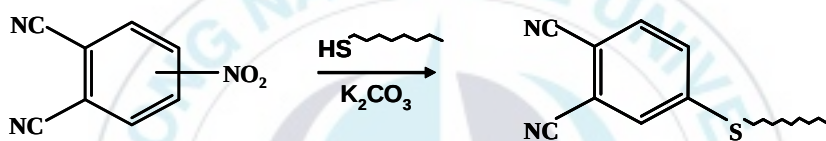


Figure 27. The synthetic scheme of 4-octylthiophthalonitrile.

4-3-1-3. 3-nitrophthalonitrile

(a) 3-nitrophthalic anhydride의 합성

250 ml 둥근 바닥 플라스크에 3-nitrophthalic acid (42g, 0.2 mol)과 acetic anhydride (50ml)을 투입하고 10분간 상온에서 교반 한다. PID controller를 이용해서 138℃까지 30분간 승온 시킨다. 이 상태로 5시간 동안 환류시킨다. 상온에서 천천히 냉각시킨 후 감압필터로 결과물을 필터하고 증류수를 이용해서 세척한다. 75℃에서 12시간 건조하였다. 수율이 78% (32.7 g)인 3-nitrophthalic anhydride를 얻었다. 합성과정을 Fig. 28에 나타내었다.

(b) 3-nitrophthalimide의 합성

3-nitrophthalimide를 합성하기 위해서 플라스크에 formide 35 ml를 첨가하고, 3-nitrophthalic anhydride (25 g, 0.13 mol)을 투입한 후, 상온에서 반응 10분간 교반 시킨 후 130 ℃에서 3시간 환류 반응시킨다. 반응이 완료된후 상온으로 천천히 냉각시키고 필터 후 건조한다. 수율이 80% (20 g)인 고체상태의 생성물을 얻었다.

(c) 3-nitrophthalamide의 합성

29% ammonium hydroxide 60 ml가 담긴 둥근 바닥 삼구 플라스크에 3-nitrophthalimide (23.7 g, 0.123 mol)을 투입하고 상온으로 24시간 교반 한다. 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 ml를 투입하고, 온도를 5℃~7℃로 유지시키면서 thionyl chloride 25 ml를 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 결정화 시킨 후 얼음이 완전히 녹았을 때 cold water로 세척하면서 감압여과하고 50℃에서 12시간동안 건조하였다. 수율이 86% (5.3 g)인 3-nitrophthalonitrile를 얻었다[40].



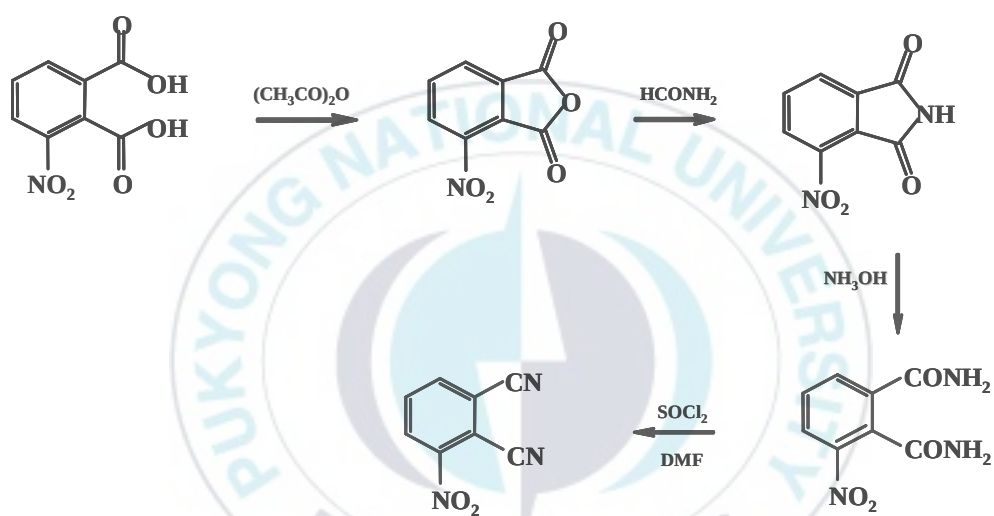


Figure 28. The synthetic scheme of 3-nitrophthalonitrile.

