



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](#)

공학석사 학위논문

LCD 칼라필터용 안료의 분산 및
나노화 공정에 관한 연구



2012 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

공업 화학과

김 송 혁

공학석사 학위논문

LCD 칼라필터용 안료의 분산 및
나노화 공정에 관한 연구

지도교수 박 성 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2012 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

공업 화학과

김 송 혁

김송혁의 공학석사 학위논문을 인준함.

2012년 2월



주 심 이학박사 진 영 읍 (인)

위 원 공학박사 이 근 대 (인)

위 원 공학박사 박 성 수 (인)

Contents

Contents.....	i
List of scheme.....	v
List of Tables.....	vi
List of Figures.....	vii
Abstract.....	xii

Chapter I. ϵ 상 CuPc의 합성 및 불밀 공정을 통한 나노 최적화에 관한 연구

1. 서론.....	1
2. 이론적 배경.....	3
2.1 안료.....	3
2.1.1 안료의 정의.....	3
2.1.2 무기안료.....	3
2.1.3 유기안료.....	4
2.2 프탈로시아닌.....	6
2.2.1 동프탈로시아닌.....	8
2.2.2 동프탈로시아닌의 결정상.....	9
2.2.3 ϵ 상 동프탈로시아닌.....	9
2.3 안료의 분산.....	12
2.3.1 입체장애 효과.....	14
2.3.1.1 분산제.....	17
2.3.1.2 분산 유도제.....	19
2.3.2 표면처리.....	21
2.3.2.1 계면 활성제.....	24

2.4 나노 기술.....	27
2.5 안료의 나노화.....	28
2.5.1 합성 공정에서의 나노화.....	28
2.5.2 황산법.....	29
2.5.3 볼밀.....	30
2.5.4 비드밀.....	33
2.5.5 솔트밀.....	35
3. 실험.....	36
3.1 시약.....	36
3.2 ϵ 결정상 동프탈로시아닌 crude의 합성.....	37
3.3 분산제 합성.....	39
3.3.1 SubPc의 합성.....	39
3.3.2 NP-S의 합성.....	39
3.3.3 16ClCuPc의 합성.....	40
3.3.4 PC-OC의 합성.....	40
3.3.5 PC-SO ₄ 의 합성.....	41
3.3.6 PC-IMID의 합성.....	42
3.3.7 PC-COOH의 합성.....	43
3.4 나노화 분산 공정.....	44
3.4.1 볼밀 공정.....	44
3.4.2 비드밀 공정.....	45
3.4.3 하이브리드 공정.....	46
3.5 측정 및 분석.....	47
3.5.1 FT-IR spectrometer.....	47
3.5.2 X-ray diffraction.....	47
3.5.3 결정 크기.....	47
3.5.4 결정장 순도.....	48
3.5.5 Transmission Electron Microscope.....	48

3.5.6 색상 Test.....	49
3.5.6.1 전색 Test.....	49
3.5.6.2 분광학적 측정 및 색차 측정.....	49
3.5.7 열분석	49
4. 결과 및 고찰.....	50
4.1 구조분석	50
4.2 용매별 특성	52
4.3 분산제별 특성.....	56
4.4 공정별 특성.....	60
4.4.1 불밀 공정.....	60
4.4.2 비드밀 공정.....	63
4.4.3 하이브리드 공정.....	65
4.5 색상 Test.....	67
4.5.1 전색 측정.....	67
4.5.2 색도도 및 색조도 측정.....	70
4.5.2.1 용매별 특성.....	70
4.5.2.2 분산제별 특성.....	74
4.6 분광학적 특성.....	78
4.6.1 결정상별 특성.....	79
4.6.2 용매별 특성.....	81
4.6.3 분산제별 특성.....	84
4.7 열적 특성.....	89
4.7.1 결정상별 특성.....	89
5. 결론.....	91
참고문헌.....	92

Chapter II. Benzimidazolone계 Pigment Yellow 154의 합성 및 Autoclave공정에 따른 결정성의 변화

1. 서론.....	95
2. 이론적 배경.....	95
2.1 Azo계 유기안료.....	95
2.2 Pigment Yellow 154.....	96
2.3 디아조화(diazotization).....	98
2.4 커플링 반응(Coupling reaction).....	100
3. 실험.....	101
3.1 시약.....	101
3.2 Pigment Yellow 154의 합성.....	101
3.2.1 2-(trifluoromethyl)aniline 디아조 수용액의 제조.....	101
3.2.2 5-aminobenzoimidazolone 커플러 수용액의 제조.....	103
3.2.3 커플링 합성.....	104
4. 측정 및 분석.....	105
4.1 Yellow154의 조건별 실험.....	110
4.1.1 디아조 첨가량의 영향.....	110
4.1.2 pH의 영향.....	114
4.1.3 Autoclave공정시 용매의 영향.....	117
5. 결론.....	127
참고문헌.....	128
 Chapter III. 총괄 결론.....	 129

List of Scheme

Scheme 1-1. Mechanism of phtlocyanine prepared from various precursor..	7
Scheme 1-2. Synthesis mechanism of Copper phthalocyanine.....	38
Scheme 2-1. Mechanism reaction of diazo coupling.....	100
Scheme 2-2. Preparation of 2-(trifluoromethyl)aniline solution.....	102
Scheme 2-3. Preparation of 5-aminobenzoimidazolone solution.....	103
Scheme 2-4. The synthetic flow chart of pigment yellow 154.....	104



List of Tables

Table 1-1. Crystal phase of samples after milling with various solvent.....	53
Table 1-2. Crystal phase of the samples after ball milling with ethanol solvent for various dispersing agent	57
Table 1-3. CIELAB L*, a*, b*, of samples prepared after milling with various solvents.....	71
Table 1-4. CIELAB L*, a*, b*, of samples prepared after milling with various dispersing agents.....	75
Table 1-5. Properties of samples prepared by ball mill and bead mill.....	79
Table 1-6. Crystal phase, particle size and $\lambda(\text{max})$, transmittance of samples prepared after ball milling with various solvents.....	83
Table 1-7. Transmittance, $\lambda(\text{max})$ of dispersing agent used during milling with ethanol.....	85
Table 2-1. The yield of sample prepared with various mole ratio of diazo/coupler.....	110
Table 2-2. Crystallinity, particle size and shape of samples by polarity of solvent during synthesis.....	118

List of Figures

Figure 1-1. The molecular arrangement of ϵ -copper phthalocyanine.....	10
Figure 1-2. The XRD patterns of ϵ -phase copper phthlaocyanine.....	11
Figure 1-3. Dispersion mechanism in the dispersion process.....	13
Figure 1-4. Anchoring mechanism; The steric hindrance stabilization by polymer chain is anchored to the particle surface.....	15
Figure 1-5. Schematic molecular structure of dispersant.....	16
Figure 1-6. Unstable state polymeric chains in the dispersion process	18
Figure 1-7. Schematic of improved dispersion of CuPc by CuPc derivative.....	20
Figure 1-8. Electrical double layer in particle.....	22
Figure 1-9. The two main forces acting on charged colloidal particles in a solution.....	23
Figure 1-10. Surfactants are classified according to their chemical structure; anionic, cationic, electroneutral and non-ionic surfactant.....	26
Figure 1-11. Inside movement during ball milling.....	32
Figure 1-12. Inside movement during bead milling.....	34
Figure 1-13. FT-IR spectra of ϵ -copper phthalocyanine.....	51
Figure 1-14. XRD patterns of samples after milling with various solvent; (A) standard sample (B) hexane, (C) toluen, (D) ethyl ether , (E) isobutyl alcohol , (F) ethyl acetate, (G) DEG , (H) methanol, (I) ethanol, (J) DMF, (K) NMP, (L) EG and (M) DMSO.....	54
Figure 1-15. TEM pictures of samples after milling with various solvent; (A) standard sample (B) hexane, (C) toluen, (D) ethyl ether , (E) isobutyl alcohol , (F) ethyl acetate, (G)	

DEG , (H) methanol, (I) ethanol, (J) DMF, (K) NMP,
 (L) EG and (M) DMSO.....55

Figure 1-16. XRD patterns of samples after milling with ethanol solvent for various dispersing agent; (A) No addition, (B) Pc-IMID, (B) Pc-SO₄, (D) Pc-OC, (E) Pc-COOH, (F) Pc-COOH+ Pc-SO₄, (G) SubPc , (H) NP-AS, (I) NP-TO, (J) NP-S, (K) NP-B, (L) Ant-BA, (M) PR177, (N) PB60, (O) BYK163, (P) BYK2000 and (Q) BYK2001.....58

Figure 1-17. TEM pictures of samples after milling with ethanol solvent for various dispersing agent; (A) No addition, (B) Pc-IMID, (B) Pc-SO₄, (D) Pc-OC, (E) Pc-COOH, (F) Pc-COOH+ Pc-SO₄, (G) SubPc , (H) NP-AS, (I) NP-TO, (J) NP-S, (K) NP-B, (L) Ant-BA, (M) PR177, (N) PB60, (O) BYK163, (P) BYK2000 and (Q) BYK2001.....59

Figure 1-18. XRD patterns of the ϵ -CuPcs after milling with ethanol solvent for various milling time; (A) crude amount: 10g; 5 day, (B) crude amount: 20g; 8 day (C) crude amount: 40g; 12 day.....61

Figure 1-19. TEM pictures of samples after milling with ethanol solvent for various crude and milling time; (A) crude 10 g for 5 day, (B) crude 20 g for 5 day, (C) crude 40 g for 5 day, (E) crude 40 g for 8 day and (F) crude 40 g for 12 day.....62

Figure 1-20. TEM picture of sample(B1) prepared after bead milling for 3 h.....64

Figure 1-21. XRD patterns of sample(B1) prepared after bead milling

for 3 h.....	64
Figure 1-22. XRD patterns of samples prepared after a (A) bead milling for 30 min, and than (B) ball mill for 3 days.....	66
Figure 1-23. TEM pictures of samples prepared after a (A) bead milling for 30 min, and than (B) ball mill for 3 days.....	66
Figure 1-24. Color test of the ϵ -CuPcs; (a) ϵ -CuPc crude, (b) ϵ -CuPc after milling.....	68
Figure 1-25. Figure 1-25. Color test of samples prepared after milling with various dispersing agents; (a) D4, (b) commercial sample, (c) D5, (d) D6, (e) D7 and (f) D8. *Symbol was in Table 1-2. described.....	69
Figure 1-26. CIELAB a^* , b^* chromaticity diagram of samples prepared after milling with various solvents.....	72
Figure 1-27. CIELAB c^* , L^* tone diagram of samples prepared after milling with various solvents.....	73
Figure 1-28. CIELAB a^* , b^* chromaticity diagram of samples prepared after milling with various dispersing agents.....	76
Figure 1-29. CIELAB c^* , L^* tone diagram of samples prepared after milling with various dispersing agents.....	77
Figure 1-30. UV-vis transmittance spectra of α^- , β^- , ϵ -phase CuPc samples prepared after milling.....	80
Figure 1-31. UV-vis transmittance spectra of samples prepared after milling with various solvents.....	82
Figure 1-32. UV-vis transmittance spectra of samples prepared after milling with various copper phthalocyanine derivatives.	86
Figure 1-33. UV-vis transmittance spectra of samples prepared after milling with various naphthalene derivatives.....	87

Figure 1-34. UV-vis transmittance spectra of samples prepared after ball milling with various dispersing agents.....	88
Figure 1-35. Thermal stability of crystal phase.....	90
Figure 2-1. Chemical structure of diazo reaction.....	99
Figure 2-2. Resonance structures of diazo compound.....	99
Figure 2-3. Chemical structure of pigment yellow 154.....	105
Figure 2-4. FT-IR spectrum of sample.....	106
Figure 2-5. XRD patterns of (A) standard and (B) sample.....	107
Figure 2-6. FE-SEM pictures of (A) standard and (B) sample.....	108
Figure 2-7. Color test of (A) standard and (B) sample.....	109
Figure 2-8. OM pictures of samples prepared with the mole ratio of diazo/couple = (A) 1:2 and (B) 1:1.....	111
Figure 2-9. XRD patterns of (A) standard sample and the samples prepared with different mole ratio of diazo/couple = (B) 1:2 and (C) 1:1.....	111
Figure 2-10. FE-SEM picture of (A) standard sample and the samples prepared with different mole ratio of diazo/couple = (B) 1:2 and (C) 1:1.....	112
Figure 2-11. Figure 2-11. Color test of (A) standard sample and the samples prepared with different mole ratio of diazo/couple = (B) 1:2 and (C) 1:1.....	113
Figure 2-12. XRD patterns of samples prepared with dispersing agent (mono1040) at (A) pH=5.5, (B) pH=7.5, and (C) pH=9.5.....	114
Figure 2-13. FE-SEM pictures of samples prepared with dispersing agent (mono1040) at (A) pH=5.5, (B) pH=7.5, and (C) pH=9.5.....	115

- Figure 2-14.** Color test of samples prepared with dispersing agent (amine D) at (A) pH=5.5, (B) pH=7.5, and (C) pH=9.5.....116
- Figure 2-15.** XRD patterns of sample; (A) standard sample, post-treatment with (B) o-dichloro benzene, (C) IPA, (D) IBA, (E) MeOH, (F) THF, (G) DMF, (H) NMP, and (I) DMSO (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).....119
- Figure 2-16.** FE-SEM pictures of sample; (A) standard sample, post-treatment with (B) o-dichloro benzene, (C) IPA, (D) IBA, (E) THF, (F) MeOH, (G) DMF, (H) NMP, and (I) DMSO (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).....120
- Figure 2-17.** TEM pictures of sample; (A) standard sample, (B) IPA (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).....121
- Figure 2-18.** Color test of sample; (A) standard sample, and (B) o-dichloro benzene. (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).....122
- Figure 2-19.** Color test of sample; (A) standard sample, (D) IBA, (E) MeOH, and (H) NMP. (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).....123
- Figure 2-20.** Color test of sample; (A) standard sample, (C) IPA, and (F) DMF. (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).....124
- Figure 2-21.** Figure 2-21. Color test of sample; (A) standard sample, (G) THF, and (I) DMSO. (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).....125

Figure 2-22. CIELAB chromaticity diagram of post-treatment with various solvents (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).....126



A study on Dispersion and Nanocrystallization Characteristics of LCD Colorfilter Pigment

Song-Hyuk Kim

Department of Industrial & Engineering Chemistry, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Phthalocyanine material has been widely used in many field of organic pigment, chemical sensor, electro-chromic display device, photovoltaic cell, xerography, optical disk, catalysis, non-linear optic, etc. Epsilon copper phthalocyanine (ϵ -CuPc) has a reddish hue, a high clearness and a high tinting strength as compared with other crystal forms of CuPc. Therefore, nano-sized ϵ -CuPc has been used as blue-component color filter in high quality liquid crystal display (LCD) panel due to its thermal stability and bright hue.

In this study, after ϵ -CuPc crude was synthesized by seed method from 1,2-dicyanonbenzene and copper chloride as starting materials, the crude was crushed and grounded by using ball-milling. To prevent the change of crystal form during the ball-milling, various phthalocyanine derivatives having different side group were added. Particle size, shape and crystalline structure were evaluated in the various milling condition such as milling speed, milling time, size and charge amount of bead, and kind of derivatives.

Finally, the possibility of its commercial use was found because ϵ -CuPc with the particle size of below 50 nm was fabricated successfully round shape in

high stability.

Chemical structure was confirmed by utilizing infrared spectroscopy. Particle size, shape and crystalline structure were compared and evaluated after particle size reductions by using transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffractometer (XRD). Also the behavior of phase transformation of nano-sized ϵ -CuPc was investigated in various conditions such as solvent and temperature. Finally, dispersion and thermal properties of samples were analyzed by particle size analyzer (PSA) and thermogravimetry analyzer (TGA), respectively.

Pigment yellow 154 (P.Y.154) is a benzimidazolone pigment which has been widely used in the fields of printing ink, plastics, color toner, and color filter, etc. It is a greenish to medium yellow shade pigment with excellent light fastness, heat resistance, solvent resistance, acid resistance and alkali resistance. In this study was synthesized by cold coupling reaction. After that, sample was grown at various solvents, dispersion derivatives and temperature to improve dispersion property by the use of autoclave. The size of particle, shape and crystalline structure were controlled at reaction factors such as time, temperature, various solvents according to the polarity of the solvent.

Chapter I. ϵ 상 CuPc의 합성 및 볼밀 공정을 통한 나노 최적화에 관한 연구

1. 서 론

산업이 발달하면서 많고 다양한 정보에 대한 전달 기술도 급속히 발달하였고 정보전달 매체중 디스플레이의 수요가 기하급수적으로 확대되고 있으며, 이로 인하여 기존의 CRT (Cathode Ray Tube) 대신에 얇고 가벼우면서도 저 소비전력 및 대면적화가 우수한 평판디스플레이인 LCD (Liquid Crystal Display), PDP (Plasma Display Panel), FED (Field Emission Display), OLED (Organic Light-Emitting Diode) 등에 대한 원가 절감 및 기능 부여에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[1]. 특히, LCD TV를 중심으로 한 견고한 수요가 지속적으로 유지되면서 LCD의 BLU (Back light Unit)이 LED (Light-Emitting Diode)로 대체 되면서 구동전력 절감, 에너지 절약, 원가 절감, 소형화, 슬림화, 대면적화에서 크게 각광받으면서 평판디스플레이 시장에서 수요가 더욱 증가 하였으며 더불어 노트북, 모바일폰, 디지털카메라, 캠코더등 많은 모니터 제품들의 수요와 성장으로 향후 지속적인 성장이 전망되는 고부가 가치 산업이다[1,2].

LCD의 핵심 부품인 칼라필터는 칼라액정디스플레이의 주요 디바이스이며, 패널 부품소재 중에 화면의 선명한 색상 및 화소 구현에 중요도가 높으며 LCD비용의 약 20% 정도로 큰 비율을 차지하고 있다. PDP (Plasma Display Panel)와 OLED (Organic Light Emission Display)등의 평면 디스플레이에서는 RGB (Red, Green, Blue) 픽셀의 자체 발광에 의해 색을 구현하는 반면, LCD (Liquid crystal Display)에서는 back light의 광원을 이용해서 color filter를 거쳐 나온 색으로 RGB의 색을 조합하여 영상을 구현하다. LCD에서 color filter는 색의 구현 시 가장 중요한 요소이고, 청색안료 15:6이라고 불리는 ϵ 결정상 CuPc는 LCD color filter 에서 청색화소를 구현하는 소재이다[3].

현재 LCD color filter 생산은 국내에서 자체생산이 하고 있지만 청색화소

원천소재인 ϵ 결정상 CuPc 대부분 수입에 의존하는 실정이다.

동프탈로시아닌 (copper phthalocyanine; CuPc)는 네 개의 diimino isoindoline이 동 주위에 질소로 결합된 형태로서 결정축에 대한 분자 배향의 차이에 따라 α , β , γ , δ , ϵ , π , σ , R, X 등의 다양한 결정형태로 존재한다. 결정형태에 따라 전기화학적 또는 분광학적 특성이 다르면 결정 및 입자크기, 상전이 거동에 따른 각기 다른 특성을 나타낸다[4].

따라서, 본 연구에서는 LCD color filter 청색화소에 사용되는 ϵ 상 동프탈로시아닌을 제조하고자 하였다. 제조된 크루더 상태의 ϵ 상 동프탈로시아닌을 비드를 이용한 볼밀법을 으로 입자크기의 나노화를 시행하였으며, 여러 분산제 및 프탈로시아닌계열의 유도체를 첨가하여 분산성 향상 및 상전이 거동에 관하여 고찰하였고, 볼밀 공정시 용매에 따른 안료의 입자크기 변화와 이에 따른 상거동 변화를 조사 하였으며 나노 분산된 최적의 상태에서 뛰어난 착색력과 선명한 색상을 가지는 LCD color filter용 ϵ 상 동프탈로시아닌을 제조하고자 하였다.

또한 LCD Colorfilter 및 인크토너로 널리사용되는 benzimidazolone계 P.Y.154 안료의 제조에 필요한 기초자료의 데이터 베이스화, 최적 쿠르드 합성법의 조건 선정, 최적의 재결정화 공정 수립, 안료 표면처리를 통한 친수성, 소수성의 조절 기법을 사용하여, 이로 인하여 benzimidazolone계 P.Y.154 안료의 기초 연구를 체계적으로 행하였다.

2. 이론적 배경

2.1 안료

2.1.1 안료의 정의

안료(Pigment)는 물체에 색을 입힐 수 있는 색소로 물에서 녹는 염료과 달리 물이나 기름, 알코올 등에 녹지 않는 성질을 가지며 화학적 물리적으로 안정한 미립자상의 고체물질로서 다른 물질의 착색을 위해 사용되는 색소 재료로써 물, 기름, 합성수지액 등의 반죽을 사용해 녹을 방지하고 광택과 도막의 강도를 증가시키는 역할을 한다.