4-3-1-4. 3-octylthiolphthalonitrile 전구체 합성

3-octylthiolphthalonitrile을 합성하기 위해 상기의 과정을 통해 합성된 3-nitrophthalonitrile을 이용하여 4-octanthiolphthalonitrile을 합성한 과정과 동일하게 실험을 수행하였다. 수율 77% 황갈색 결정을 수득하였다. 이들의 합성과정을 Fig. 29에 나타내었다.



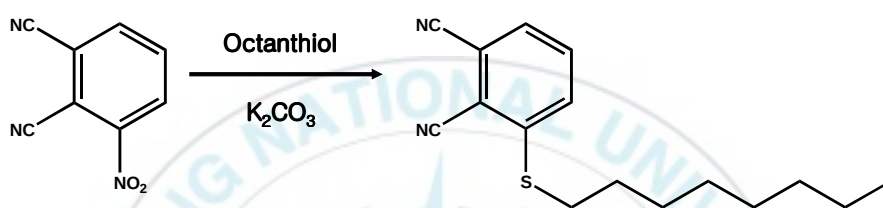


Figure 29. The synthetic scheme of 3-octylthiophthalonitrile.

4-3-2. *Sub Phthalocyanine Derivatives*의 마이크로파 합성

4-3-2-1. *2,9,16-trinitro SubPc* 합성

2장에 언급한 microwave 합성장치를 이용하여 Fig. 30에 나타난 합성 순서대로 실험을 실시하였다. 4-nitro phthalonitrile (1.73 g: 0.001 mol)과 1,2-dichlorobenzene(10 ml)이 담겨있는 3구 둥근 플라스크에 5분간 교반 봉을 이용해서 교반을 한다. 금속염인 boron trichloride in heptane 3.5 ml(0.0035 mol)를 주사기를 이용해서 3분간에 걸쳐 천천히 주입한다. 다시 10분간 교반을 한 후 microwave 합성장치를 이용해서 400 W의 출력으로 30분간 조사를 한 후 hexane 50 ml를 넣고 30분간 교반을 한다. 반응물을 감압필터를 이용해서 필터 후 메탄올 아세톤으로 미 반응물을 제거하고 70 °C건조기에서 12시간 건조한다. 이들의 합성과정을 Fig. 30에 나타내었다[41].

4-3-2-2. *1,8,15-trinitro sub phthalocyanine* 합성

앞서 합성된 4-nitro Sub phthalocyanine 과 합성법과 동일한 방법으로 3-nitrophthalonitrile을 이용하여 sub phthalocyanine derivative를 합성하였다. 이들의 합성과정을 Fig. 31에 나타내었다.

4-3-2-3. *2,9,16-trioctylthio sub phthalocyanine* 합성

앞서 합성된 Sub phthalocyanine 과 합성법과 동일한 방법으로 4-octh-anthiolphthalonitrile을 이용하여 Sub phthalocyanine derivative를 합성

하였다. 합성과정을 Fig 31. 에 나타내었다.

4-3-2-4. 1,8,15-octylthio sub phthalocyanine 합성

앞서 합성된 sub phthalocyanine 과 합성법과 동일한 방법으로 3-octyl-thiophthalonitrile을 이용하여 sub phthalocyanine derivative를 합성하였다. 합성과정을 Fig. 31 에 나타내었다.