2.1.2 무기안료

안료는 구조적으로 무기 안료, 유기 안료로 구분된다. 무기안료는 발색 성분이 무기물인 Zn, Pb, Sb, Ti, Fe, Cr, Co, Mg, Al 등의 산화물상태, 유화물 유산염의 형태로 거의 대부분을 차지한다. 무기안료의 색은 금속이온 자체의 색이기 때문에 매우 안정하다. 내광성 및 안료마다 각기 다르지만 500~1000℃ 정도의 내열성을 가지고 있어 유기안료비해 매우 안정적인 장점을 가지고 있다. 고대의 벽화 등이 변색되지도 않고 그대로 남아 있는 것도 무기안료를 사용했기 때문이다. 그 밖에 원료가 저렴하고 제법도 간단한 이점이 있다. 그러나 색의 종류나 색채의 착색력이 약하고 선명도에서는 유기안료에 미치지 못한다. 또한 Cr, Zn, Pb 등의 성분을 함유한 무기안료는 환경적, 인체적 유해 규제 대상이 되고 있다[5].

[화학구조에 의한 분류]

규산염 : 화이트 카본, 클레이, 탈크 등

산화물 : TiO_2 , ZnO, FeO, 산화크롬 등

수산화물 : 산화철황, 알루미나 화이트 등

크롬산염 : 황염, Molybdate, Zinc Chromate 등

황산염 : 침강성 황산바륨, 베어라이트粉 등

황화물 : 황화아연, 리더폰, 카드뮴엘로우, 朱(주), 카드뮴레드

탄산염 : 탄산칼슘,鉛白(연백)

기타 : 페로시안화물, 인산염, 탄소

2.1.3 유기안료

유기안료는 탄화수소 화합물로 구성된 유기화합물로서 가장 큰 특징은 선명도가 높고 착색력이 강한 특성이 있다. 유기안료는 분체 공학적으로 사용되기 때문에 화학적구조, 결정형 물리적 상태에 따라 색상, 착색, 선명도 등 많은 변화가 있어 결정상에 따라 다른 물성을 나타내는 특성을 가진다. 은폐, 내광, 내용제, 내열성은 무기안료보다 약하지만 무기안료보다 친환경적이며 인체에 덜 유해한 특성을 가진다[6].

1) Azo계 안료

분자 구조식 속에 아조기(-N=N-)가 있는 유기 안료로 방향족 아민류를 디아조화 해서 커플링 반응을 한다. 유기안료 중 가장 많은 부류에 속하는 안료로서 불용성계, 축합아조계, 나프톨 AS계등이 여기에 속한다. 나프톨계통은 유기 용제에 다소 안정하나 내약품성이 불량하고, 불용성계는 산, 알칼리성은 우수하나, 내용제성은 매우약하다. 내열성 및 기타 물성이 우수한 분야는 축합아조계가 가장 양호하다.

2) 불용성 azo계 안료

구조식 내에 가용성 기(其)가 없는 것이 큰 특징이며 내수성, 내약품성은 양호하나 내용제성이 약한 결점이 있다.

3) 용성 azo계 안료

구조식 내에 설펜기(-SO₃H),카르복실기(-COOH) 등의 산기를 가진 것으로 적색계통의 안료가 주류를 이루고 있으며 커플링 반응후의 색소는

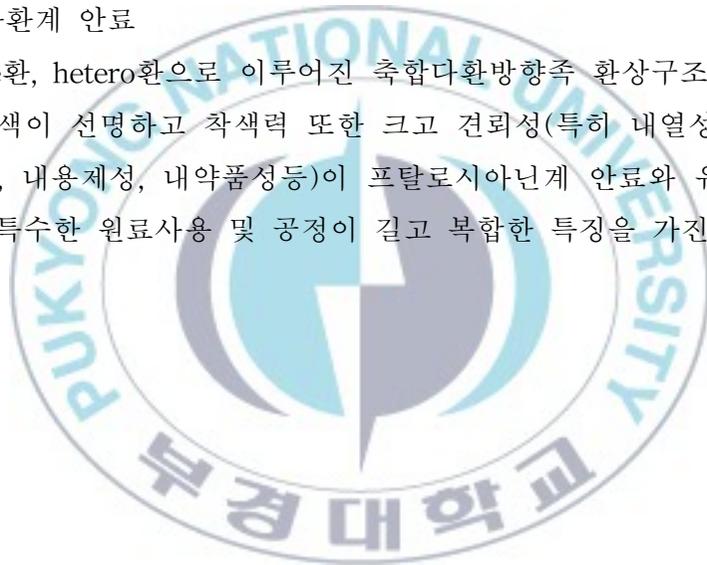
수 가용성이다.

4) 프탈로시아닌계 안료

청색 또는 녹색의 유기안료로 선명한 색상, 높은 착색력, 내열, 내광, 내약품성, 내용제성등 내구력이 우수하여 인쇄잉크는 물론 도료, 플라스틱, 고무, 피혁, 문구, 섬유 등 매우 광범위하게 사용되고 최근에는 산화촉매 반도체 전자재료 윤활제 등의 특수한 이용도 연구되고 있다. 화학적으로는 4개의 이소인돌을 가진 거대한 환(環)상의 화합물이다.

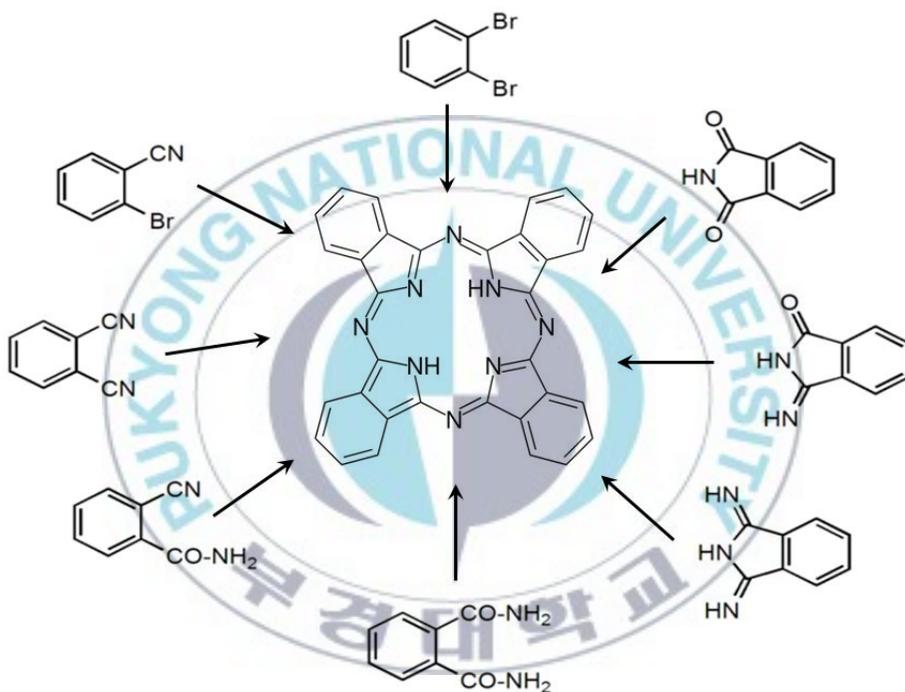
5) 축합 다환계 안료

Benzene환, hetero환으로 이루어진 축합다환방향족 환상구조를 갖는 유기안료로 색이 선명하고 착색력 또한 크고 견뢰성(특히 내열성, 내광성등의 내후성, 내용제성, 내약품성등)이 프탈로시아닌계 안료와 유사한 고급 유기안료 특수한 원료사용 및 공정이 길고 복잡한 특징을 가진다.



2.2 프탈로시아닌

프탈로시아닌은 무금속 프탈로시아닌 (metal free phthalocyanine: H_2Pc)과 금속 프탈로시아닌 (metal phthalocyanine, MPc)로 구분되는데 MPc 은 중심 금속과 치환기의 종류에 따라 청색에서 녹색으로 색과 특성이 변한다. MPc 의 화학 구조는 macrocycle π 전자계의 중심에 금속이온이 배위하고 있는 구조이며 중심금속에 따라 MPc 의 특성이 변한다. 프탈로시아닌 화합물은 azanitrogen과 isoindole로 이루어져 풍부한 π 전자계를 갖고 있어서 광전도성 및 유기반도체의 성질을 갖는다 또한 산 및 염기에 매우 안정하고 특히, 진공속 $400\sim 500^\circ C$ 에서 분해 되지 않고 승화하는 높은 열안정성과 같은 장점과 더불어 가시광선 영역에서의 강렬하고 집중적인 $\pi-\pi^*$ 전이 과장영역 (Q 밴드)이 존재하기 때문에 응용분야에 따라 Q 밴드의 다양한 조절이 가능하다는 장점을 보유하고 있다[7,8]. 따라서, MPc 는 안료, 염료 및 촉매 뿐 만 아니라 전기변색 디스플레이, LCD칼라 필터, 광학 디스크의 기록층, 전하발생재료, 화학 센서 등의 다양한 분야에서 사용되고 있으며 여러 전구체(1,2-dibromobenzene, phthalonitrile, phthalamide, isoindoline-1,3-diimine, isoindoline-1,3-dione)등에 따른 다양한 합성방법이 있으며 Scheme 1-1에 나타내었다[9].



Scheme 1-1. Mechanism of phthalocyanine prepared from various precursor.

2.2.1 동프탈로시아닌

동프탈로시아닌은 1930년대 부터 발달되어 우수한 청색 안료로 페인트와 염료에 많이 사용되어 왔으며 용해도가 낮은 반면 선명한 색상, 높은 착색력, 내열, 내광, 내 산·알칼리, 내용제성 등 내구력이 우수하여 인쇄잉크, 코팅, 플라스틱 등 여러분야에 광범위하게 사용되고 있으며 중심금속이 Cu의 결합으로 이루어진 복합물형태로 4개의 이소인돌을 가진 거대한 환(環)상의 화합물로 구조식은 $C_{32}H_{16}N_8Cu$ 이며 가시광선 영역에서의 강렬하고 집중적인 $\pi-\pi^*$ 전이 파장영역 (Q 밴드)이 존재하기 때문에 유기태양전지로도 연구가 진행되고 있으며 $\lambda_{max} \sim 610 \text{ nm}$ 의 파장대를 가진다[10].



2.2.2 동프탈로시아닌의 결정상

동프탈로시아닌 (copper phthalocyanine, CuPc)는 네 개의 diiminoisoin doline이 동의 주위에 질소로 결합된 형태로서 결정축에 대한 분자 배향의 차이에 따라 α , β , γ , δ , ϵ , π , σ , R, X 등의 다양한 결정형태로 존재한다[4]. Pc의 각 결정상 마다 색상, 입자 형상, 열적 특성, 전기적 특성 등이 상이하며, 현재 산업적으로 가장 많이 이용되는 결정상으로는 α , β 및 ϵ 상 정도이다.

2.2.3 ϵ 상 동프탈로시아닌

동프탈로시아닌의 여러 결정상 중의 하나인 ϵ 상 동프탈로시아닌은 [001], [201] 배향방향을 가지며 적미가 강한 선명한 청색으로 우수한 전자기적 성질에 기인하여 태양전지, 광전변환소자, LCD칼라터의 분야에 적용이 가능한 특징을 가진다[11]. 합성 방법으로는 제조된 α - 또는 β - CuPc 쿠르드를 불밀로 분쇄하면서 용매 처리하는 방식, α -CuPc와 특정 유도체를 과량의 소금을 사용하여 장시간 kneading하는 방식[12], 특정 유도체와 과량의 술포란 용매하에서 고온으로 장시간 합성하는 방법 등이 있다[13]. 그러나 다른 결정상 보다 합성조건이 까다로워 전단응력, 용매, 온도, 첨가물등의 모든조건이 적정해야 합성가능하다. ϵ 상 동프탈로시아닌은 Figure 1-1에 나타낸것과 같이 [201] 방향으로 배향을 나타내며 Figure 1-2과 같이 76° , 92° 에서 강한 피크를 가지는 X-선 회절패턴을 나타낸다.

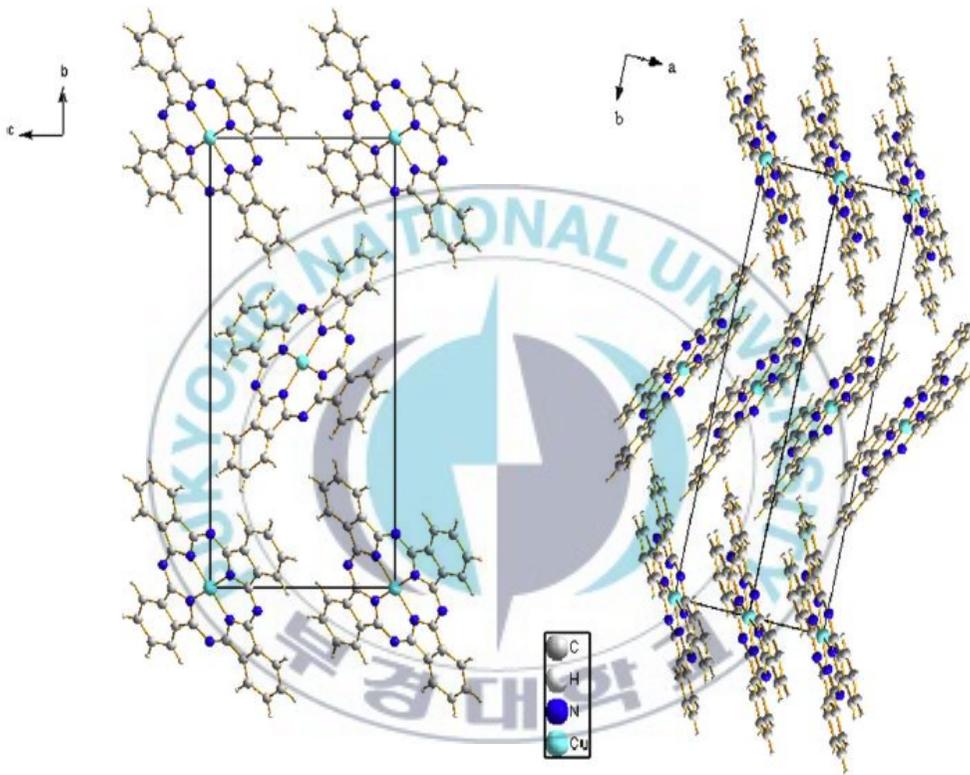


Figure 1-1. The molecular arrangement of ϵ -copper phthalocyanine.

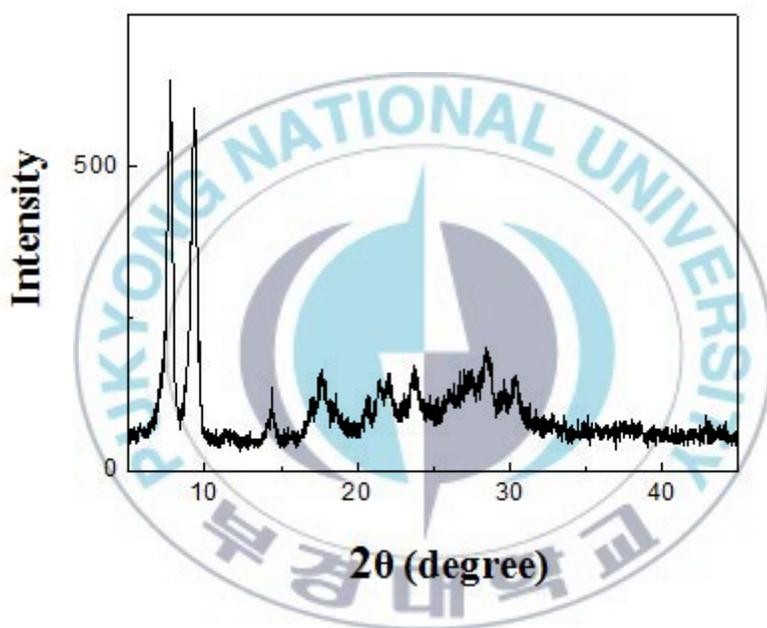


Figure 1-2. The XRD patterns of ϵ -phase copper phthalocyanine.

2.3 안료의 분산

분말 상태의 안료는 일차입자가 응집체로서 형성한 상태로 존재하며 이차 입자라고 불린다. 분산은 이러한 이차 입자를 용매 속에서 일차 입자끼리 해쇄 시키는 것이다.

유기 안료는 수소 결합과 π - π 결합에 의해 분자끼리의 상호작용을 매개로 해서 결정화 하고 있다. 안료의 분자크기는 1-3 nm이며 결정 단위로 응집한 것이 일차 입자이며 건조 공정 등에서 크게 응집한 것이 이차 입자라고 불린다. 일차입자의 크기는 10-200 nm의 범위이며 물리적으로 이것 이상 세분화가 곤란한 입자 상태이다. 분말상태의 안료는 일차입자가 응집체로서 형성한 상태로 존재해 있으며 이차 입자라고 불린다. 분산은 이차 입자를 용매속에 기계 등에서 물리적으로 일차 입자까지 해쇄시키며 안료/공기의 계면을 안료/전색제 계면으로 파괴하고 개개의 안료 입자를 안정한 분산상태로 유지하는 것이 중요하며 기본적인 안료 분산 공정은 Figure 1-3에 나타내었다[14].

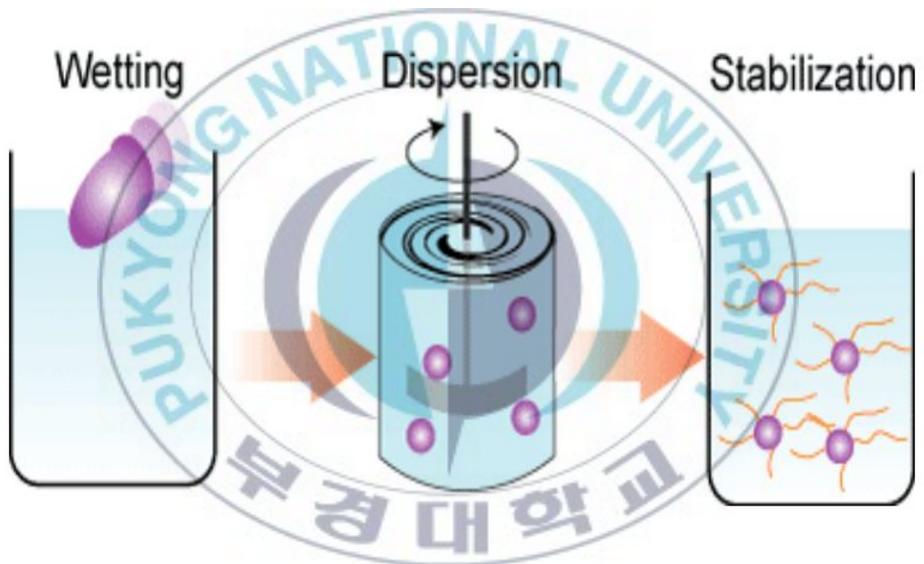


Figure 1-3. Dispersion mechanism in the dispersion process.

2.3.1 입체장애 효과

안료입자 (steric hindrance) 표면에 분산제를 알맞은 두께로 흡착시키는 것에 의해 입자간 끼리의 접촉 응집을 막고, 안전화시키는 것을 입체장애 효과라고 한다. 즉 서로 근접해 있는 따위의 공간적 배열로 인해 정상적인 반응성을 갖지 못하는 현상을 말하며 Figure. 1-4에 나타내었다. 비교적 저극성인 상태가 많고 용체계 및 수계 양쪽에 존재한다. 입체장애 효과를 주는 분산제는 안료에 흡착되는 anchor group에 따라 2가지 특징적인 구조를 갖고 있다[15].

첫째, 분산제는 안료표면에 흡착할 수 있고, 안료와 친화력을 갖는 관능기를 한 개 혹은 다량으로 갖고 있어 안료표면에 강하고 지속적으로 흡착해야 하며 Figure. 1-5에 나타내었다.

둘째, 상용성이 좋은 사슬부분 (hydrocarbon entities)이 있어, 안료표면에 흡착한 후, 안료 주위의 수지용액에 사슬을 가능한 한 길게 늘어뜨린다. 이렇게 사슬부분을 수지용액에 늘어뜨리고 안료표면에 흡착하는 것을 입체장애효과 또는 균질안정화 (entropic stabilization)라고 한다

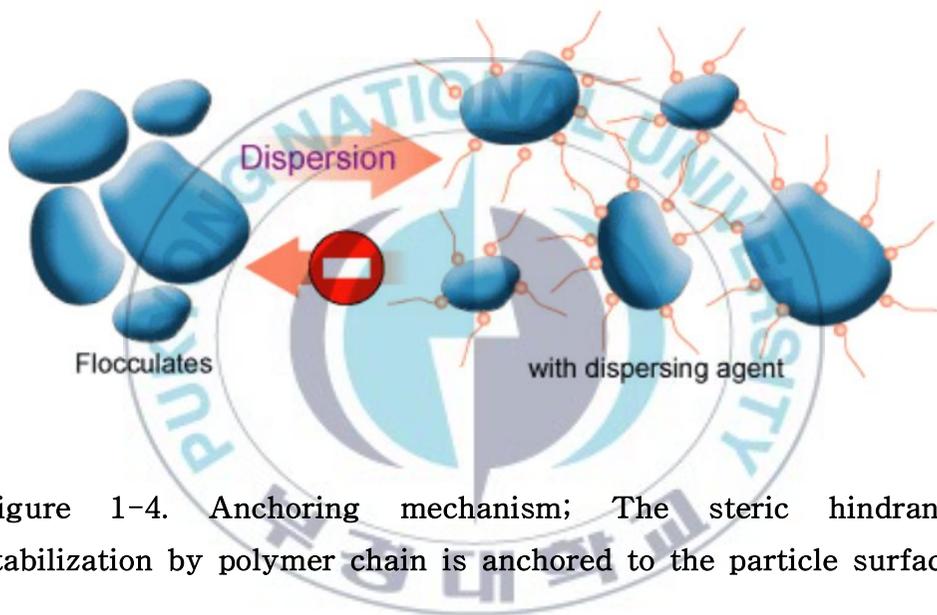


Figure 1-4. Anchoring mechanism; The steric hindrance stabilization by polymer chain is anchored to the particle surface.