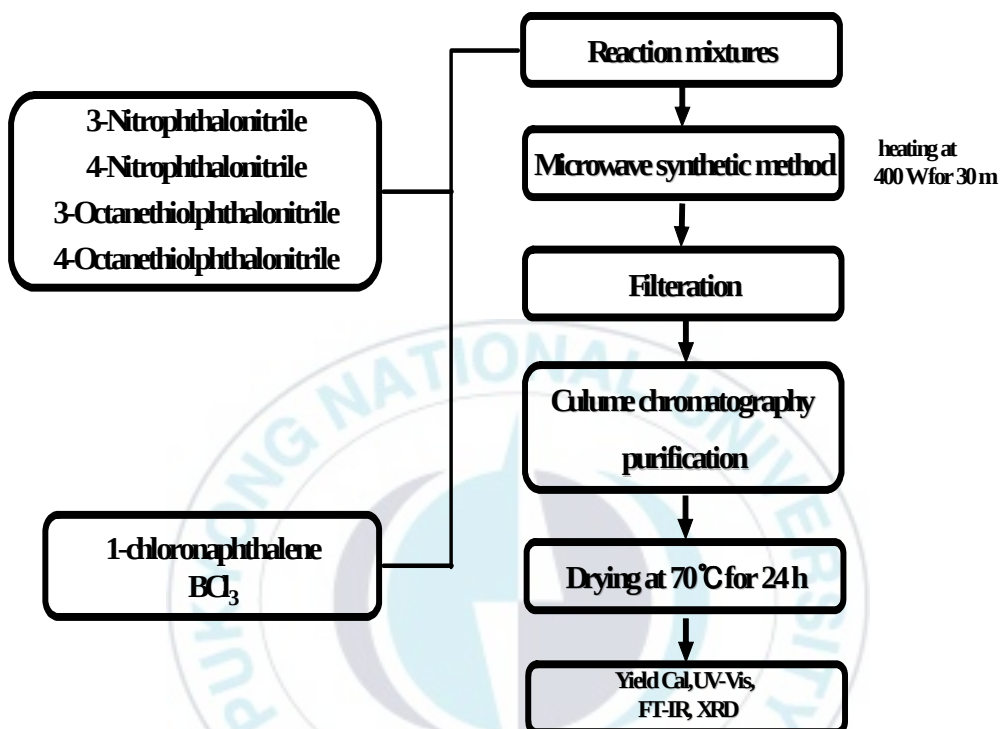


Figure 30. The flow chart for synthetic scheme of SubPc derivatives.

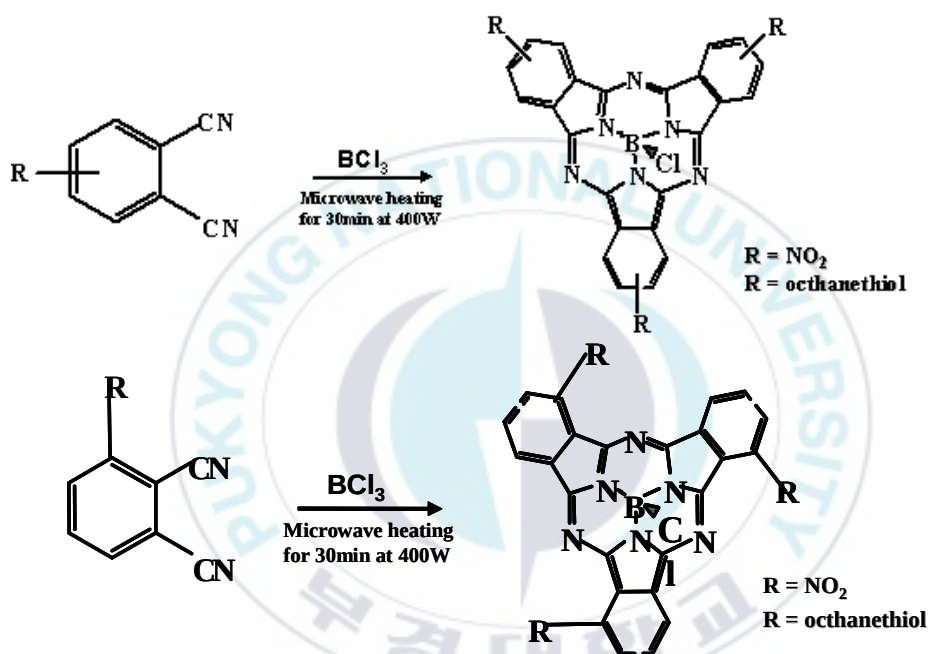


Figure 31. The procedure for the synthesis of SubPc derivatives.

4-4. 특성분석

합성된 전구체 및 sub phthalocyanine derivatives는 ^1H -NMR(JEOL, JNM ECP-400), FT-IR(Bruker, IFS88) 및 MALDI-TOF 질량 분석(PERKIN-ELMER, Voyager-DE PRO)을 통해 구조분석 및 분자량 확인을 하였다. DSC(PERKIN-ELMER, Pyris1)를 사용하여 열분석 및 XRD를 이용하여 결정특성을 확인 하였으며 UV-VIS-IR 분광기(SHIMADZU, UV-3150)를 사용하여 분광학적 특성을 측정하였다.



4-5. 결과 및 고찰

4-5-1. 합성 수율

Sub phthalocyanine derivative의 마이크로파 합성수율 결과를 Table 7에 나타내었다. 재래식과의 합성수율의 비교는 기존의 논문에서의 합성된 합성수율을 비교했다. 2,9,16-trinitro SubPc의 경우 재래식의 경우가 마이크로파에 비해 10 %정도의 수율이 높은 반면 1,8,15-trinitro SubPc의 경우 재래식에 비해 마이크로파가 52% 정도로 높은 수율을 보였으며, 2,9,16-trioctylthio SubPc의 경우에도 18%정도의 차이를 보였다. 1,8,15-trioctylthio SubPc은 마이크로 조사로 36%의 수율을 얻었다. 치환기의 위치에 따라 수율의 차이가 발생하였으며 3번보다는 4번 위치의 치환기가 있을 때 보다 나은 수율을 얻을 수 있었다[42~44].

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

sample	Reaction condition		Yield(%)	
	Time (min)	출력 W	microwave	conventional
2,9,16-trinitro SubPc	30	400	70	80
1,8,15-trinitro SubPc			62	10
2,9,16-trioctylthio Subpc			45	27
1,8,15-trioctylthio Subpc			36	

4-5-2. 구조분석

4-3절에서 합성된 전구체 및 sub phthalocyanine derivatives의 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR 스펙트럼을 Table 8~11에 나타내었다. Phthalonitrile의 유도체의 경우 $^1\text{H-NMR}$ 에서 치환기가 있는 벤젠고리에 수소 피크가 3개로 확인하였고, FT-IR 스펙트럼에서 $2230\text{ cm}^{-1}(\text{C}\equiv\text{N})$ 를 확인 하였다. 4-nitrophthalonitrile과 3-nitrophthalonitrile의 경우 FT-IR 스펙트럼에서 $\text{N}=\text{O}$ 신축인 1350cm^{-1} 에서 나타나는 대칭 신축과 약 1550cm^{-1} 에서 나타나는 비대칭 신축을 확인할 수 있음에 따라 니트로기가 성공적으로 도입되었음을 알 수 있다. 3-octylthiophthalonitrile과 4-octylthio phthalonitrile은 $^1\text{H-NMR}$ 을 통해서 치환된 octylthio의 octane 수소를 확인함으로써 성공적으로 합성된 것을 확인하였다.

합성된 sub phthalocyanine derivatives에서도 FT-IR 스펙트럼에서 프탈로시아닌의 finger printer지역에서의 피크를 확인하였고, $^1\text{H-NMR}$ 에서 벤젠고리의 수소 및 치환된 octylthio기를 확인함으로써 성공적으로 합성되었음을 알 수 있었다[43].

Table 8. ^1H -NMR (CDCl_3 , ppm) of 4-nitrophthalonitrile, 3-nitro phthalonitrile, 4-octylthiophthalonitrile, 3-octylthiophthalonitrile

Sample	δ (ppm)
4-nitro phthalonitrile	8.43(d, 1H, Ar), 8.67(d, 1H, Ar), 9.03(s, 1H, Ar)
3-nitro phthalonitrile	8.02(t, 1H, Ar), 8.15(d, 1H, Ar), 8.57(d, 1H, Ar)
4-octylthio phthalonitrile	0.88(t, 3H), 1.2–1.7(m, 12H), 3(t, 2H), 7.47(dd, 1H, Ar), 7.55(d, 1H, Ar), 7.64(d, 1H, Ar)
3-octylthio phthalonitrile	0.88(t, 3H), 1.2–1.7(m, 12H), 3(t, 2H), 7.53(d, 1H, Ar), 7.55(d, 1H, Ar), 7.63(m, 1H, Ar)

Table 9. ^1H -NMR (CDCl_3 , ppm) of 2,9,16-trinitro SubPc, 1,8,15-trinitro SubPc, 2,9,16-trioctylthio SubPc and 1,8,15-trioctylthio SubPc