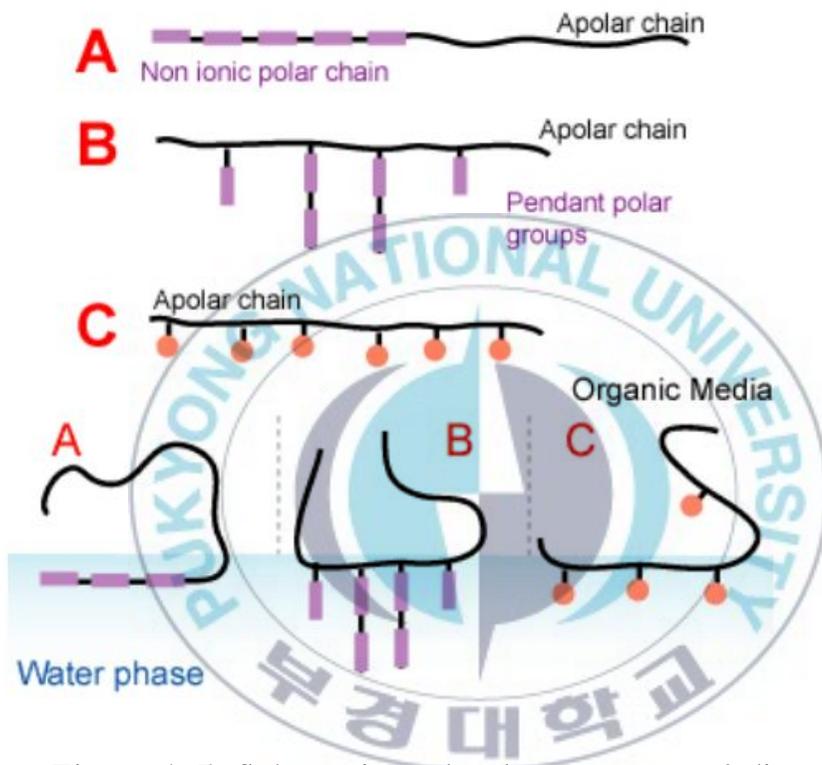


Figure 1-5. Schematic molecular structure of dispersant.

2.3.1.1 분산제

안료를 분산시키는 분산제로는 계면활성제와 같은 저분자량의 것으로부터, 스티렌, 아크릴 수지와 같은 고분자량의 것까지 널리 사용되고 있다. 안료를 분산 시키기 위해서는 안료 표면에 친화성을 가지는 부분과 용매에 친화성을 가지는 부분을 동일 구조중에 가지는 분산제가 사용 된다 [16].

분산제를 사용한 분산은 간편성과 경제성 등의 관점에서 용이하나 밀링공정에서 분산제를 안료 입자 표면에 물리적으로 흡착시켜 분산시키기 때문에 온도 상승 및 pH 변화 등에 의한 분산제의 탈리가 발생할 수 있다. 탈리가 발생하면, 안료의 응집과 침강이 생기고, 분산 안정성이 손상되는 단점이 있다.

Figure 1-6에서 처럼 흡착된 분산제 체인이 너무 짧은 경우 즉, 분자량이 작은 경우 분재응집을 막기위한 충분한 장벽이 생기지 못하며 점도가 높아질 뿐만 아니라 착색력이 떨어진다. 흡착된 분산제 체인이 너무 길거나 스스로 접히는 경향이 있는 경우, 분자량이 너무 조밀한 분산 효율이 떨어진다.

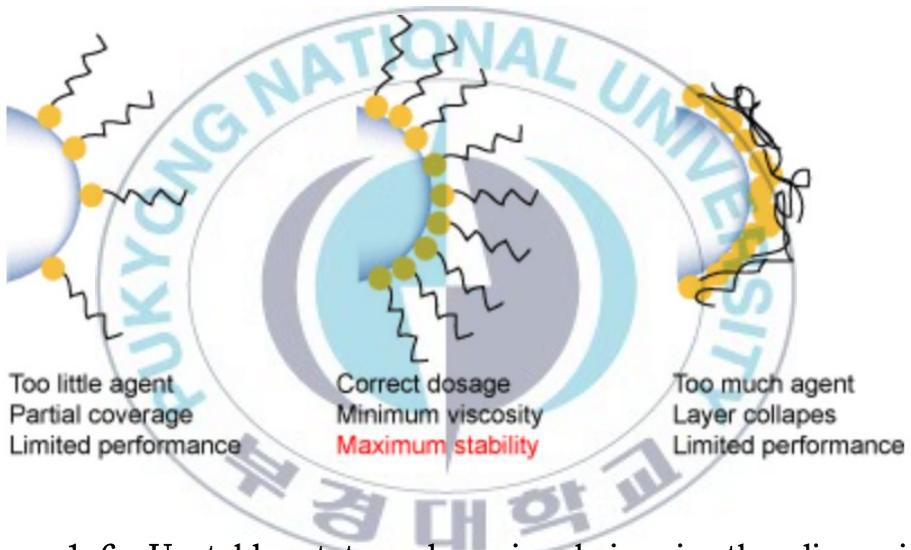


Figure 1-6. Unstable state polymeric chains in the dispersion process.

2.3.1.2 분산 유도체

어떤 유기안료들 (프탈로시아닌, 디옥사진 바이올렛등)에서는 anchoring mechanism에 적절하지 않다. 이러한 공정은 분산체의 낮은 농도로는 분산효과를 얻을수 없으며 안료들이 판상의 구조를 가지고 있어 적층이 생겨 재응집이 잘 일어난다. 이의 해결하기 위한 방법으로 입자의 화학적 구조를 변형하여 자기들 스스로 anchor group처럼 입체 장애적 효과를 내는 방법이다. 이 방법은 판상구조의 큰 분자량의 안료에 매우 효과적이다. 특히, 동프탈로시아닌은 분산 매체체로 고분자 체인과 같은 효과를 주기 위하여 많은 방식으로 변형되어 사용되어 왔다[17]. 또한 이 방법은 polymeric dispersant의 anchor group를 변형시켜서 분산효율을 향상시킬 수도 있으며, Figure 1-7에 나타내었다.



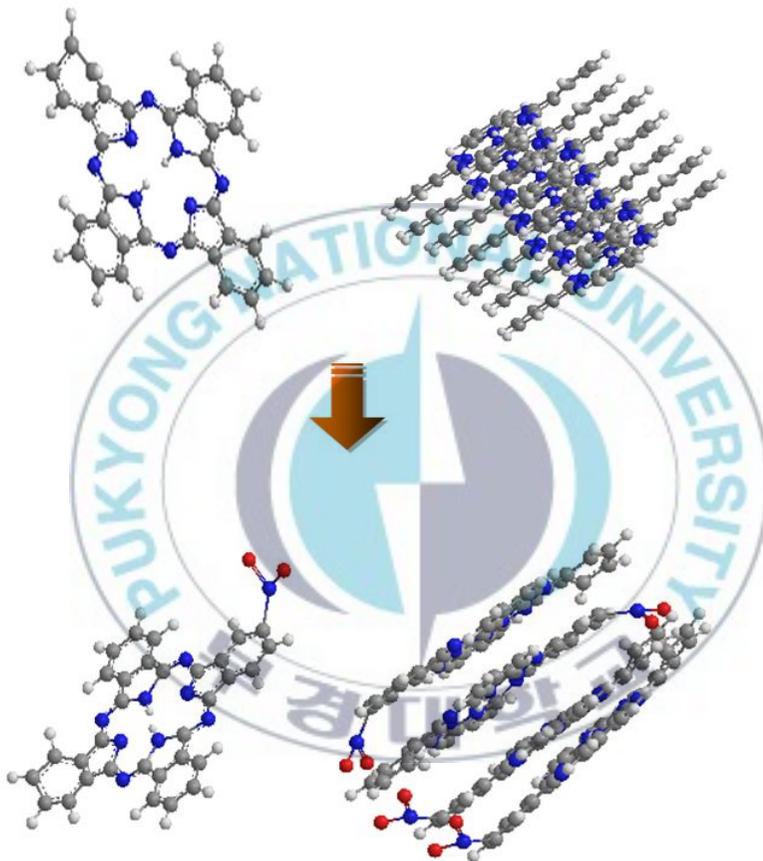


Figure 1-7. Schematic of improved dispersion of CuPc by CuPc derivative.

2.3.2 표면처리

전하에 의한 분산은 입자간력과 전기이중층의 반발력에 의해서 정의되어지며 DLVO이론에 의해 미입자의 분산·응집현상을 해명한 것으로 1941년 Derjagin과 Landau와 1948년 Verwey와 Overbe들이 완성시켜 그이름 앞 글자를 따서 DLVO라고 불린다[18]. 입자 서로간의 반데르발스 반발력 (Van der Waals force)에 의해 인력이 작용하고 있으며, 이러한 인력은 입자를 구성하는 분자간의 인력이며, 입자표면이 플러스 혹은 마이너스의 전하를 가진다. 또 이것과 같은량의 반대의 이온이 입자 주위에 덮여져 있으며 전기 이중층이라고 하며 Figure 1-8에 나타내었다. 입자간의 포텐셜에너지는 반데르발스 반발력과 전기 이중층의 상호작용의 합으로 나타내어진다. DLVO 이론은 입자간의 반데르 발스 힘에 의한 인력과 입자 표면의 이온농도 증가에 따른 척력이 균형을 이루는 거리가 생기고 이에 따라 입자의 안정성이 확보된다는 이론이며 Figure 1-9에 나타내었다. 이는 분산과 응집의 메커니즘에 대한 것으로, 분산력은 분자 간에 작용하는 인력과 척력의 차이로서 얻을 수 있다는 내용이다. 입자간 거리가 가까워짐에 따라 double layer 반발력이 인력에 비해 강해지지만 입자간의 거리가 double layer의 크기보다 가까워지면 Van der Waals 인력이 지배적으로 작용하게 된다. 최대 반발력이 나타나며 이 때의 에너지 크기를 Energy Barrier라 하며 Barrier의 크기가 클수록 입자는 안정해진다. 안료의 표면전하를 선택적으로 조절하는 분산을 하기위해 계면활성제나, 표면 개질, 표면 전하 도입을 통한 여러 가지 방법으로 입자간의 척력을 제공하여 안정성을 높일 수 있는 예를 보여준다.

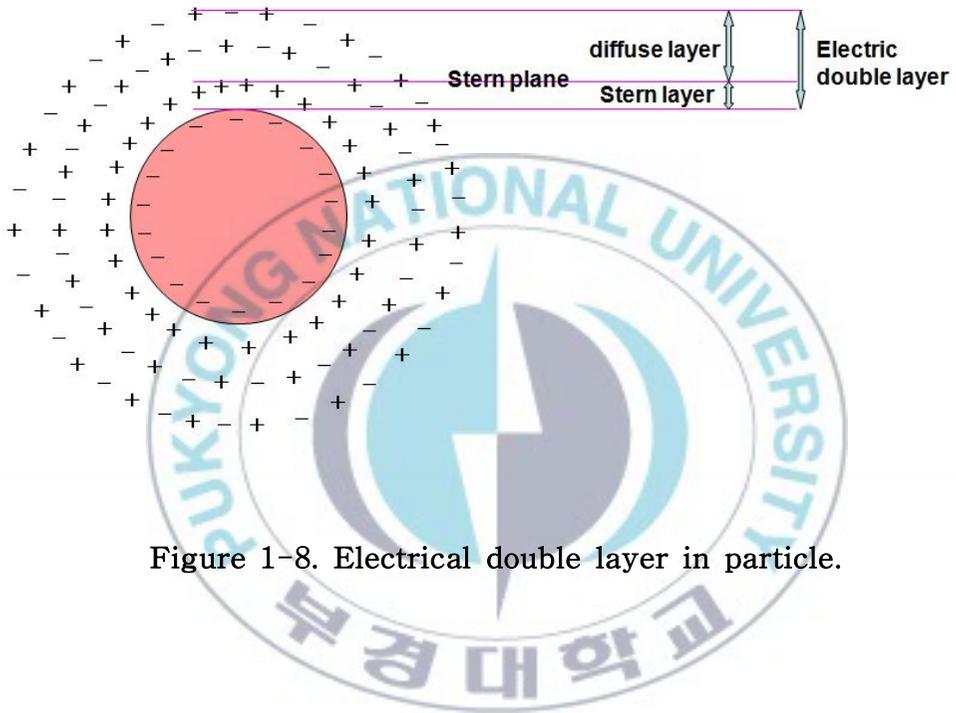


Figure 1-8. Electrical double layer in particle.

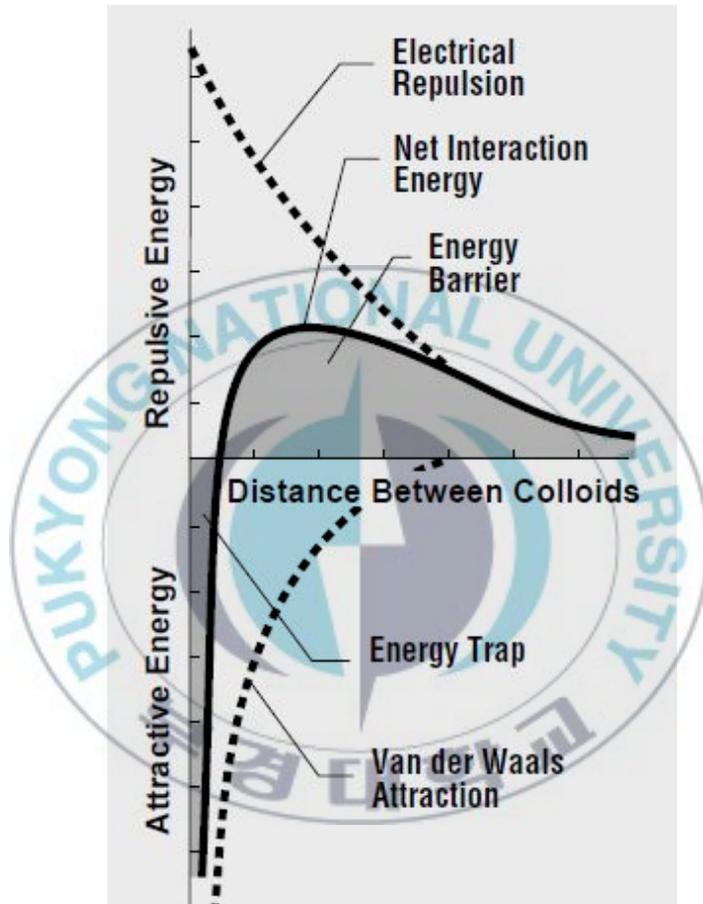


Figure 1-9. The two main forces acting on charged colloidal particles in a solution.

2.3.2.1 계면 활성제

계면이란 기체와 액체, 액체와 액체, 액체와 고체가 서로 맞닿은 경계면이다. 계면활성제 (surfactants)란 이런 계면의 경계를 완화시키는 역할을 한다. 이 때문에 계면이 가지고 있던 표면장력은 약해진다. 하나의 분자내에 친수성과 친유성을 가진 화학적 구조를 지니고 있다.

계면활성제는 물에 녹기 쉬운 친수성 부분과 기름에 녹기 쉬운 소수성 부분을 가지고 있는 화합물이며 종류로는 양이온,음이온,비이온 계면 활성제가 있으며 Figure 1-10에 나타내었다[19].

1) 음이온 활성제

물속에서 해리될 때 음이온이 된다. 친수기로 카르복시산염, 술폰산염 또는 인산염 구조를 가진 것이 많다.

비누(지방산 나트륨) RCOO^-Na^+

모노알킬 황산염 $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$

알킬폴리 옥시에틸렌황산염 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{SO}_3^- \text{M}^+$

알킬벤젠술폰산염 $\text{RR}'\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{M}^+$

모노알킬 인산염 $\text{ROPO}(\text{OH})\text{O}^- \text{M}^+$

2) 양이온계 계면활성제 (양이온 계면 활성제)

물속에서 해리될 때 양이온이 된다. 친수기로 4급암모늄염을 포함하는 것이 많다

모노알킬트리메틸암모늄염 $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$

디알킬디메틸암모늄염 $\text{RR}'\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{X}^-$

알킬벤질메틸암모늄염 $\text{RN}^+(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CH}_3)_2\text{X}^-$

3) 양성 계면활성제

양성 계면 활성제 분자 내에 음이온 가능 부위와 양이온 가능 부위를 모두 가지고 있기 때문에, 용액의 pH에 따라 양이온 혹은 음이온이 된다

알킬설포베타인 $\text{RR}'\text{R}''\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$

알킬카르복시베타인 $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$

4) 비이온성 계면활성제

친수부가 비전해질, 즉 이온화하지 않는 친수성 부분이 있는 것으로 알킬글리콜 같은 저분자 계열 또는 폴리에틸렌 글리콜과 폴리비닐 알코올과 같은 고분자계가 존재한다

폴리옥시에틸렌알킬에테르 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$

지방산 솔비탄에스테르

지방산 디에탄올아민 $\text{RCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$

알킬모노글리세릴에테르 $\text{ROCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$



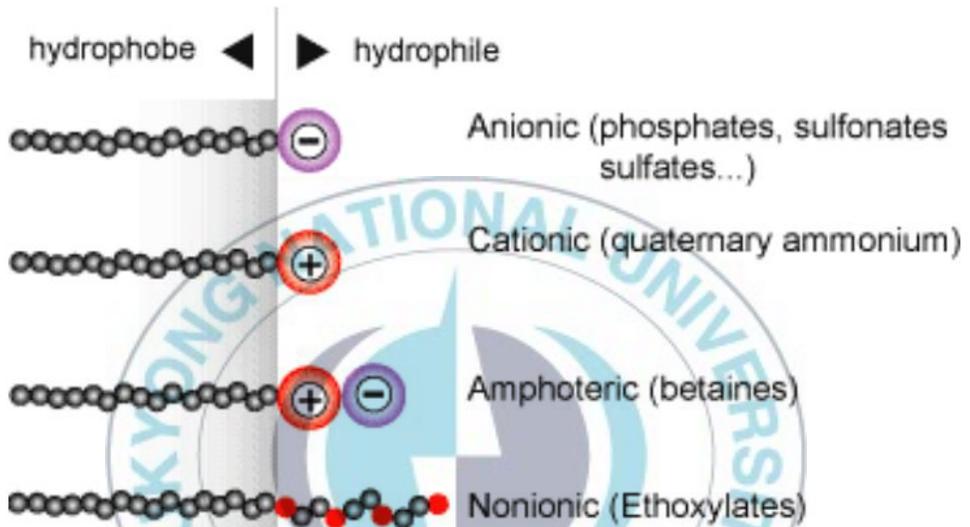


Figure 1-10. Surfactants are classified according to their chemical structure; anionic, cationic, electroneutral and non-ionic surfactant.

2.4 나노 기술

나노기술은 분자 또는 원자 단위의 수준 (1~100 nm)에서 물질을 제어하여, 유용한 재료, 소자 및 시스템을 창출하고, 나노 크기에서의 새로운 특성이나 현상을 탐구하는 기술을 의미한다. 즉 물질을 나노미터(10^{-9} m) 크기인 원자 분자수준에서 현상을 규명하고, 구조 및 구성요소를 조작 제어하는 기술을 지칭한다. 1 ~ 100 nm 크기의 물질은 100 nm이상의 크기를 갖는 물질들에서 찾아볼 수 없는 새로운 물리적, 화학적, 생물학적 성질이 나타나게 되는데, 이것은 나노기술이 차세대 기술로서의 필요성을 말해주고 있다.

나노기술은 크게 극미세화적 가공 기술인 top-down 기술과 화학적 또는 물리적인 상호작용에 의해 구조를 제어하는 bottom-up 기술로 나눌 수 있다. top-down 방식은이미 존재하는 큰 물질을 깎아서 원하는 작은 크기로 만드는 것이고, bottom-up 방식은 원자나 분자를 벽돌처럼 쌓듯이 조합해 완전히 새로운 나노물질을 제조하는 방식이다[20].

안료의 나노화에도 top-down과 bottom-up으로 나눌수 있다. top-down 방식의 경우 안료의 나노화 적용시 입자형 뿐만 아니라 결정형도 변하는 경우가 있으며, 성질이 전혀 달라져 버리는 경우도 있다. bottom-up 방식의 경우 top-down방식 보다 작은 크기로 제조할 수 있어 더욱 나노화 하기 위해 발전하고 있는 단계이다.

2.5 안료의 나노화

2.5.1 합성 공정에서의 나노화

합성공정에서의 나노화에서는 아조 안료의 경우 아미노류를 디아조화하여 나프탈류와 아세트초산 아닐라이드류 등과 커플링하여 합성되지만, 합성 조건에서 반응온도 조절로 합성시 나노크기의 안료를 얻을수 있으며 디아조 성분 또는 커플링 성분의 일부에 술폰산기 또는 카르복실기 등의 치환기를 도입해 합성하는 방법이 있다[21]. 유도체를 소량 첨가하는 것으로 합성시 불순물로 작용해 결정 성장의 억제 효과가 있으며 나노 크기의 안료를 얻을수 있다. 유기용제와 가성소다와 함께 용해시켜 그후 냉각 검출 하여 나노 안료를 얻는 방법도 있다[22].



2.5.2 황산법

합성한 안료는 입자가 거칠고 착색력도 낮으며 crude상태로 보통 마이크로 단위의 입자크기를 가진다. 이 crude 상태의 안료를 나노화 하기 위해 황산에 용해하여 물속에 석출시키는 것이 황산법 이다. 동프탈로시아닌 안료의 경우 산페이스트법 (acid paste) 및 산슬러리법 (acid slurry)를 사용해 안료의 나노화가 가능하다.

산페이스트법의 경우, 상 동프탈로시아닌을 안료 5~15% 와 고농도 황산 85~95%에 용해시킨 후, 과량의 물에 고속교반을 하면서 첨가해 재결정 시키는 방법으로 미세한 α 상 동프탈로시아닌을 얻을수 있다. 또한 안료 유도체를 첨가하는 것으로 결정 성장을 억제하는 것도 가능하다.

산슬러리법의 경우, 상 동프탈로시아닌을 안료 50~90% 와 고농도 황산 10~50%에 교반하여 미세한 프탈로시아닌 황산염을 만든 후, 물을 첨가시키는 방법으로 산페이스트법에 비해 일차입자의 제어가 용이하며 고농도의 황산 속에서 정제가 가능하기 때문에 정제 효과가 큰 장점이 있다. 하지만 황산에 용해시 안료의 상전이가 일어나며 선택적으로 안료자의 크기를 조절하여 미세화 하기 힘든 단점이 있다[13].

2.5.3 볼밀

볼밀(ball mill)은 대량의 물질을 한꺼번에 분쇄 할수 있는 효율적인 공정으로 분쇄산업에 여러분야에 사용되고 있으며 습식 및 건식 분쇄가 가능하다.

볼밀은 원통 속에 강으로 만든 볼 (내마모성이 강한 구모형의 물질)을 여러 개 재료와 함께 넣어 회전시켜 볼의 운동 충격으로 재료를 분쇄하는 장치. 볼에는 주철 ·칠주물 ·플린트석 ·천연석 등 원료에 따라 여러 가지가 있다. 통의 길이는 지름을 초과하지 않는 것이 표준형이지만 지름의 수 배 이상으로 긴 형의 튜브밀, 그 중간인 콤파운드밀 (compound mill) 등의 종류가 있다. 원통의 내면은 특수강 또는 니켈판으로 내장한다. 최종적인 미분을 만들 때 사용되며, 안료 ·염료 등의 최미분인 경우에는 건식으로 사용된다. 용도가 매우 넓으며 내부 모식도는 Figure 1-11에 나타내었다. 대량의 볼밀 공정시 원통부를 회전시키는 모터를 직접 연결하여 회전시키는 방식과 소량의 경우 회전하는 롤위에 원통형 용기를 올려 회전시키는 방법이 있으며 공정 내부를 Figure 1-11에 나타내었다..

볼밀시 회전속도는 볼의 마찰력과 낙하충격을 적절하게 배분하여 분쇄효율을 극대화할 수 있다. 임계속도는 볼밀공정시 가능한 최대 회전 속도 또는 볼밀 내벽에 접하는 미소 고체가 밀과 동시에 회전한다고 가정한 경우, 그 고체에 작용하는 원심력과 중력이 균형되는 속도로 임계속도 보다 저속일때는 볼의 마찰력만으로 분쇄를 하게 되므로 볼과 포트의 마모가 심하여 미분쇄 소요시간도 길어지게 된다. 반면에 임계속도보다 고속의 경우는 마찰력보다는 낙하충격 또는 타격에 의한 분쇄가 이루어져 분쇄효율은 극히 저조하게 된다. 따라서 볼밀의 표준 속도의 조절이 중요하며, 아래에 식으로 임계속도를 사용하여 최적의 속도를 조절해야 한다[23].

$$N_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2g}{D - 2r}}$$

D : 원통((jar) 내부 지름.

r : ball 반지름

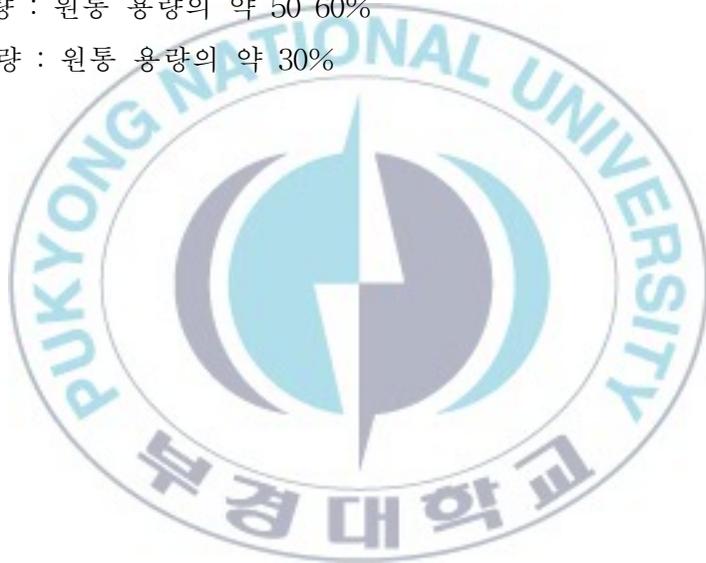
g : 중력 가속도

N_c: 임계회전속도(Critical rotation speed)

Max. RPM : 임계속도의 약 60%

Ball 충전량 : 원통 용량의 약 50~60%

시료 충전량 : 원통 용량의 약 30%



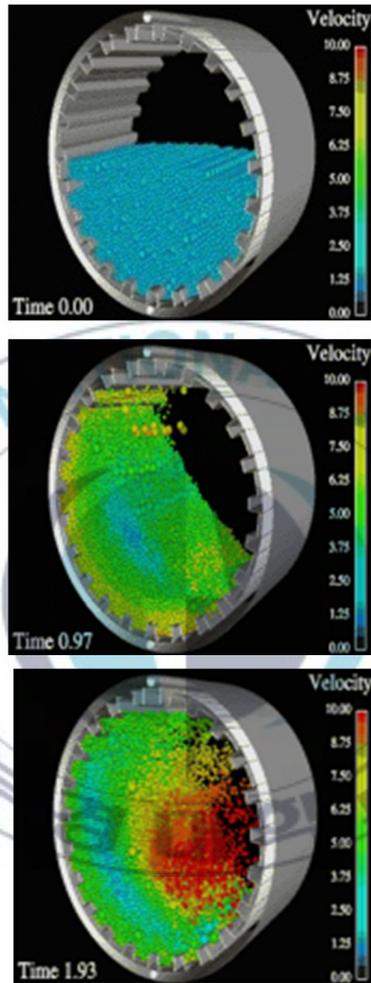


Figure 1-11. Inside movement during ball milling.

2.5.4 비드밀

비드밀 (bead mill)은 비드(구형 분산 매체)를 폐쇄된 일정한 공간 속에 충전하여 slurry를 투입 밀링하는 system을 말한다. 보통 지코니아 재질의 용기와 milling disk로 구성되어지고 용기내부 순용적의 약 80%를 비드로 채워 사용한다. 사용되는 비드의 종류는 목적에 따라 다소 차이는 있으나 지코니아 비드를 사용하고 비드밀의 경우 0.3~2.5 mm 정도의 크기가 일반적이다. 지코니아는 내마모성,비오염,내화학성등 모든면에서 우수하여 잉크, 전자재료, 다용도 연구용 장비등에 사용되고 그 외 소다석회 유리(soda lime glass), 티탄산 바륨($TiO \cdot nHO$), 알루미나(Al_2O_3) 등이 있다. 알루미나 재질은 식품, 약품 등을 다루는 장비에 주로 이용되는데 섭취하여도 안전한 재질이기 때문이다.

비드밀은 고속으로 내부 디스크가 회전하면서 비드를 강하게 회전시켜 운전시 운전속도는 1000~3000rpm 정도의 회전 속도가 가능하며 마찰력과 전단력, 파괴력이 엄청나기 때문에 단시간 내에 나노화가 가능한 장점을 가지고 있으며 내부 모식도는 Figure 1-12에 나타내었다. 미세한 입자 크기의 분산물을 원할 경우에는 비드의 크기가 작을수록 분산 효율은 좋아진다[24].

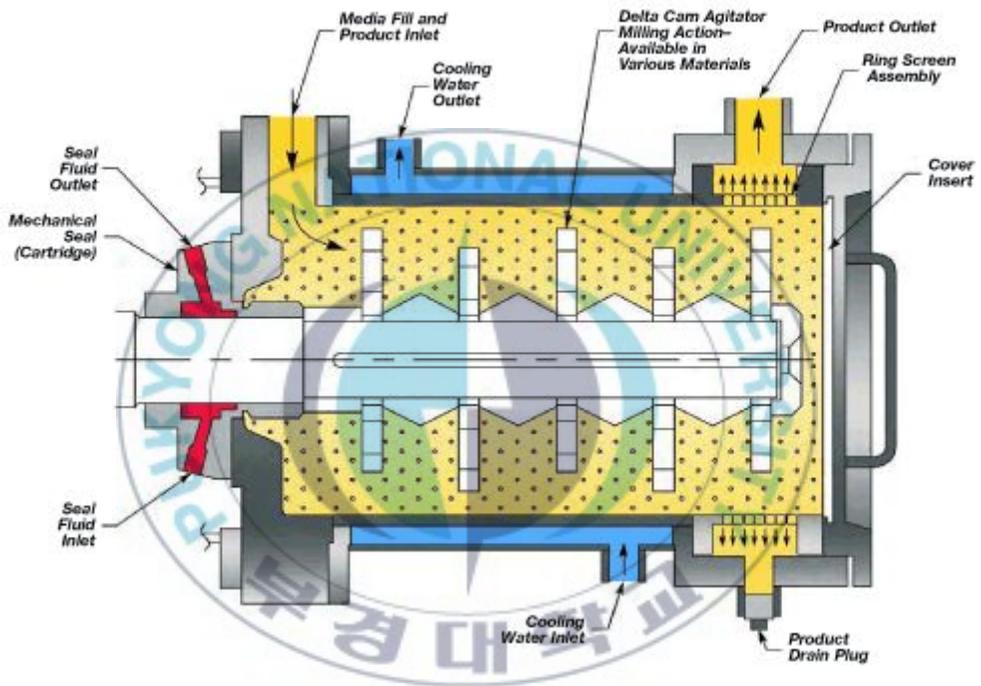


Figure 1-12. Inside movement during bead milling.

2.5.5 솔트밀

솔트밀 (salt milling)법은 crude 상태의 안료를 유기용제와 마쇄제를 함께 기계적으로 혼련하여 나노화된 안료를 얻는 방법이다. 마쇄제로는 소금 (NaCl)이 사용되며 유기용제로는 알콜류의 같은 수용성이며 고점도의 용제가 적합하다. 볼밀, 고속 혼련기 등을 사용하여 나노화가 가능하다. 하지만 프탈로시아닌 안료 특성상 강한 마쇄력으로 물리적 충격으로 인해 β 상의 동프탈로시아닌이 α 상으로 상전이가 일어나므로 최적의 용제 선택 및 결정성장을 억제하는 첨가제등 사용해야 한다. 결정성장을 억제 하면서 마쇄에 의해 안료의 나노화와 동시에 입도 분포도 제어할수 있는 특징을 가지나 밀링 공정시 첨가해주는 소금을 제거하기 위해 많은 물이 필요하며 대량의 폐수가 발생하는 단점이 있다[25].



3. 실험

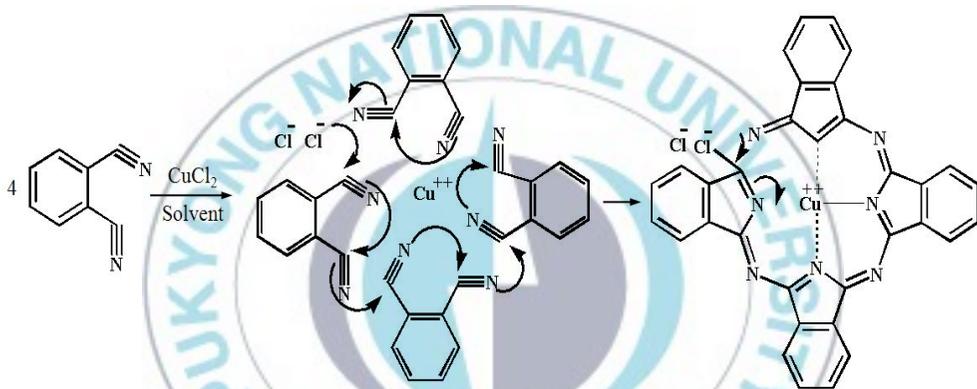
3.1 시약

본 실험에서는 동프탈로시아닌 crude를 합성하기 위해 phthalonitrile (Acros Organics Chemical Co., 98 %), copper dichloide (Aldrich Chemical Co., 97 %) 및 ε상 copper phthalocyanine (Toyo Ink Co., 99.9%)를 기본 출발 물질로 사용하였으며 반응 용매로 사용하는 ethylene glycol (Junsei Chemical Co., 98%), 정제없이 그대로 사용하였다. 동프탈로시아닌 Crude 합성후 불밀공정시 사용되는 분산제 첨가 및 합성을 위해 phthalimide (Aldrich Chemical Co., 98 %), paraformaldehyde (Aldrich Chemical Co., 95 %), sulfuric acid (Ducksan Chemical Co., 97 %), urea (Ducksan Chemical Co., 99.5%), copper(I) chloride (Aldrich Chemical Co., 97 %), trimellitic anhydride (Aldrich Chemical Co., 97 %), , ammonium molybdate (Ducksan Chemical Co., 99.5%), 1,2,4-Benzenetricarboxylic anhydride (Aldrich Chemical Co., 97 %), nitrobenzene (Aldrich Chemical Co., 98 %), 4-nitrophthalonitrile (Aldrich Chemical Co., 99 %), p-xylene (Aldrich Chemical Co., 99 %), boron trichloride 1M in p-xylene (Aldrich Chemical Co., 99.9 %), 2-naphthol (Aldrich Chemical Co., 98 %), 2-amino-1-naphthalenesulfonic acid (Aldrich Chemical Co., 98 %), tetrachlorophthalic anhydride (Aldrich Chemical Co., 96 %), 1-octanethiol (Aldrich Chemical Co., 98.5 %), potassium carbonate (Aldrich Chemical Co., 99 %), methanol (Ducksan Chemical Co., 98%), toluene (Ducksan Chemical Co., 99.5%), 1,5-diisocyanatonaphthalene (Tokyo Chemical Industry Co., 98%), 3-(2-ethylhexyloxy)propylamine (Tokyo Chemical Industry Co., 98%), BYK163, BYK2000, BYK2001 (BYK Co.), 1,2,4-trichlorobenzene (Aldrich Chemical Co., 99 %), Indanthrone(PB60) (Tokyo Chemical Industry Co., 98%), pigment red

177 (First Color Co., 99%), ant-BA (First Color Co., 99%), 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonic acid sodium salt (Tokyo Chemical Industry Co., 98%), NP-TO (First Color Co., 98%), NP-AS (First Color Co., 98%), 2-Naphthol (Tokyo Chemical Industry Co., 99%), 불밀 공정시 사용된 용매로는 ethyl ether (Ducksan Chemical Co., 99.5%), ethyl acetate (Ducksan Chemical Co., 99.5%), N,N-dimethylformamide (DMF) (Ducksan Chemical Co., 99.5%), N-methylpyrrolidone (NMP) (Ducksan Chemical Co., 99.5%), ethylene glycol (EG) (Ducksan Chemical Co., 99.5%), dimethyl sulfoxide (DMSO) (Ducksan Chemical Co., 99.5%), ethanol (Ducksan Chemical Co., 99.5%), diethylene glycol (DEG) (Ducksan Chemical Co., 99.5%) 을 모두 정제 없이 그대로 사용하였다.

3.2 ϵ 결정상 동프탈로시아닌 crude의 합성

ϵ -CuPc crude를 합성기 위하여 PID controller가 부착된 가열 맨틀에 응축기와 교반기가 부착된 250 ml 둥근바닥 삼구플라스크에 phthalonitrile (12.8 g, 0.1 mol), copper dichloride (3.28 g, 0.025 mol), seed인 ϵ -CuPc (0.1 g)를 먼저 투입하였고, 여기에 ethylene glycol 용매를 약 100 ml 첨가하였다. 혼합물을 약 10분 동안 천천히 교반시키고, 약 3 °C/min의 승온 속도로 140°C까지 가열시킨 후, 반응 시간을 2 h동안 유지시켰다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각시키고, 감압 여과하여 용매를 제거하고, 메탄올로 세척한 후, 약 70 °C에서 12 h동안 열풍 건조시켜서 청색의 고체 결정들을 얻었다. 시료가 형성되는 반응 메카니즘을 Scheme 1-2에 나타내었다[26].



Scheme 1-2. Synthesis mechanism of copper phthalocyanine.

3.3 분산제 합성

합성한 ϵ -CuPc crude를 입자 크기를 마이크로 단위에서 나노 단위로 감소시키고 또한 분산성 향상시켜서 안료화를 위해 볼밀링 공정시 첨가될 분산제를 합성하였다.

3.3.1 Chloro [2,9,16(2,9,17)-trinitrosubphthalocyaninato]boron (SubPc)의 합성

SubPc 을 합성하기 위하여 둥근 플라스크에 5 mmol의 4-nitrophthalonitrile 과 5 ml의 boron trichloride 수용액 (1 M in *p*-xylene)을 투입한 후, 아르곤 분위기하에서 반응물을 천천히 교반하면서 5 °C/min의 승온속도로 140 °C까지 승온시킨 후, 1 h 동안 합성시켰다. 합성물을 실온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 제거시킨 후, 약 60°C에서 12 h 동안 진공 건조시켰다. 최종적으로 column chromatography (SiO₂, ethyl acetate)를 이용하여 건조된 합성물을 정제하여 남색의 고체결정을 얻었다[27].

3.3.2 1,5-di[1-(3-(2-ethylhexyloxy)propyl)-3-methylurea]naphthalene (NP-S)의 합성

NP 을 합성하기 위하여 둥근 플라스크에 3-(2-ethylhexyloxy)propylamine 9.5 mmol을 천천히 교반하면서 5 °C/min의 승온속도로 15 - 20 °C까지 승온시킨 후, 1,5-diisocyanatonaphthalene 4.75 mmol을 3 ml의 toluene에 녹인 혼합물에 20 min 동안 천천히 적가 하였고 5 °C/min의 승온속도로 50 °C까지 승온시킨 후, 5 h 동안 합성시켰다. 합성물을 실온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 제거시킨 후, 에탄올로 세척한 후, 약 70 °C에서 12 h동안 열풍 건조시켜서 흰색의 고체 결정을 얻었다[28].

3.3.3 Hexadecachloro copper phthalocyanine (16ClCuPc) 의 합성

16ClCuPc을 합성하기 위하여 둥근 플라스크에 1,2,4-trichlorobenzene (50ml)에 tetrachlorophthalic anhydride (4.5 g, 15.7 mmol), urea (15 g, 250 mmol), copper(I) chloride (1.5 g, 15 mmol), 반응 촉매로 ammonium molybdate (0.07 g, 1.29 mol)를 사용하였다. 반응물을 천천히 교반하면서 5 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 승온시킨 후, 5 h 동안 합성시켰다. 합성물을 실온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 제거시킨 후, 약 90°C의 물 1L로 세척후 메탄올 300ml로 세척하였다. 약 70°C에서 12 h 동안 진공 건조 후, 석슬렛 방법을 이용하여 메탄올로 하루동안 세척 후, 다시 건조하여 짙은 녹색의 고체 결정들을 얻었다[29].