Sample	δ (ppm)
2,9,16-trinitro SubPc	8.43(d, 1H, Ar), 8.67(d, 1H, Ar), 9.03(s, 1H, Ar)
1,8,15-trinitro SubPc	8.0(t, 1H, Ar), 8.16(dd, 1H, Ar), 8.58(dd, 1H, Ar)
2,9,16-trioctylthio SubPc	0.88(t, 3H), 1.2–1.7(m, 12H), 3(t, 2H), 7.47(dd, 1H, Ar), 7.55(d, 1H, Ar), 7.64(d, 1H, Ar)
1,8,15-trioctylthio SubPc	0.88(t, 3H), 1.2–1.7(m, 12H), 3(t, 2H), 7.53(d, 1H, Ar), 7.55(d, 1H, Ar), 7.63(m, 1H, Ar)

Table 10. FT-IR of 4-nitrophthalonitrile, 3-nitrophthalonitrile, 4-octylthiophthalonitrile and 3-octylthiophthalonitrile

Sample	<i>Wavenumber (cm⁻¹)</i>
4-nitro phthalonitrile	3087(C-H stretching), 2240(C-N), 1607(C=C Ar), 1540/1354(N=O)
3-nitro phthalonitrile	3087(C-H stretching), 2240(C-N), 1607(C=C Ar), 1540/1354(N=O)
4-octylthio phthalonitrile	3100(C-H stretching), 2231(C-N), 1583(C=C Ar)
3-octylthio phthalonitrile	3082(C-H stretching), 2232(C-N), 1568(C=C Ar)

Table 11. FT-IR of 2,9,16-trinitro SubPc, 1,8,15-trinitro SubPc, 2,9,16-trioctylthio SubPc and 1,8,15-trioctylthio SubPc

Sample	Wavenumber (cm^{-1})
2,9,16-trinitro SubPc	1645(Ar) 1540-1327(NO ₂) 860-732(Pc skeletal vibrations)
1,8,15-trinitro SubPc	1613(Ar) 1541-1358(NO ₂) 816-744(Pc skeletal vibrations)
2,9,16-trioctylthio SubPc	1611(Ar) 1475(CH ₂ bend), 1359(CH ₃ bend), 1046-858-753(Pc skeletal vibrations)
1,8,15-trioctylthio SubPc	1600(Ar) 1463(CH ₂ bend), 1379(CH ₃ bend), 1063-863-748(Pc skeletal vibrations)

4-5-3. 결정성

마이크로파 합성법으로 합성된 SubPc derivatives의 X선 회절패턴들을 Fig. 32에 나타내었다. 1,8,15-trinitro 및 2,9,16-trinitro Subpc의 경우 무정형의 결정상을 보여주고 있다. 한편, 1,8,15-trioctylthio와 2,9,16-trioctylthio SubPc는 26도에서 단일 피크를 나타냄으로써 치환기가 nitro에 비해서는 결정상으로 합성이 되었음을 알 수 있다.



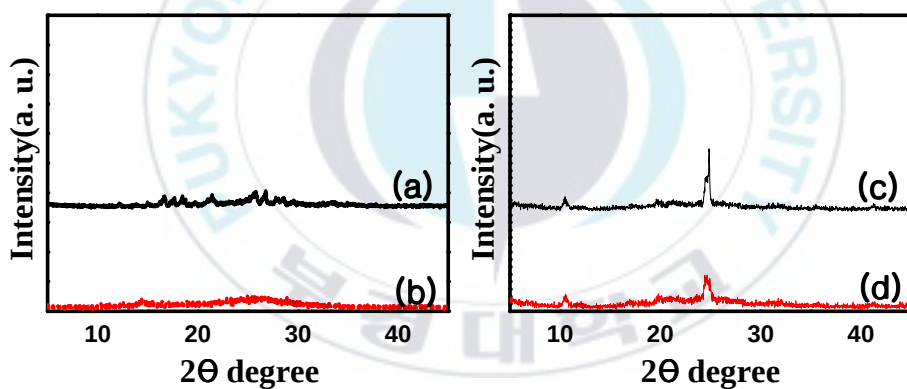


Figure 32. XRD Pattern of (a) 2,9,16-trinitro SubPc, (b)1,8,15-trinitro SubPc, (c) 2,9,16-trioctylthio SubPc and (d) 1,8,15-trioctylthio SubPc synthesized by microwave heating method.