3.3.4 Hexadeca(octaoctylthiophthalocyaninato) copper(I) (PC-OC) 의 합성

Hexadeca(octaoctylthiophthalocyaninato) copper(I) 을 합성하기 위하여 둥근 플라스크에 3.3.3 절에서 합성한 16ClCuPc 2 g에 potassium carbonate (4 g, 15 mmol), (16.24 g, 111.2 mol), copper(I) chloride (1.5 g, 15 mmol), 반응 촉매로 ammonium molybdate (0.07g, 1.29 mol)를 사용하였다. 반응물을 천천히 교반하면서 5 °C/min의 승온속도로 200 °C까지 승온시킨 후, 5 h 동안 합성시켰다. 합성물을 실온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 제거시킨 후, 약 90°C의 증류수 1L로 세척후 메탄올 300 ml로 세척하였다. 약 70°C에서 12 h 동안 진공 건조시킨 후, 석슬렛 방법을 이용하여 메탄올로 하루동안 세척시킨 후, 다시 건조하여 짙은 녹색의 고체 결정들을 얻었다[30].

3.3.5 Sulfonated copper phthalocyanine (PC-SO₄)의 합성

Sulfonated copper phthalocyanine를 합성하기 위하여 PID controller가 부착된 가열 맨틀에 응축기와 교반기가 부착된 250 ml 둥근바닥 삼구플라스크에 fuming sulfuric acid 50ml 투입하였고, 천천히 교반하면서 여기에 3.2 절에서 합성한 copper phthalocyanine 5g 을 3 min 간격으로 0.5 g 씩 첨가하였다. 혼합물을 약 10 min 동안 천천히 교반시키고, 약 3 °C /min의 승온 속도로 80°C까지 가열시킨 후, 반응 시간을 5 h 동안 유지시켰다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각시키고, 1L의 증류수에 투입하여 10 분간 교반후 감압 여과하여 용매를 제거하고, pH = 7이 될 때까지 증류수로 세척 후, 약 70 °C에서 12 h동안 열풍 건조시켜서 짙은 녹색의 고체 결정들을 얻었다[31].



3.3.6 Phthalimidomethyl copper phthalocyanine (PC-IMID)의 합성

Phthalimidomethyl copper phthalocyanine를 합성하기 위하여 PID controller가 부착된 가열 맨틀에 응축기와 교반기가 부착된 250 ml 둥근 바닥 삼구플라스크에 sulfuric acid 30 ml 투입하였고, 천천히 교반 하면서 여기에 3.2 절에서 합성한 copper phthalocyanine 3 g을 3 min 간격으로 0.5 g씩 첨가한 후, paraformaldehyde (1.2 g, 39 mmol) 을 첨가한 후 혼합물을 약 10 min 동안 천천히 교반시키고, phthalimide (5.14g, 34.9 mmol) 을 0.5g 씩 3 min 간격으로 첨가하였다. 3 °C/min의 승온 속도로 100°C까지 가열시킨 후, 반응 시간을 4 h 동안 유지시켰다. 반응이 완료 되면 상온으로 냉각시키고, 1L의 증류수에 투입하여 10 min 간 교반시킨 후 감압 여과하여 용매를 제거하고, PH = 7이 될 때까지 증류수로 세척시킨 후, 약 70 °C에서 12 h동안 열풍 건조시켜서 짙은 녹색의 고체 결정들을 얻었다[32].

3.3.7 Tetracarboxylic copper phthalocyanine (PC-COOH)의 합성

Tetracarboxylic copper phthalocyanine 을 합성하기 위하여 PID controller가 부착된 가열 맨틀에 응축기와 교반기가 부착된 250 ml 둥근 바닥 삼구플라스크에 trimellitic anhydride (12 g, 53 mmol), urea (30 g, 39 mmol), ammonium molybdate (2 g, 0.5 mmol), copper(I) chloride (3 g, 30 mmol), nitrobenzene 150 ml 을 첨가한 후 혼합물을 약 10분 동안 천천히 교반시키고, 3 °C/min의 승온 속도로 200°C까지 가열시킨 후, 반응 시간을 5 h 동안 유지시켰다. 합성물을 실온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 제거시킨 후, 약 90°C의 증류수 1L로 세척후 메탄올 300ml로 세척하였다. 약 70°C에서 12 h 동안 진공 건조 후, 석슬렛 방법을 이용하여 메탄올로 하루동안 세척시킨 후, 다시 건조하여 짙은 녹색의 고체 결정들을 얻었다[33].



3.4 나노화 분산 공정

3.4.1 불밀 공정

불밀 공정을 이용하여 ϵ 상 동프탈로시아닌의 나노화는 직경 7 cm의 PP재질의 병에 직경 0.3 mm 지르코니아 비드 200 g, 0.5 mm 비드 크기 100 g, 용매 (hexane, toluen, ethyl ether, isobutyl alcohol, DEG, Methanol, Ethanol, DMF, NMP, EG, DMSO)를 90 ml 채우고 충분히 잘 섞어준 후, 분산성, 상억제 효과를 향상시키기 위해 분산 매개체 (프탈로시아닌 유도체, 나프탈렌 유도체, BYK 분산제)등을 0.3g 투입하여 400 RPM으로 5일간 분쇄하였다. 분쇄후 망체를 이용하여 비드를 제거한 후, 5% 염산 수용액에 500 ml에 분산시켜 30min 동안 교반하고 1 h 동안 방치하여 침전시키고 상등액을 제거하여 감압 여과한 다음 증류수로 pH = 7이 될 때까지 세척하였다. 얻어진 청색의 결정은 70°C에서 12 h 동안 열풍 건조하고 믹서기로 분쇄하여 최종시료를 얻었다.

3.4.2 비드밀 공정

비드밀 공정을 이용한 ϵ 상 동프탈로시아닌의 나노화는 nanometer bead mill (Longteng, ZBW5L, China) 장치를 사용하였으며 직경 30 cm, 높이 50 cm의 서스 재질의 원통형 금속 용기에 상부는 수직의 교반기가 부착되어 있고 직경 0.1 mm의 지르코니아 비드 2 kg, 용매로 ethanol 3 L 채우고 입실론 크루드 100 g을 충분히 잘 섞어준 후, 1000 RPM의 속도로 3 h 동안 분쇄하였다. 분쇄후 5% 염산 수용액에 2L에 분산시켜 30 min 동안 교반하고 1 h 동안 방치하여 침전 시키고 상등액을 제거하여 감압 여과한 다음 증류수로 pH가 7이 될 때까지 세척하였다. 얻어진 청색의 결정은 70°C에서 12 h 동안 열풍 건조하고 믹서기로 분쇄하여 최종시료를 얻었다.

비드의 크기는 미세한 입자 크기의 분산물을 원할 경우에는 비드의 크기가 작을수록 분산 효율이 향상된다. 특히 짧은 공정 시간 내에 우수한 분쇄 및 분산 결과를 얻을 수 있으나, 단 시간 내의 빠른 회전에 의해 물리적 충격이 급속히 가해져 상변화 및 온도가 상승하는 단점이 있다.

3.4.3 하이브리드 공정

불밀 공정은 밀링 용기에 분산 매체 (지르코니아 비드, 알루미나 비드, 소금, 자갈, 모래 등)을 넣어 분산시 밀링 용기가 100~600 RPM사이의 속도로 하면서 원심력에 의해 용기를 따라 분산 매체가 상승한후 떨어지는 충격으로 인해 분산되거나 입자크기를 분쇄 해주는 원리로 기계 설비가 매우 단순하여 손쉽게 밀링이 가능하나 600 RPM 정도 이상의 고속 회전시 원심력에 의해 밀링 용기에 분산 매체가 고정되어 동시에 회전하면서 분산효율이 떨어지며 이를 방지하기 위해 저속 회전으로 인해 분산 시간이 오래 걸리는 단점을 가지고 있다.

다른 밀링 공정중의 하나인 고속 비드밀 공정은 600~3000 RPM 까지의 속도로 수직 교반기가 고속 회전 하면서 분산 매체를 빠르게 회전시키는 방식으로 분산 시간이 매우 빠른 장점을 가지고 있으나 복잡한 기계설비와 장시간 사용시 순간적 강한 물리적 마찰, 단 시간내 물리적 충돌에 의한 온도 상승에 의해 입자 모양, 물성, 결정성등의 변형을 일으키는 단점이 있다.

이 두 공정을 조합하여 합성된 ϵ 상 프탈로시아닌 crude를 3.4.2 절과 동일한 방법으로 Ethanol 2 L , 입실론 크루드 100 g을 투입후 잘 섞어준 후 2000 RPM으로 30 min 동안 비드 밀 공정으로 입자를 분쇄, 분산시킨 후 700 ml의 분산액을 1L 불밀 용기에 투입 후, 직경 0.5 m 지르코니아 비드 400 g, 0.5 mm 지르코니아 비드 1300 g, anthracene 유도체 (ant-BA) 0.8 g을 투입후 200 RPM으로 3일간 불밀하였다.

3.5 측정 및 분석

3.5.1 FT-IR spectrometer

합성된 시료들의 구조분석은 KBr에 시료를 넣어 고압에서 pellet를 제조한 후, FT-IR spectrometer (GX, Perkin Elmer, USA)를 사용하여 측정하였다.

3.5.2 X-ray diffraction

합성된 시료의 결정상을 조사하기 위해 X-ray Diffraction (XRD; X'pert MPD System, Philips Co. Ltd, England)를 사용하였으며, 측정 조건은 Cuka, 40 kV-30 mA, scanning speed 3 °/min, 측정 범위는 $2\theta = 5 \sim 45^\circ$ 로 하였다.

3.5.3 결정 크기

합성된 시료의 결정 크기를 계산하기 위해 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 Scherrer 식을 사용하여 아래와 같이 구하였다[34].

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

β : 회절피크의 반치폭 (FWHM, full width at half maximum)

θ : 브래그 각 (Bragg angle)

K: Scherrer상수 (K = 0.918)

λ : 사용된 X-선의 파장 ($\lambda = 0.1542 \text{ nm}$)

3.5.4 결정 순도

합성된 시료의 불밀 공정 후 ϵ 상의 동프탈로시아닌의 결정 순도를 구하기 위하여 3.5.2절의 방법으로 측정된 X-선 회절 피크를 사용하여 아래의 관계식을 통하여 구하였다.

α 상과 ϵ 상이 혼재 되어 있는 경우 E^1 식을 이용하여 결정 순도를 구하였고, β 상과 ϵ 상이 혼재 되어 있는 경우 E^2 식을 이용하여 결정 순도를 구하였다.

$$E^1 = \alpha\text{상} / \epsilon\text{상} = (A-E) / (A-E+C)$$

$$E^2 = \beta\text{상} / \epsilon\text{상} = (B-E) / (B-E+D)$$

A : α 상 CuPc 특성 회절 강도 값 ($2\theta = 6.8^\circ \pm 0.2^\circ$)

B : β 상 CuPc 특성 회절 강도 값 ($2\theta = 7.0^\circ \pm 0.2^\circ$)

C : ϵ 상 CuPc 특성 회절 강도 값 ($2\theta = 9.1^\circ \pm 0.2^\circ$)

D : ϵ 상 CuPc 특성 회절 강도 값 ($2\theta = 7.6^\circ \pm 0.2^\circ$)

E : $2\theta = 8.6^\circ \pm 0.2^\circ$ 의 범위에서 극소 회절 강도 값

3.5.5 Transmission Electron Microscope

합성된 시료의 미세구조 분석을 위해 입자 형상 및 입자 크기의 분석을 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM; JSM-6700F, JEOL, Japan)를 사용하였다.

3.5.6 색상 Test

3.5.6.1 전색 Test

밀링 공정 후 시료의 색상은 Hoover's muller기를 이용하여 아마인유 3 g 안료 0.5 g을 분산시켜 전색 하였고, 착색력을 확인하기 위해 TiO₂ 분말 1 g과 안료 0.1 g을 아마인유에 분산시켜 전색하여 그 색상을 비교하였다.

3.5.6.2 분광학적 측정 및 색도 Test

밀링 공정 후 시료를 PGMEA 용매 20 ml에 시료 1 g을 45 min 동안 페인트 셰이커 기계를 이용하여 분산시켜 OHP 필름위에 바코팅을 하여 1 min 동안 열풍 건조하여 색도 측정은 Portable Sphere Spectrophotometer (SP62, X-Rite, USA)를 이용하여 Hunter 색차계의 백색도 (L, whiteness), 적색도 (a, redness), 황색도 (b, yellowness) 및 전체적인 색차 (ΔE_{ab} , overall color difference)를 아래의 공식을 사용하여 측정하였으며, 각 시료의 투과도를 비교 분석하기 위하여 UV-Vis spectrum(M-3150, Shimadzu Co., Ltd)를 이용하여 측정하였다.

3.5.7 열분석

시료의 열 안정성을 확인하기 위하여 TG-DSC (Perkin-Elmer, Pyris 1)를 이용하여 분당 10 °C/min의 승온속도로 50~700°C 공기 분위기에서 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 구조분석

3.2절의 합성법으로 제조된 시료의 구조를 분석하기 위해서 FT-IR 분광기로 분석한 결과를 Figure 1-13에 나타내었다. 주어진 IR 스펙트럼을 살펴보면, Aromatic phenyl ring 구조는 1418, 1330 cm^{-1} 대에서 피크가 존재함을 확인할 수 있고, 1201, 1224, 1285 cm^{-1} 대에서 C-N stretch이 존재함을 확인할 수 있었다. C-H in-plane bending 구조는 982, 1002, 1161 cm^{-1} , C-N = bending 구조는 801, 865, 900 cm^{-1} 대에서 존재함을 확인하였다[26].



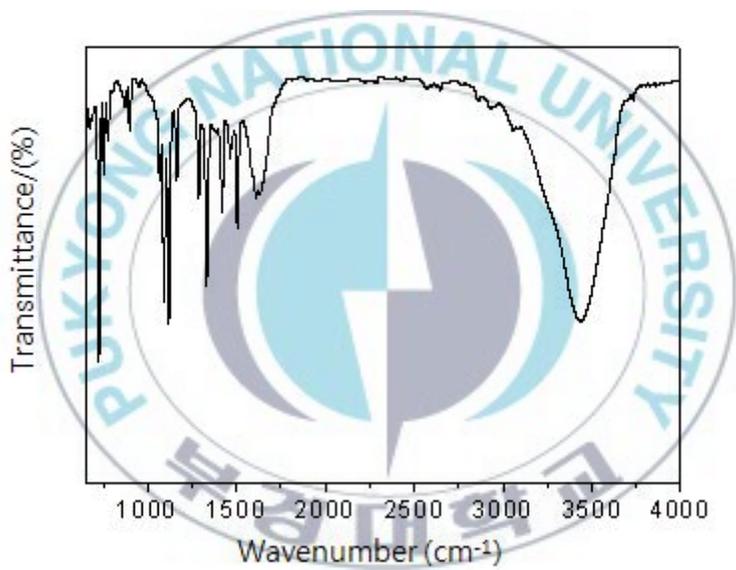


Figure 1-13. FT-IR spectraum of sample.

4.2 용매별 특성

ϵ 상 동프탈로시아닌 Crude의 불밀 나노화 공정시 용매의 영향을 확인하기 위해 3.4.1절의 방법으로 분산제를 투입하지 않고 3일간 불밀 실험하였다. 극성도 (0~7.2)가 각각 다른 용매(hexane, toluen, ethyl ether, isobutyl alcohol, ethyl acetate, DEG, methanol, ethanol, DMF, NMP, DMSO)를 사용하여 나노화 공정후 ϵ 상 동프탈로시아닌의 결정상, 결정크기, 입자크기 및 결정순도를 Table. 1-1에 나타내었으며, X선 회절 패턴 결과를 Figure. 1-14, TEM 분석결과를 Figure. 1-15에 나타내었다. 칼라 필터용 ϵ 상 안료의 결정순도는 3.5.4절의 방법으로 계산결과 88%로 확인하였으며, 용매에 따라 불밀 공정 후 상전이 억제 용매로 isobutyl alcohol, DEG, methanol, ethanol, EG, DMSO로 확인되었다. Isobutyl alcohol, DEG, EG, DMSO의 경우 75%이상의 높은 결정순도를 나타내지만, TEM분석 결과 입자크기가 50 nm 이상으로 입자 나노화의 효율성이 떨어지며, 물리적 마찰의 영향을 작게 받아 ϵ 상을 유지한 것으로 판단되었다. 특히 알콜계열의 극성도 5.1~5.2를 가지는 methanol과 ethanol을 사용하였을때 시료의 결정순도가 70%이상 이며, 입자 크기가 20~50 nm로 나노화가 효율적이었다. 특히, ethanol을 사용할 경우 시료의 결정순도가 72%, 입자크기는 20~50 nm로 가장 이상적인 용매임을 확인하였다. 이러한 결정상의 전이는 용매의 π electron donating과 상변화에 상관 관계에서 산소 홀-전자쌍과 프탈로시아닌의 상호작용에 의해 π 전자밀도의 변화가 발생하고, π 전자 밀도가 분자간의 적층에 영향을 끼쳐 중요한 상변화 요소로 작용하는 것으로 사료된다[35].

Table 1-1. Crystal phase of samples after milling with various solvent

Sample	Kind of Solvent	Polarity	Crystal phase ^a (%)	Crystal size ^b (nm)	atical size (nm)
standard	-	-	α : 12 ε : 88	17	30~50
S1	hexane	0	β : 54 ε : 46	14	50~100
S2	toluen	2.4	β	16	30~50
S3	ethyl ether	2.8	β : 63 ε : 37	17	100~300
S4	isobutyl alcohol	4.0	α : 13 ε : 87	15	50~3 μ m
S5	ethyl acetate	4.4	β : 40 ε : 60	15	30~50
S6	DEG	5.0	α : 30 ε : 70	11	50~500
S7	methanol	5.1	α : 30 ε : 70	9.9	20~50
S8	ethanol	5.2	α : 30 ε : 72	13	20~50
S9	DMF	6.4	β	26	70~200
S10	NMP	6.7	β	26	40~200
S11	EG	6.9	α : 13 ε : 87	15	50~1 μ m
S12	DMSO	7.2	α : 23 ε : 77	13	100~500

^a peak intensity at $2\theta = 6.8^\circ \pm 0.2^\circ$, $7.2^\circ \pm 0.2^\circ$ (α phase), $2\theta = 7.0^\circ \pm 0.2^\circ$, $9.2^\circ \pm 0.2^\circ$ (β phase) and $2\theta = 7.68^\circ \pm 0.2^\circ$, $9.2^\circ \pm 0.2^\circ$ (ε phase)

^b obtained by Scherrer equation

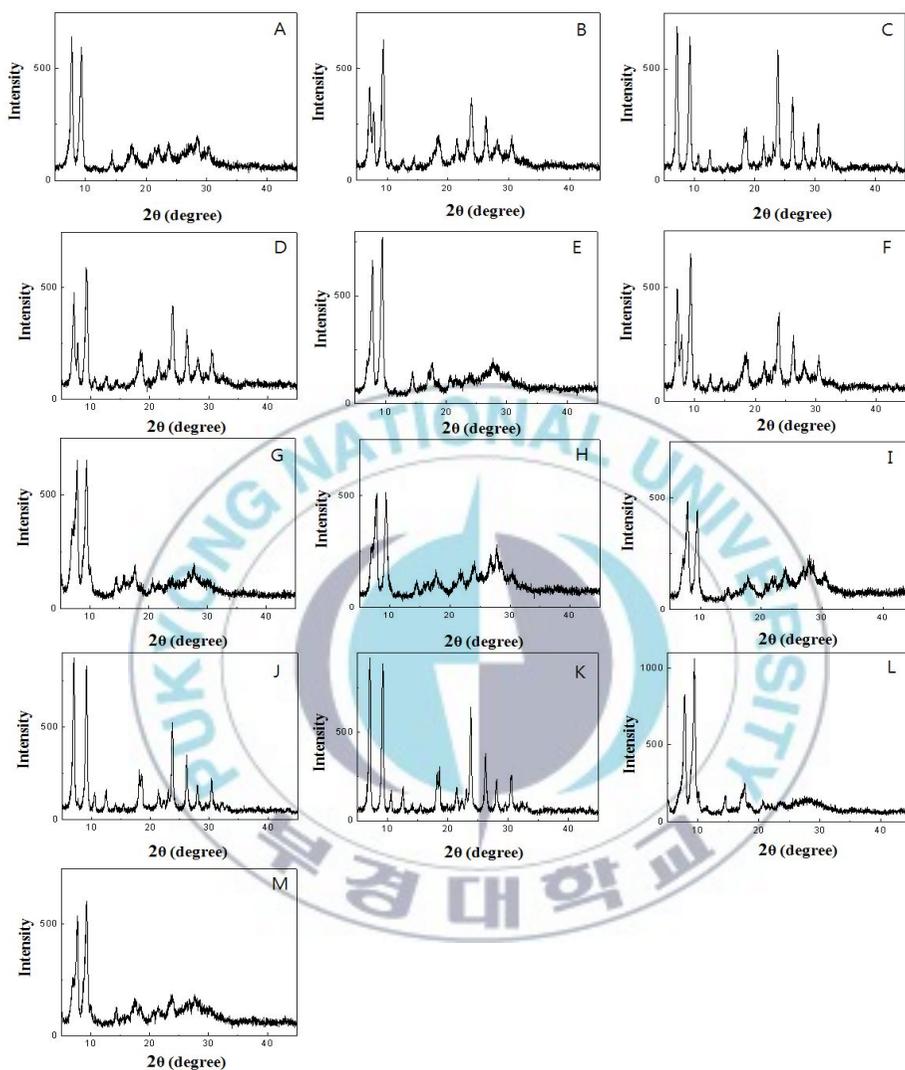


Figure 1-14. XRD patterns of samples after milling with various solvents; (A) standard sample (B) hexane, (C) toluene, (D) ethyl ether, (E) isobutyl alcohol, (F) ethyl acetate, (G) DEG, (H) methanol, (I) ethanol, (J) DMF, (K) NMP, (L) EG and (M) DMSO.

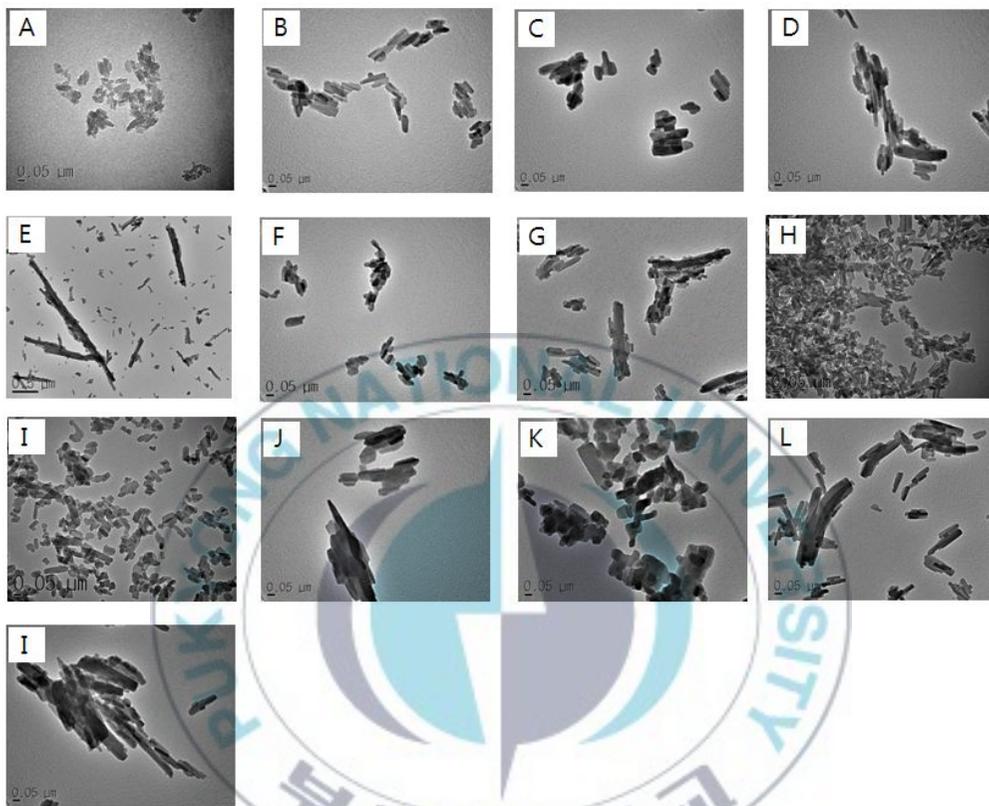


Figure 1-15. TEM pictures of samples after milling with various solvents; (A) standard sample (B) hexane, (C) toluen, (D) ethyl ether , (E) isobutyl alcohol , (F) ethyl acetate, (G) DEG , (H) methanol, (I) ethanol, (J) DMF, (K) NMP, (L) EG and (M) DMSO.

4.3 분산제별 특성

불밀 공정에서는 통해 분쇄 과정에서 ϵ 상의 동프탈로시아닌은 물리적인 힘에 의해 열역학적으로 불안정한 상태인 α 상으로 상전이를 일으키게 된다. 상전이가 일어나게 되면 색상도 변하므로 LCD 칼라필터에 적용될 수 없다. 따라서 우수한 물성의 ϵ 상 동프탈로시아닌을 얻기 위해서는 밀링을 통해 입자크기를 분쇄하여 작게하는 것이 매우 중요하며 분쇄된 입자의 재응집을 방지하여 분산성 향상시켜야 하며, 밀링시 ϵ 상의 전이를 억제하여야 한다. 따라서 3.4.1절의 방법으로 분쇄된 시료중 ϵ 상의 전이가 일어나지 않고 동일 시간에서 입자의 나노화 효과가 큰 ethanol을 사용하였고, 불밀시 상전이 억제, 분산성 향상, 재응집 방지를 위해 여러 분산제(프탈로시아닌 유도체, 나프탈렌 유도체, BYK 분산제) 0.3 g을 투입하여 실험을 진행 하였다.

불밀 공정후의 제조된 시료들의 결정상, 결정크기 및 입자크기를 Table 1-2에 나타내었으며, X선 회절 패턴을 Figure 1-16, TEM 분석을 Figure 1-17에 나타내었다.

주어진 결과들을 살펴보면 전반적으로 프탈로시아닌 유도체, 나프탈렌 유도체 N-(2-ethylphenyl)-3-hydronaphthalene-2-carboxamide (NP-AS), 2-aminonaphthalene-1-sulfonic acid (NP-TO), 2-naphthol(NP-B), 안트라센유도체 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonic acid sodium salt (Ant-BA)등의 경우 밀링시 ϵ 상이 80% 이상으로 높은 상전이 억제효과를 확인하였으나 BYK분산제의 경우 50%이하로 상전이 억제 효과가 좋지 못한것을 확인하였다.

Table 1-2. Crystal phase of the samples after ball milling with ethanol solvent for various dispersing agents

Sample	Solvent	Dispersing agent	ϵ -crystal phase ^a (%)	Crystal size (nm)	Patical size (nm)
standard	-	-	88	17.6	30-50
D0		no addition	60	6.4	
D1		Pc-IMID	82	15	
D2		Pc-SO ₄	73	13	
D3		Pc-OC	89	15	
D4		Pc-COOH	81	19	
D5		Pc-COOH + Pc-SO ₄	83	15	
D6		SubPc	84	15	
D7		NP-AS	90	17	
D8	ethanol	NP-TO	94	15	20-50
D9		NP-S	87	15	
D10		NP-B	90	15	
D11		Ant-BA	90	21	
D12		PR177	83	19	
D13		PB60	90	18	
D14		BYK163	0	7.9	
D15		BYK2000	40	6.6	
D16		BYK2001	59	6	

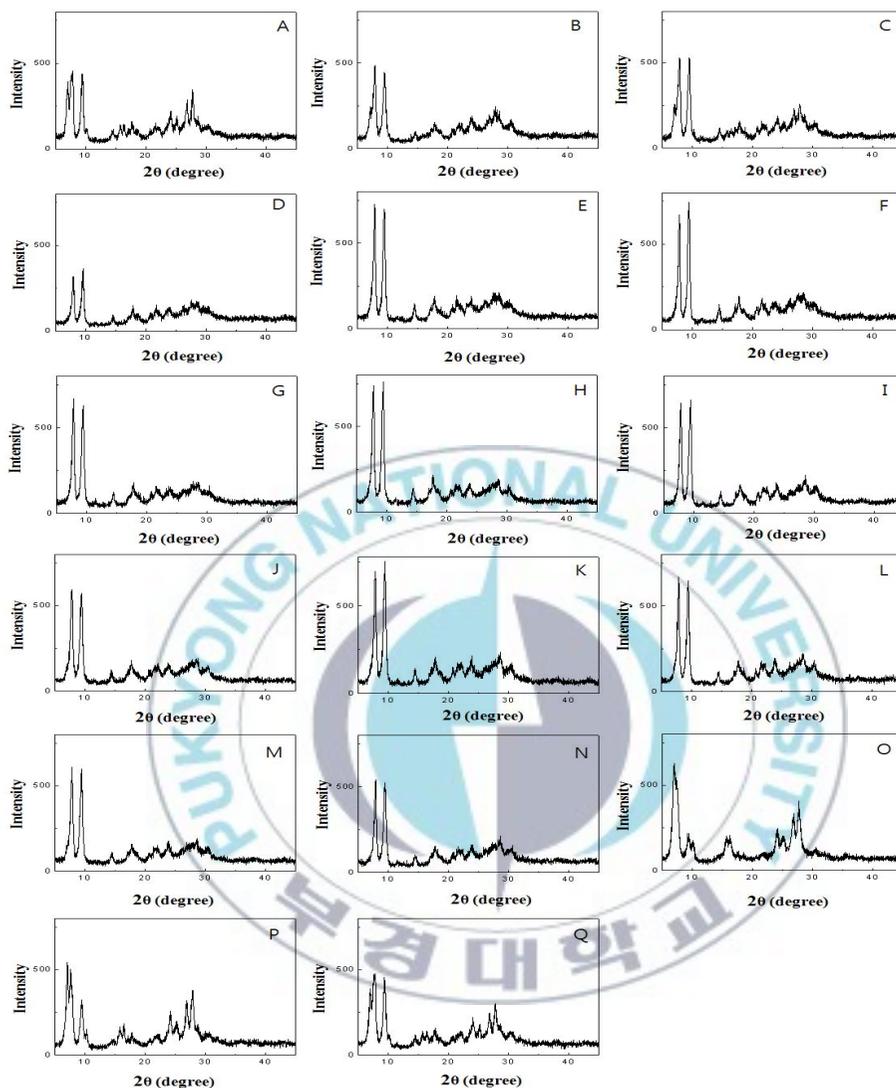


Figure 1-16. XRD patterns of samples after milling with ethanol solvent for various dispersing agents; (A) No addition, (B) Pc-IMID, (B) Pc-SO₄, (D) Pc-OC, (E) Pc-COOH, (F) Pc-COOH+ Pc-SO₄, (G) SubPc, (H) NP-AS, (I) NP-TO, (J) NP-S, (K) NP-B, (L) Ant-BA, (M) PR177, (N) PB60, (O) BYK163, (P) BYK2000 and (Q) BYK2001.

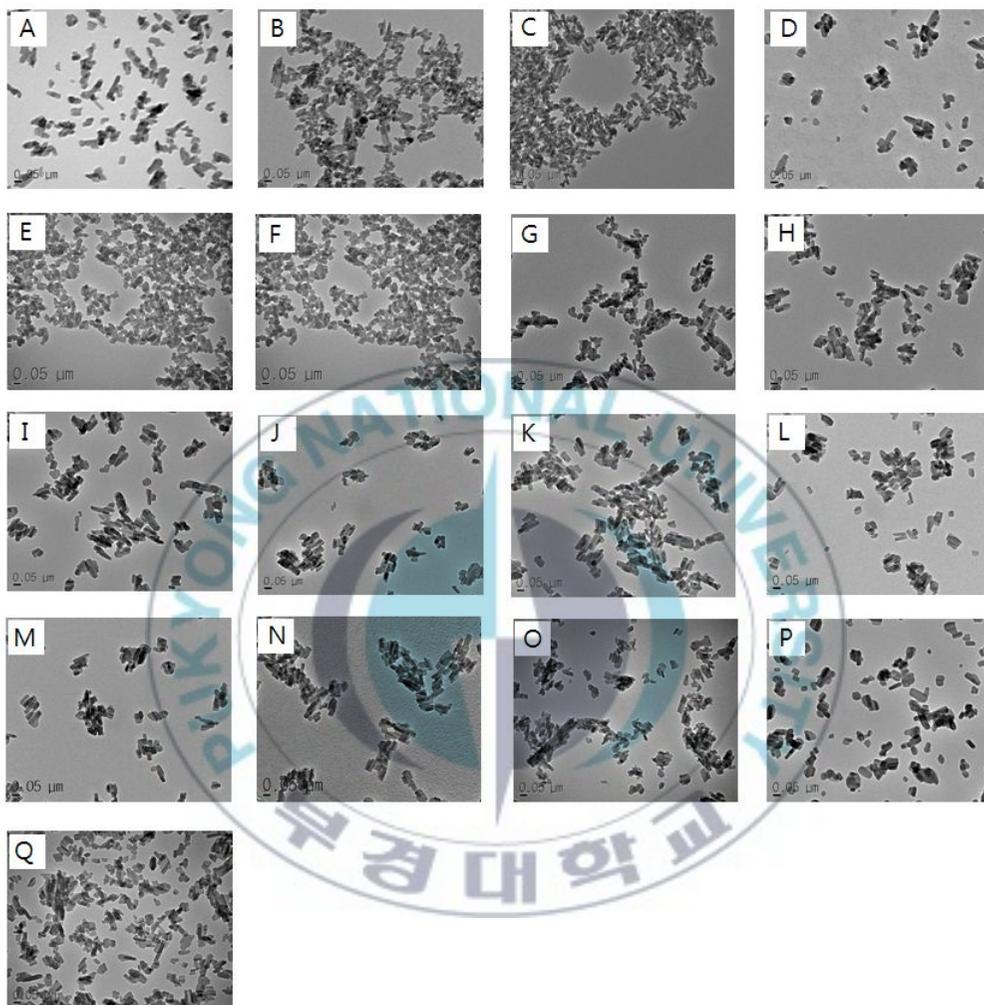


Figure 1-17. TEM pictures of samples after milling with ethanol solvent for various dispersing agents; (A) No addition, (B) Pc-IMID, (B) Pc-SO₄, (D) Pc-OC, (E) Pc-COOH, (F) Pc-COOH+ Pc-SO₄, (G) SubPc , (H) NP-AS, (I) NP-TO, (J) NP-S, (K) NP-B, (L) Ant-BA, (M) PR177, (N) PB60, (O) BYK163, (P) BYK2000 and (Q) BYK2001.

4.4 공정별 특성

4.4.1 불밀 공정

불밀 공정은 3.4.1절의 방법으로 실험을 진행하였으며, 공정 특성상 회전하면서 용질과 지코니아 비드가 서로 섞여 부딪히면서 분쇄 및 분산되며 회전시 밀링 용기 벽을 타고 비드가 올라가서 떨어지는 낙하 충돌에 의한 분산성 영향이 크기 때문에 400 RPM 이상의 속도에서는 원심력에 의해 비드가 벽을 타고 같이 회전하므로 분산효율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

상용화를 위해 1L 밀링 용기에 직경 0.5 mm 비드 1 kg, 직경 5 mm 비드 500 g을 투입 후, ethanol 650 ml에 분산제 Ant-BA을 1.6 g 분산시킨 후 투입한 후, ϵ 상 동프탈로시아닌 크루드를 10 g, 20 g, 40 g을 각각 투입시킨 후 불밀링 하였다. 샘플링을 통해 시료의 입자 크기가 50 nm 이하로 분쇄시 실험을 종료후 결정상을 측정하였다. 400 RPM에서 마이크로 입자 크기의 ϵ 상 동프탈로시아닌 Crude를 50 nm 이하로 나노화 하기 위해서는 최소 5일 정도의 시간이 소요 되었다. 크루드의 투입량이 증가 할수록 밀링 효율이 많이 떨어 지는것을 X-선 회절 분석 Figure 1-18 와 TEM 분석 Figure 1-19에서 확인하였다. 즉, 나노분산 시 ϵ 상 전이는 일어나지 않았으나 입자가 분쇄가 잘 이루어지 않아 회절 피크 강도가 높고, 밀링의 장시간에 따른 공정 효율성이 많이 떨어져 상용화 가능성이 부족하다고 사료된다.

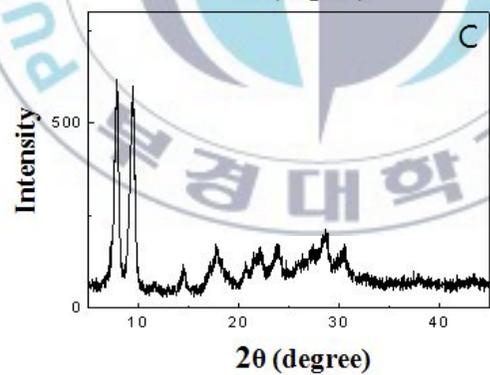
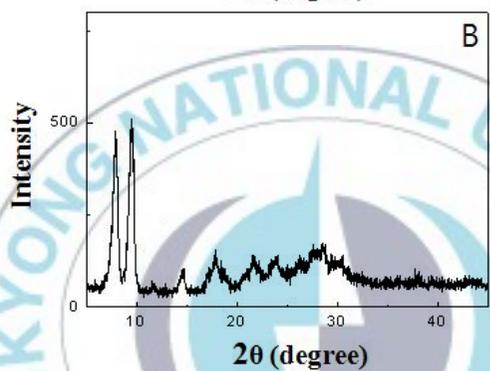
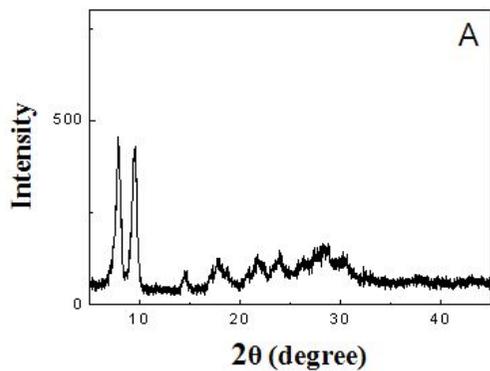


Figure 1-18. XRD patterns of samples after milling with ethanol solvent for various crude and milling time; (A) crude 10g for 5 day, (B) crude 20 g for 8 day, and (C) crude 40 g for 12 day.

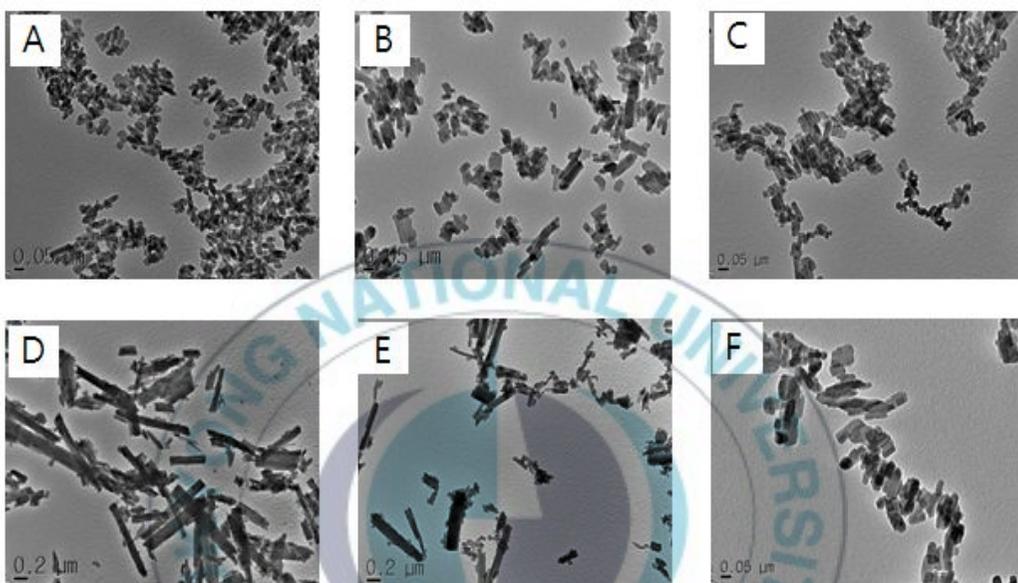


Figure 1-19. TEM pictures of samples after milling with ethanol solvent for various crude and milling time; (A) crude 10 g for 5 day, (B) crude 20 g for 5 day, (C) crude 40 g for 5 day, (E) crude 40 g for 8 day and (F) crude 40 g for 12 day.

4.4.2 비드밀 공정

비드밀 공정은 3.4.2절의 방법으로 3 h 동안 분산 및 분쇄 하여 ϵ 상의 동 프탈로시아닌 crude에서 α 상의 나노화된 시료(B1)를 얻었다. 볼밀 공정과 달리 낙하 충돌에 의한 방식이 아니라 고속 교반기의 회전에 의해 비드를 회전 시키는 방식이므로 볼밀 공정으로 5일 동안 분쇄한 시료와 같은 입자 크기로 짧은 공정시간 내에 우수한 분쇄 및 분산 결과를 확인하였고, 이의 입자 사진을 Figure 1-20에 나타내었다. 단시간 내의 빠른 회전에 의해 물리적 충격이 급속히 가해져 높은 에너지에 기인되어 상변화 및 온도가 상승하는 단점으로 인해 ϵ 상에서 α 상으로 상전이가 일어난 것을 확인하였고, 이의 XRD 패턴을 Figure 1-21에 나타내었다.