4-5-4 광학적 특성

합성된 서브 프탈로시아닌 유도체의 측정된 UV 흡수 스펙트럼과 Fig. 31과 32에 나타내었다. 측정은 10^{-4} mol의 농도로 클로로포름에 녹여서 특징을 하였다. 친환기가 니트로의 경우, 3번의 자리에 치환된 SubPc는 $\lambda_{\max}$ 값이 556 nm로 나타났으며 4번 자리의 경우는 $\lambda_{\max}$ 값이 586 nm로 장파장으로 많이 이동하였다. 그에 비해서 치환기가 octylthio의 경우 3번 자리 치환된 SubPc는 $\lambda_{\max}$ 값이 594 nm로 나타났고 4번 자리에 치환된 경우에는 $\lambda_{\max}$ 값이 578 nm로 3번 자리에 치환기가 있는 SubPc의 $\lambda_{\max}$ 값이 장파장으로 나타났다. 서브 프탈로시아닌의 구조적인 특징에 따라 치환기의 종류에 상관없이 red shift 하는 것을 알 수 있다[45~46]. 또한 치환기의 위치에 따라서는 다른 경향을 나타내는데 1,8,15-trioctylthio SubPc와 같은 electro donor의 경우에는 중심금속과 가까운 곳에 치환되면 π 전자의 밀도가 높아져서 red shift하는 것이라 사료된다. 이와는 반대로 1,8,15-trinitro SubPc의 경우에는 electro accept의 치환기가 중심금속과 가까이 존재함으로서 π 전자의 밀도가 낮아져서 blue shift하는 것이라 사료된다.

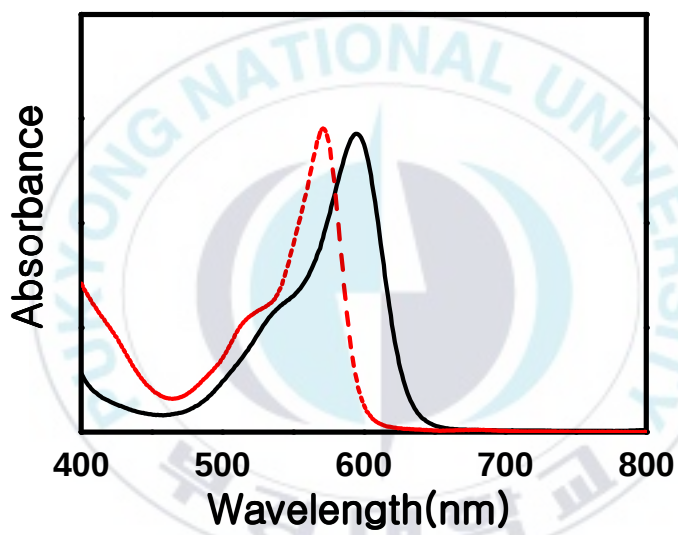


Figure 33. UV-Visible absorption spectra of 1,8,15-trioctylthioSubPc(—) and 2,9,16-trioctylthioSubPc(--).

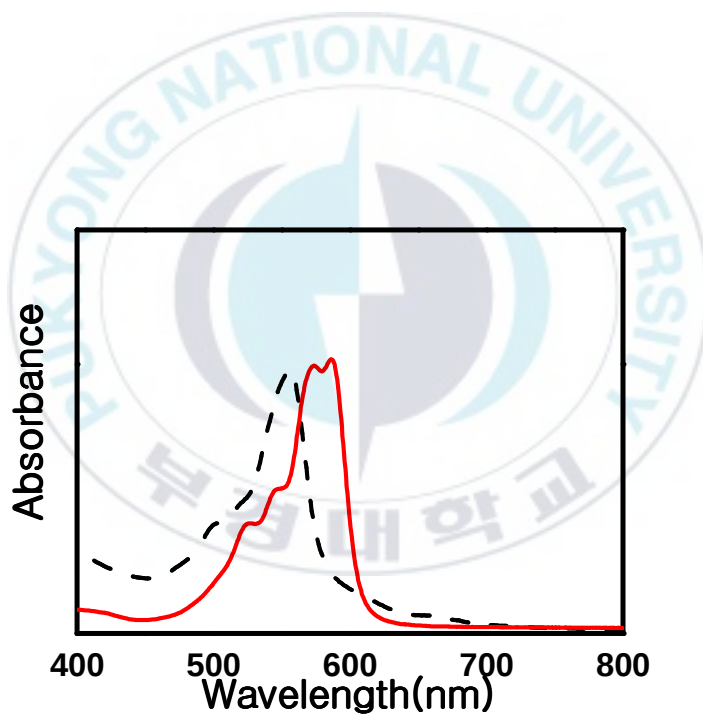


Figure 34. UV-Visible absorption spectra of 1,8,15-trinitro SubPc(--) and 2,9,16-trinitro SubPc(—).