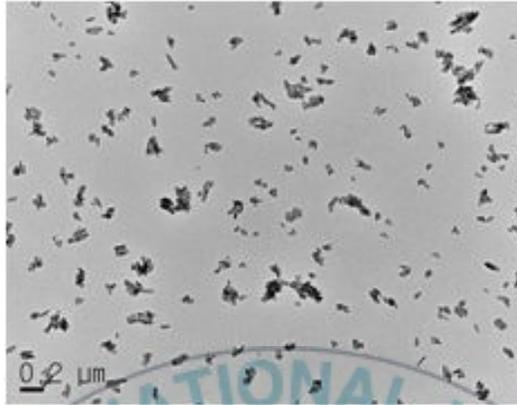


Figure 1-20. TEM picture of sample(B1) prepared after bead milling for 3 h.

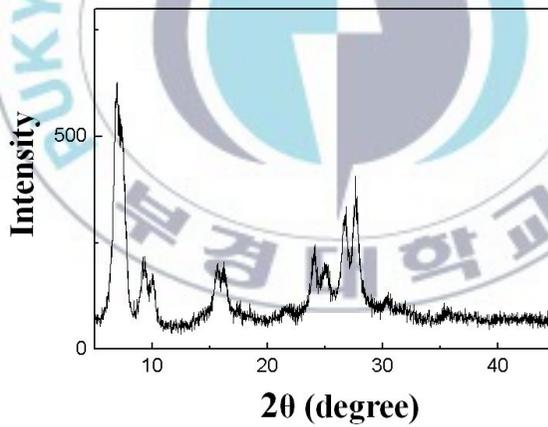


Figure 1-21. XRD patterns of sample(B1) prepared after bead milling for 3 h.

4.4.3 하이브리드 공정

4.4.2절의 방법으로 실험을 진행하였으며 비드밀의 빠른 분쇄 방식을 이용하여 ϵ 상이 α 상으로 전이되기 이전 공정시간인 30 min 동안 분쇄한 후 밀링액을 볼밀용기에 옮겨 담아 3 일 동안 밀링을 진행 하였다. 주어진 Figure 1-22와 같이 X-선 회절 분석결과, ϵ 상이 전이 되지 않은 것을 확인하였다. Figure 1-23의 TEM 분석결과 50 nm 이하의 시료의 입자크기를 확인하였으며 Figure 1-21에 나타내었다. 비드밀 공정후 소량이 α 상으로 전이 되었고, 볼밀 공정시 투입된 분산제에 의해 최종 생성물에는 ϵ 상만 존재하였다. 이는 분산제에 의해 α 상이 ϵ 상으로 변화는 분자의 입체 장애 및 이온화 포텐셜에 의해서 변화 되는 것으로, 즉 알콜류 용매의 π electron donating과 상변화에 상관 관계에서 산소-홀 전자쌍과 프탈로시아닌의 상호작용에 의해 π 전자밀도의 변화로 인하여 상변화가 일어나는 것으로 사료된다.

따라서, 하이브리드 공정 방식을 통하여 시료의 40 g 이상 밀링시 10 일 이상 소요된 나노화 공정을 3 일 안으로 축소하여 밀링 효율을 향상시킬수 있음을 확인하였다[34].

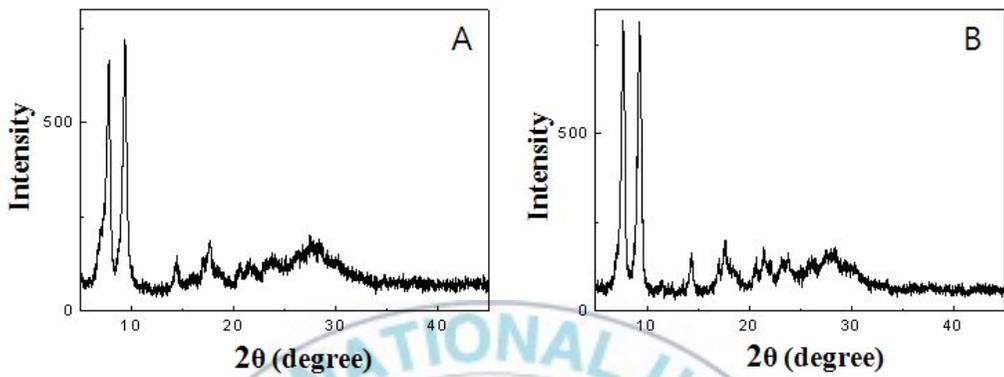


Figure 1-22. XRD patterns of samples prepared after a (A) bead milling for 30 min, and than (B) ball mill for 3 days.

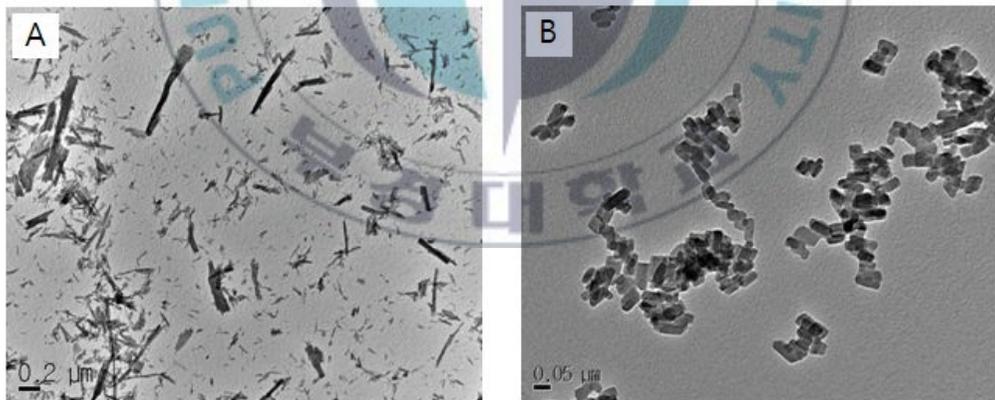
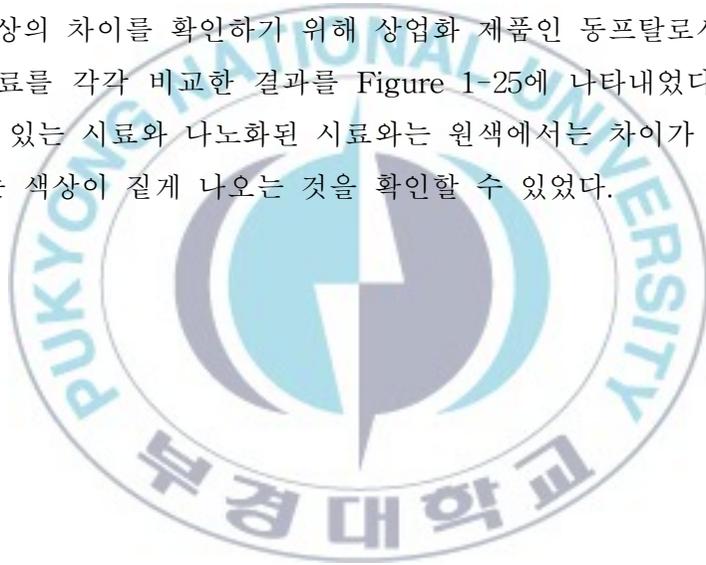


Figure 1-23. TEM pictures of samples prepared after a (A) bead milling for 30 min, and than (B) ball mill for 3 days.

4.5 색상 Test

4.5.1 전색 측정

합성하여 불빛 공정으로 나노화된 안료의 색상을 비교 하기 위해서 3.5.6절 에서의 방법으로 전색하여 전색 테스트한 결과를 Figure 1-24에 나타내었다. ϵ 상 동프탈로시아닌 crude 상태는 원색 뿐만 아니라 착색도 색의 농도가 옅고, 선명하지 못하고 얼룩이 심하였지만, 나노화된 동프탈로시아닌은 보다 선명한 색상 및 착색력이 향상되어 색상이 얼룩이 저하되어 선명하고 은패력이 향상된 것을 확인할 수 있다. 나노화 공정시 분산제별 색상의 차이를 확인하기 위해 상업화 제품인 동프탈로시아닌과 나노화된 시료를 각각 비교한 결과를 Figure 1-25에 나타내었다. 상업화되어 쓰이고 있는 시료와 나노화된 시료와는 원색에서는 차이가 미미하지만 착색에서는 색상이 짙게 나오는 것을 확인할 수 있었다.



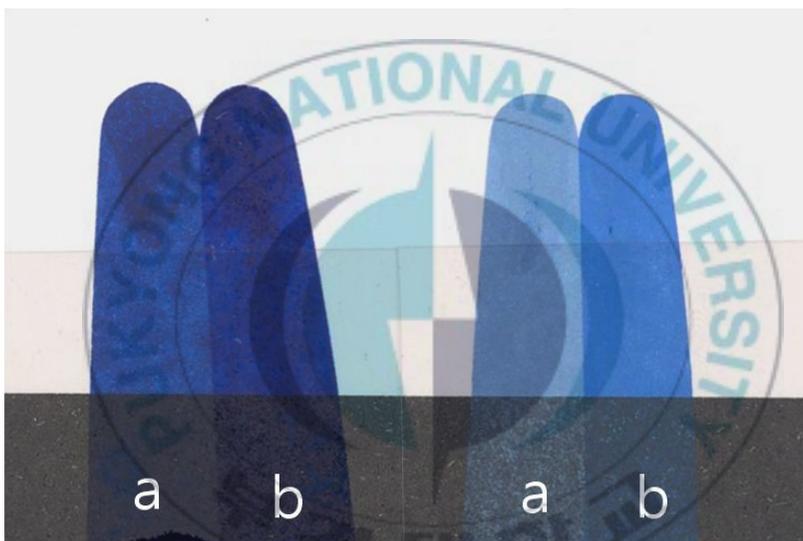


Figure 1-24. Color test of samples; (a) ϵ -CuPc crude, and (b) ϵ -CuPc prepared after milling.



Figure 1-25. Color test of samples prepared after milling with various dispersing agents; (a) D4, (b) commercial sample, (c) D5, (d) D6, (e) D7 and (f) D8.

*Symbol was in Table 1-2. described

4.5.2 색도도 및 색조도 측정

합성하여 불밀 공정으로 나노화된 시료의 색상 및 밝기의 차이를 상업적제품 칼라필터 안료와 정확하게 비교 분석하기 위하여 3.5.6.2절의 방법으로 만들어진 OHP 필름을 색차계를 이용하여 비교 분석하였다.

4.5.2.1 용매별 특성

합성한 시료를 3.4.1절의 방법으로 안료화 하여 용매에 따른 색상 차이를, 상업적 제품과 비교하여 분석하여 Table 1-3. 과 Figure 1-26에 나타내었다.

표준시료와 비교시 적색도(a)의 경우, 극성도가 0~5 와 6.4~7.2 사이의 용매를 적용했을때 표준시료에 비해 10이상의 적색도 차이를 보였으며 극성도 5.1~5.2에서의 methanol 과 ethanol의 용매를 적용하였을때 표준시료에 비해 7~8정도의 가장 작은 차이를 보였으며, 황색도(b)의 경우, 표준시료에 비해 3~4정도의 가장 작은 차이를 나타내었다. Figure 1-27 살펴보면, 백색도(L)는 경향성을 보이지 않고 51~56사이 값으로 5정도의 차이를 나타내었다. 색차값 비교 결과 불밀 공정시 5정도의 극성도를 가지는 알코올류의 용매가 표준시료와 색차값이 비슷한 것을 확인하였으며, 특히 ethanol 용매를 사용한 시료가 가장 가까운 색차특성을 나타내었다.

Table 1-3. CIELAB L*, a*, b*, of samples prepared after milling with various solvents

Sample	Kind of Solvent	Polarity	L (whiteness)	a (redness)	b (yellowness)	ΔE (overall color difference)
standard	-	-	53	-6.77	-50.06	-
S1	hexane	0	54.67	-17.1	-40.27	14.33
S2	toluen	2.4	56.62	-21.57	-36.68	20.27
S3	ethyl ether	2.8	55.16	-18.8	-39.02	16.47
S5	ethyl acetate	4.4	54.34	-17.5	-42.05	14.43
S6	DEG	5.0	53.52	-13.87	-45.61	8.39
S7	methanol	5.1	53.12	-8.44	-46.27	3.56
S8	ethanol	5.2	52.94	-7.32	-47.38	2.72
S9	DMF	6.4	55.86	-20.71	-34.16	21.34
S10	NMP	6.7	56.35	-20.47	-35.05	20.59
S11	EG	6.9	51.28	-10.45	-34.91	15.68
S12	DMSO	7.2	52.32	-12.31	-41.51	10.21

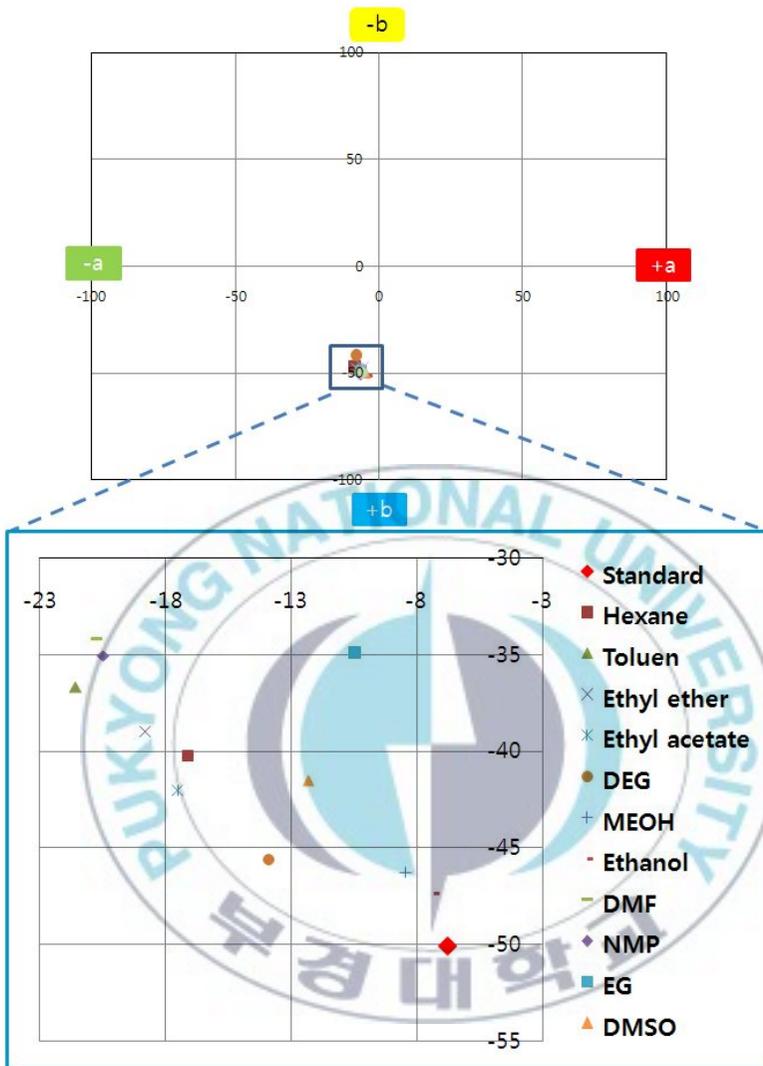


Figure 1-26. CIELAB a^* , b^* chromaticity diagram of samples prepared after milling with various solvents.

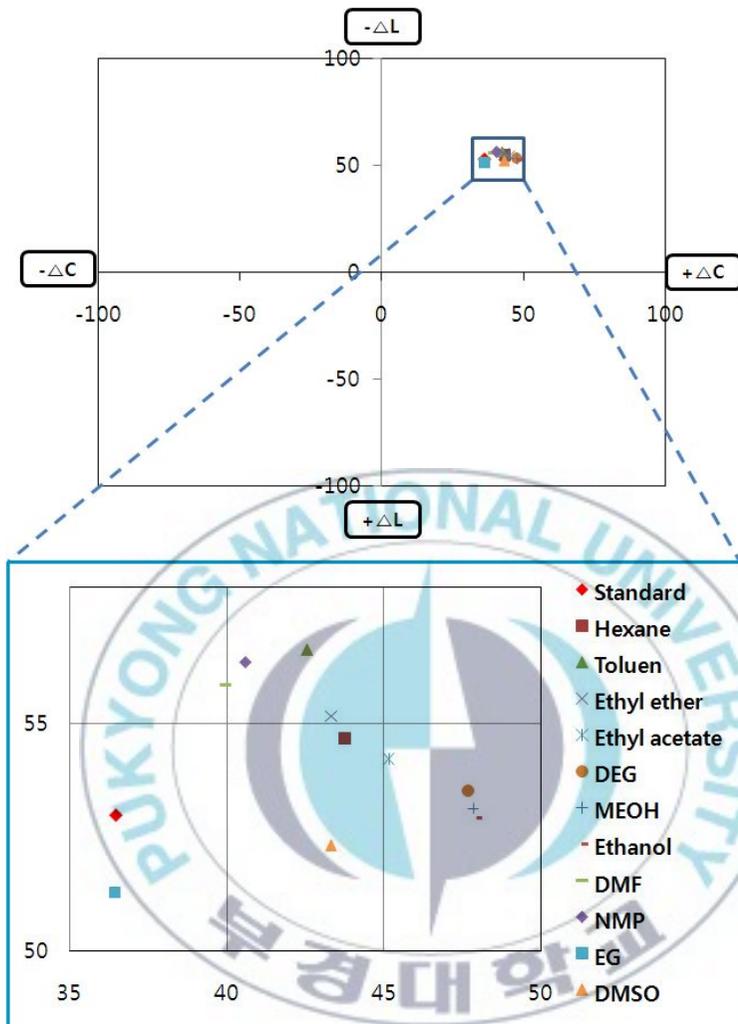


Figure 1-27. CIELAB c^* , L^* tone diagram of samples prepared after milling with various solvents.

4.5.2.2 분산제별 특성

합성한 시료를 3.4.1절과 같은 방법으로 안료화 하여 분산제에 따른 색상 차이를 상업적 제품인 표준시료와 비교하여 분석하여 Table 1-4 와 Figure 1-28과 1-29에 나타내었다.

분산제별 색도도 및 색조도 분석 결과, 프탈로시아닌 유도체 (D1~D5)의 경우 표준시료에 비해 greenish 하면서도 yellowish한 경향성을 나타내었다. 프탈로시아닌의 경우 치환기를 도입하게 되면 청색에서 녹색으로 변하는 경향성을 가지므로 분산제 도입시 greenish한 경향성을 나타내는 것을 확인하였다. 나프탈렌 유도체의 경우, 색상이 흰색이지만 표준시료에 비해 대체적으로 bluerish한 경향성을 나타내었다. PR177 (Pigment red 177) 경우, 적색을 띄므로 분산제로 도입시 reddish한 색상을 확인하였다. SubPc의 경우 색상이 보라색을 가지며 분산제 도입시 yellowish 하면서도 reddish한 색상을 나타내었다. 즉, 분산제 색상에 따라 나노화한 시료에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. 색상차 ΔE 를 비교 분석시 Naphtalene 유도체를 사용하여 나노화된 시료 (D7~D10)가 표준시료와 가장 비슷한 색상을 나타내므로 칼라필터 적용시 가장 적합한 것으로 판단되었다.