제 5 장. 종합 및 결론

본 연구에서는 디스플레이용 광기능성 물질로 사용되는 프탈로시아닌 및 서브 프탈로시아닌의 합성에 재래식 및 마이크로파 합성법을 도입하여 실험을 행한 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 마이크로웨이브 합성법을 이용하여 ϵ 타입의 CuPc 및 SubPc derivatives를 합성하였고 구조분석을 통해서 성공적으로 합성되었을 확인하였다.

2) ϵ 타입의 copper phthalocyanine 합성의 경우 microwave 합성방식의 수율이 재래식에 비해서 다소 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 합성할 때 사용되는 용매의 극성이 매우 높은 것에 기인한다. 재래식의 경우 용매의 극성과는 상관없이 에너지를 전달할 수 있지만 microwave의 경우 극성 용매인 경우 microwave가 먼저 용매에 흡수되어 합성물에는 에너지 전달이 많이 일어나지 않은 것으로 보인다.

또한, microwave 합성 시 용매의 양을 줄여서 실험을 한 결과 용매의 양이 적어짐에 따라 수율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 마이크로파로 이용한 유기합성 시 얻을 수 있는 장점중의 하나의 무용매 또는 소량의 용매만으로도 합성이 가능하다는 결론을 확인 할 수가 있었다.

3) Sub phthalocyanine 유도체의 경우 microwave 합성법이 재래식 합성법의 수율에 비해서 모두 짧은 시간에 높은 수율을 나타내고 있다. 4-nitro phthalonitrile을 전구체로 하여 SubPc의 유도체를 합성하였을 경우에는 재래식과 비슷한 수율을 보였다. 3-nitro phthalonitrile, 3-octyl thio

phthalonitrile, 4-cothylthio phthalonitrile 합성 하였을 경우 재래식에 비해서 매우 높은 수율을 나타냄을 알 수 있었다.

유도체의 종류 및 위치에 따라 UV-VIS 흡수파장의 변화를 확인할 수 있었다. 치환기가 없는 SubPc의 비해서 치환기의 종류에 상관없이 모두 blue shift하는 것을 알 수 있었다. 그러나 치환기의 위치에 따라 파장대가 장파장 또는 단파장으로 이동하는 것을 확인하였다. 이러한 현상을 이용하여 원하는 파장대를 선택할 수 있으며 또한 PDP용 neon cutting용 소재로써 사용 가능하리라 생각된다.



참고 문헌

- 1) G. P. Crawford, "Flexible flat panel displays", John Wiley & Sons, England (2005).
- 2) S. E. Tannas, "Flat-panel display technologies", Noyes Pub., New Jersey (1995).
- 3) C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, editors. Phthalocyanine, properties and applications, Vols. 1-4. New York, Weinheim, Cambridge: VCH Publisher, (1996).
- 4) M. Hanack and M. Lang, *Adv. Mater.*, **6**, 819 (1994).
- 5) J. P. Ko, J. S. Shin, S. W. Song, H. S. Jung, K. S. Jung, J. H. Kwon, and S. S. Park, *J. Korea Ind, Eng, Chem.*, **14**, 500 (2003).
- 6) A. Braun and J. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709 (1907).
- 7) R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1016** (1934).
- 8) R. P. Linstead and A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.*, **1031** (1934).
- 9) R. P. Linstead and F. T. Weiss, *J. Chem. Soc.*, **2981** (1950).
- 10) P. A. Barret, D. A. Frye, and R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1157** (1938).
- 11) J. Simon and J. J. Andre, "Molecular semiconductors" (1985).
- 12) J. M. Pobertson, *J. Chem. Soc.*, **615** (1935).
- 13) J. M. Pobertson and I. Woodward, *J. Chem. Soc.*, **219** (1937).
- 14) F. H. Moser and A. L. Thomas, "The Phthalocyanines" (CRC Press, Florida, 1983).
- 15) C. J. Brown. *J. Chem. Soc.*, **2488** (1968).

- 16) M. Ashida, N. Uyeda, and E. Suito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 2616 (1996).
- 17) A. Meller and A. Ossko, *Monatsh. Chem.*, **103**, 150 (1972).
- 18) M. Hanack and J. Rauschnab. *Tetrahedron Lett*, **36**, 1629 (1995).
- 19) S. V. Kudrevich, S. Gilbert and V. Lier, *J. Org. Chem.*, **61**, 4706 (1996).
- 20) K. Sumiko, S. Mashiro and Y. Emiko., *Jpn Kokai Tokkyo Hoho Jp* **09 1319681**.
- 21) E. Toshio and S. Yasumasa, *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP* **07 102251**.
- 22) C. C. Lezoff, A. B. P. Lever and K. B. Tomer, *Can. J. Chem.*, **63**, 623(1985).
- 23) T. P. Forsyth and D. G. Williams, *J. Org. Chem.*, **63**, 623 (1998).
- 24) C. Okazaki, M. Shiiki, T. Suzuki and K. Suzuki, *Journal of Luminescence*, **1280**, 87 (2000).
- 25) J. Deschamps, J-C Berthe, B. Rimaud, M. Specty and F Vialetters, *Dispalys*, **9**, 141 (1988).
- 26) I. Kenyon Gjerpe, *Computer Physics Communications*, **22**, 239 (1981).
- 27) R. E. Collin, *Foundations for Microwave Engineering*, McGraw Hill, New York (1985).
- 28) K. D. Raner, C. R. Strauss, and R. W. Trainor, *J. Org. Chem.*, **60**, 2456 (1995)
- 29) C. R. Strauss and R. W. Trainor, *Aust. J. Chem.*, **48**, 1665 (1995).
- 30) S. Caddick, *Tetrahedron*, **51**, 10403 (1995).

- 31) L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhou, and K. Wan, *J. Polymer Sci*, **40A**, 1749 (2002).
- 32) B. L. Newalker, J. Olanrewaju and S. Komarneni, *Chem, Mater*, **13**, 552 (2001).
- 33) Y. Ding, N. Masuda and Y. Miura, *J. Non-Crystalline Solids*, **203**, 88 (1996).
- 34) G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1955).
- 35) J. R. Carrillo-Munoz, D. Bouvet, E. Guibe-Jampel, A. Loupy and A. Petit, *J. Org. Chem.*, **61**, 7746 (1996).
- 36) B. I. Kundsén and H. S. Rolskov, *US Patent* **3,160,635** (1964).
- 37) B. N. Achar and K. S. Lokesh, *Journal of Solid State Chemistry*, **177**, 1987 (2004).
- 38) J. G. Young and W. Wnyebuagu, *J. Org. Chem.* **55**, 2155 (1990).
- 39) S. Okada, A. Masaki, H. Nakanishi, Y. Suda, K. Shigehara and A. Yamada, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1337**, 105 (1990).
- 40) D. Robert. George and W. Arthur. Snow, *J. Heterocycl. Chem.* **32**, 495 (1995).
- 41) M. O. Liu, C. H. Tai, W. Y. Wang, J. R. Chen, T. H. Andrew, T. H. Wei, *J. Organomet. Chem.*, **689**, 1078 (2004).
- 42) M. Geyer, F. Plenzig, J. Rauschnabel, M. Hanack, B. del Rey, A. Sastre and T. Torres, *Synthesis* **1139** (1996).
- 43) B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agullo-lopez, S. Nonell, C. Matti, S. Brasselet, I. Ledoux and J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12808 (1998).
- 44) C. G. Claessens and T. Torres, *J. Org. Chem.* **1603** (2000).

- 45) L. D. Sparks, C. J. Modforth, M. S. Park, J. R. Chamerlain,
M. R. Ondrias, K. M. Smith, J. A. Shelntt, *J. Am. Chem. Soc.*,
115, 581 (1993).
- 46) C. M. Drain, C. Kirmaier, C. J. Medforth, D. J. Nurco, K. M.
Smith, and D. Holten, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11984 (1996).