Table 1-4. CIELAB L*, a*, b*, of samples prepared after milling with various dispersing agents

Sample name	Solvent	Dispersing agent	L (whiteness)	a (redness)	b (yellowness)	ΔE (overall color difference)
standard	-	-	53	-6.77	-50.06	-
D1		Pc-IMID	52.23	-6.77	-50.06	3.22
D2		Pc-SO ₄	52.6	-8.3	-47.32	1.47
D3		Pc-OC	52.02	-7.17	-48.7	1.62
D4		Pc-COOH	52.83	-6.95	-48.78	1.82
D5		Pc-COOH + Pc-SO ₄	51.31	-7.55	-48.42	8.49
D6		SubPc	52.45	-7.86	-41.81	1.66
D7	ethanol	NP-AS	51.87	-6.23	-49.44	0.99
D8		NP-TO	52.64	-4.35	-51.24	2.53
D9		NP-S	51.96	-7.25	-50.87	1.01
D10		NP-B	51.84	-6.41	-48.64	1.66
D11		Ant-BA	52.18	-6.12	-49.05	1.9
D12		PR177	50.76	-5.05	-49.97	3.52
D13		PB60	52.26	-5.43	-47.68	1.59
D15		BYK2000	52.62	-7.1	-48.69	1.21

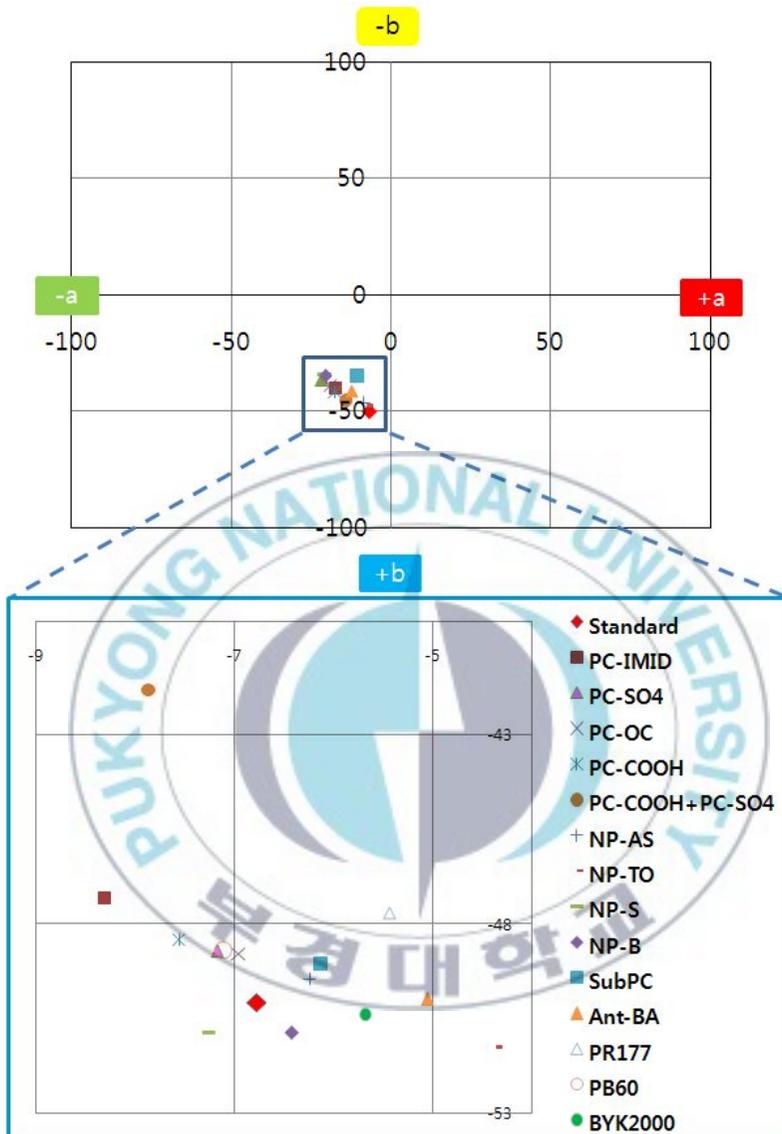


Figure 1-28. CIELAB a*,b* chromaticity diagram of samples prepared after milling with various dispersing agents.

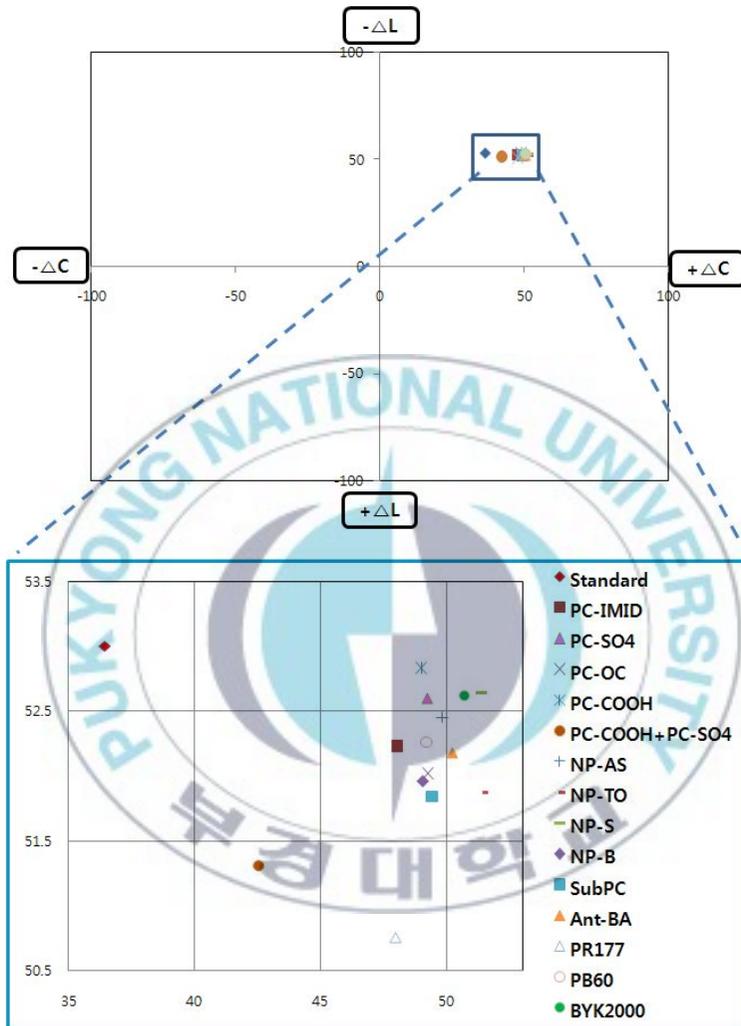


Figure 1-29. CIELAB c^* , L^* tone diagram of samples prepared after milling with various dispersing agents.

4.6 분광학적 특성

LCD 칼라 필터용 광원으로로서 레드 (R), 그린 (G), 블루 (B)에 중에 블루는 440 nm의 휘선을 특성으로 하며 선명한 색상을 구현하기 위해서 440 nm에서 최대 투과율을 가지는 것이 최적의 광학적 특성이다. 광학적 특성을 비교하여 칼라필터로의 적용 여부 및 합성된 시료의 분광학적 특성을 확인 하기 위하여 3.5.6.2절의 방법으로 나노화된 시료 1 g에 에탄올 20ml, PMMA 수지 0.5 g을 페인트 셰이커로 1 h 동안 분산시켜 OHP 필름에 bar코팅을 하여 70℃에서 1분간 건조 시킨후, UV 분광 광도계 (M-3150, shimadzu Co., Ltd)를 이용하여 UV-Vis 투과도를 비교 분석하였다.



4.6.1 결정상별 특성

결정상 거동에 따른 분광학적 특성을 비교 분석하기 위하여 ϵ 상 동프탈로시아닌 crude을 나노화시 분산제를 첨가하지 않은 시료를 사용하였다. α 상의 경우 4.4.2절의 비드밀 방법으로 얻어지 시료 B1를, β 상의 경우 시료 S2를, ϵ 상의 경우 시료 S8를 선택하였다. 이들의 특성분석 결과를 Figure 1-30과 Table 1-5에 나타내었다. 결정상에 따른 투과율은 β 상이 가장 높게 나타났으며 CuPc시료는 결정상에 따라 $\epsilon < \alpha < \beta$ 상 순으로 UV-vis transmittance의 $\lambda(\max)$ 및 투과율 값을 확인하였다.

Table 1-5. Properties of samples prepared by ball mill and bead mill

Sample	Partical size(nm)	Crystal phase	$\lambda(\max)$	Transmittance(%)
B1	30~50	α	491	64.06
S2	30~50	β	497	66.16
S8	30~50	ϵ	480	57.90

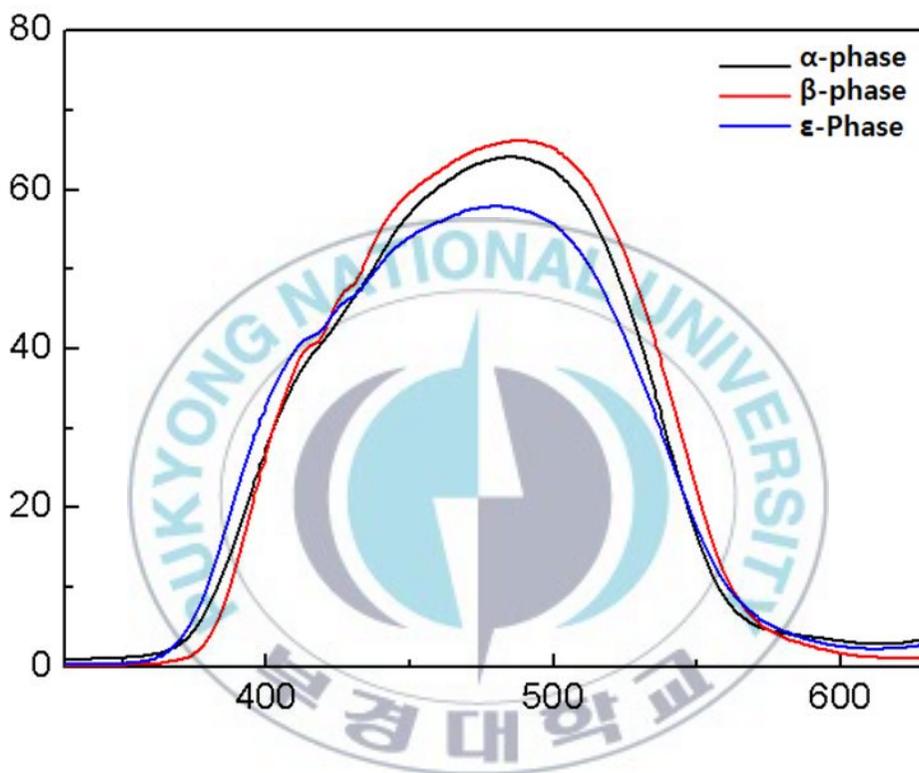


Figure 1-30. UV-vis transmittance spectra of α -, β - and ϵ -phase CuPc samples prepared after milling.

4.6.2 용매별 특성

불밀 공정시 용매에 따른 입자 크기 및 결정성이 변화에 의한 분광학적 특성을 조사하기 위하여 3.5.6.2절의 방법으로 만들어진 필름을 용매에 따라서 분광학적 특성을 Figure 1-31과 Table 1-6에 나타내었다.

극성도가 높은용매 DMSO, EG, NMP, DMF의 경우 투과율이 떨어지는 것을 확인하였다. 극성도가 낮은용매 hexane, toluen, ethyl ether, DEG, ethanol 경우 투과율이 높게 나타나는것을 확인하였다. 하지만, hexane, toluen, ethyl ether의 경우 β 상으로 결정상이 전이된 것을 확인하였으며, DEG용매의 경우 투과율이 가장 높으며 ε 결정상을 가지는 반면 입자크기가 50-500 nm로 입자분쇄 효과가 떨어지는것을 확인하였다. 반면, ethanol의 경우 투과율이 높으면서 ε 결정상을 유지하고 입자크기가 30-50 nm로 나노화가 잘 이루어져 ethanol 용매가 불밀 공정시 가장 이상적인 것을 분광학적 특성, 결정상 및 입자크기의 비교 분석을 통하여 확인하였다.

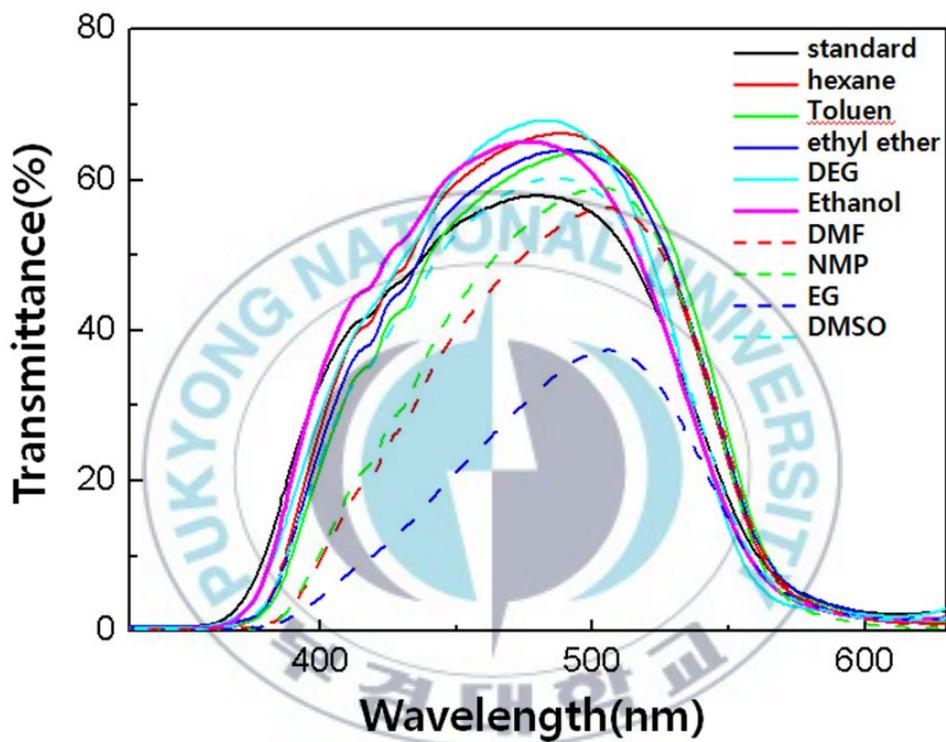


Figure 1-31. UV-vis transmittance spectra of samples prepared after milling with various solvents.

Table 1-6 Crystal phase, particle size and $\lambda(\max)$, transmittance of samples prepared after ball milling with various solvents

Sample	Kind of solvent	Polarity	Particle size	Crystal phase	$\lambda(\max)$	Transmittance (%)
standard	-	-	30~50	ϵ	480	57.84
S1	hexane	0	30~50	$\beta + \epsilon$	488	65.87
S2	toluen	2.4	100~300	β	497	63.57
S3	ethyl ether	2.8	50~3 μm	β	489	63.75
S6	DEG	5.0	50~500	ϵ	481	67.87
S8	ethanol	5.2	20~50	ϵ	473	65.04
S9	DMF	6.4	20~50	β	506	56.20
S10	NMP	6.7	70~200	β	503	58.93
S11	EG	6.9	40~200	ϵ	505	37.33
S12	DMSO	7.2	50~1 μm	ϵ	485	60.13

4.6.3 분산제별 특성

3.4.1절과 같은 방법으로 밀링 공정시 합성한 시료를 용매는 상을 가장 잘 유지하면서 나노화가 잘되는 ethanol을 사용하여 안료화 하여 분산제에 따른 투과율 차이를 상업적으로 사용되는 standard 샘플과 비교하여 분석하여 Table 1-7에 나타내어 그 특성을 비교 분석 하였다. 분산성 향상 및 입체장애 효과를 도입해 분산 안정성을 향상시키기 위해 Phthalocyanine유도체의 투과율을 Figure 1-32에 나타내었다. PC-COOH + PC-SO₄의 복합 유도체 사용시 투과율이 떨어지며 UV-vis transmittance가 red shift 하는것을 확인 하였다. 프탈로시아닌의 경우 치환기 도입시 Greenish한 청색으로 변하므로 프탈로시아닌의 카르복실기 유도체 PC-COOH와 설폰닐기유도체 PC-SO₄의 Greenish한 청색의 색상이 Reddish한 청색을 띄는 ε상 동프탈로시아닌의 색상에 영향을 주어 단일 유도체를 사용한것 보다 더 투과율 저하 및 red shift가 일어난 것으로 사료된다. 그 밖의 분산제 Red 177, PB60, Ant-BA의 투과율을 Figure 1-34에 나타내었다. 비교 분석시 70% 정도의 투과율과 470nm 정도의 λ(max)값을 가지지만 Red177의 경우 짙은 붉은색, PB60의 경우 남색빛을 띄는청색, Ant-BA 경우 다홍색을 띄므로 표준시료화 ε상 동프탈로시아닌의 나노화시 상전이 억제효과는 가지나 Table 1-4에서 색차값 ΔE이 1이상으로 큰 차이를 확인 하였다. Naphtalene유도체의 투과율을 Figure 1-33에 나타내었다. 과우더 상태에서는 흰색을 띄며 용매에 분산시 투명한 색상을 띄므로 볼밀 공정시 색상 저하에 영향이 경미하여 투과율이 70%이상으로 높게 나타나며 특히, NP-S의 경우 가장 높은 투과율을 나타내며 λ(max)값 또한 463nm로 Blue 칼라에 이상적인 440nm에 가장 가까운것을 확인 하였으며 ε상 동프탈로시아닌 나노화 분산제로 NP-S가 적합한 것으로 사료 된다.

Table 1-7. Transmittance and $\lambda(\text{max})$ of samples prepared after milling with ethanol for various dispersing agents

Sample	Dispersing agent	$\lambda(\text{max})$	Transmittance (%)
standard	-	480	57.84
D1	Pc-IMID	476	62.82
D2	Pc-SO ₄	476	64.73
D3	Pc-OC	472	70.75
D4	Pc-COOH	473	70.23
D5	Pc-COOH + Pc-SO ₄	490	57.74
D6	SubPc	470	69.49
D7	NP-AS	471	70.45
D8	NP-TO	470	71.43
D9	NP-S	463	73.07
D10	NP-B	472	70.96
D11	Ant-BA	469	71
D12	PR177	470	69.07
D13	PB60	471	70
D15	BYK2000	471	72

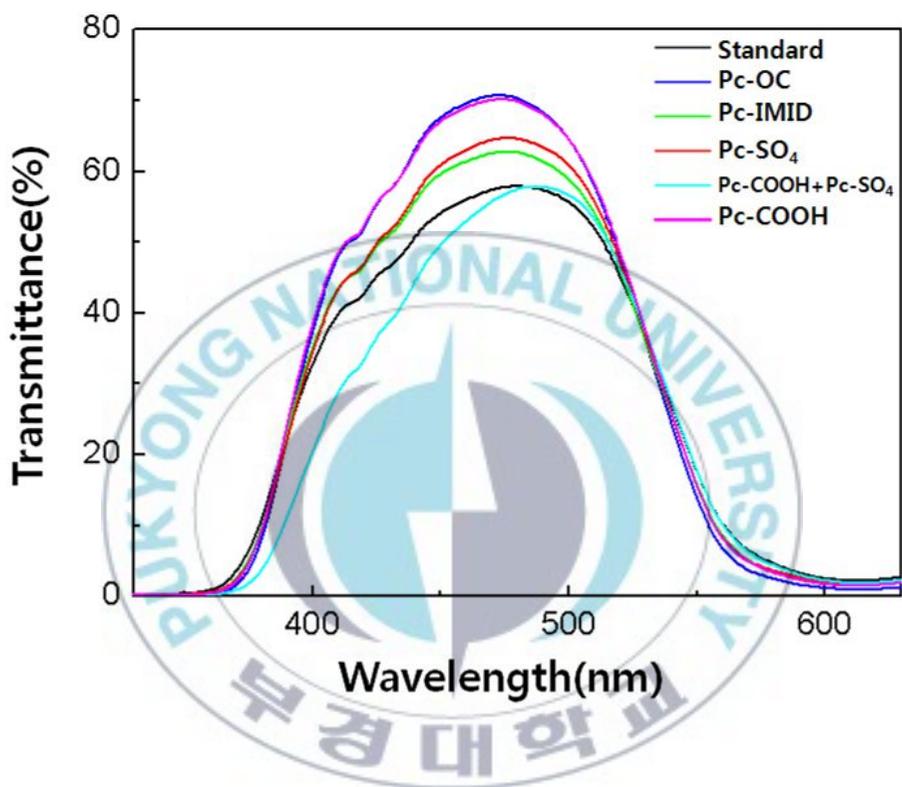


Figure 1-32. UV-vis transmittance spectra of samples prepared after milling with various copper phthalocyanine derivatives.

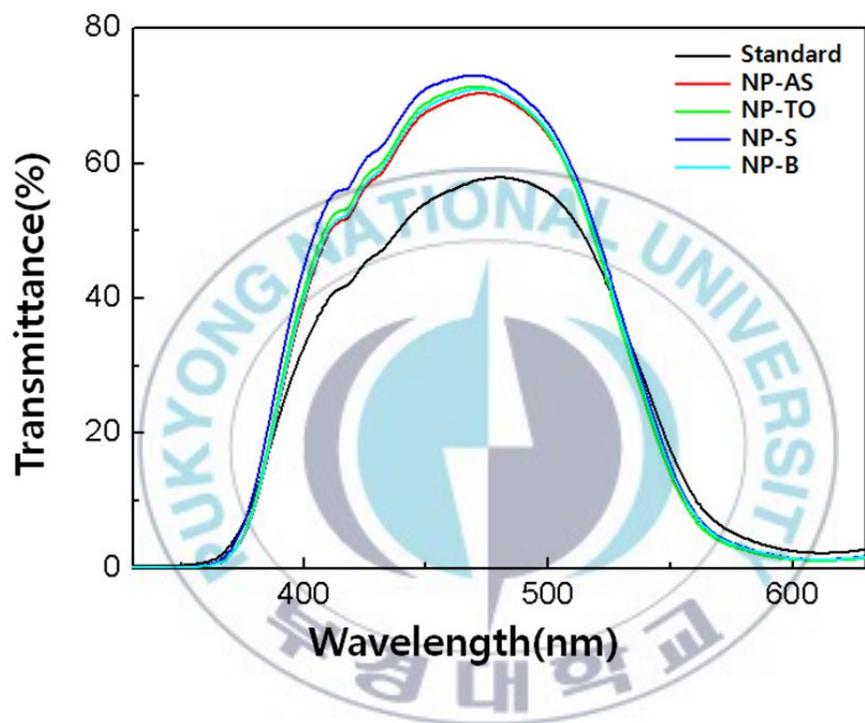


Figure 1-33. UV-vis transmittance spectra of samples prepared after milling with various naphthalene derivatives.

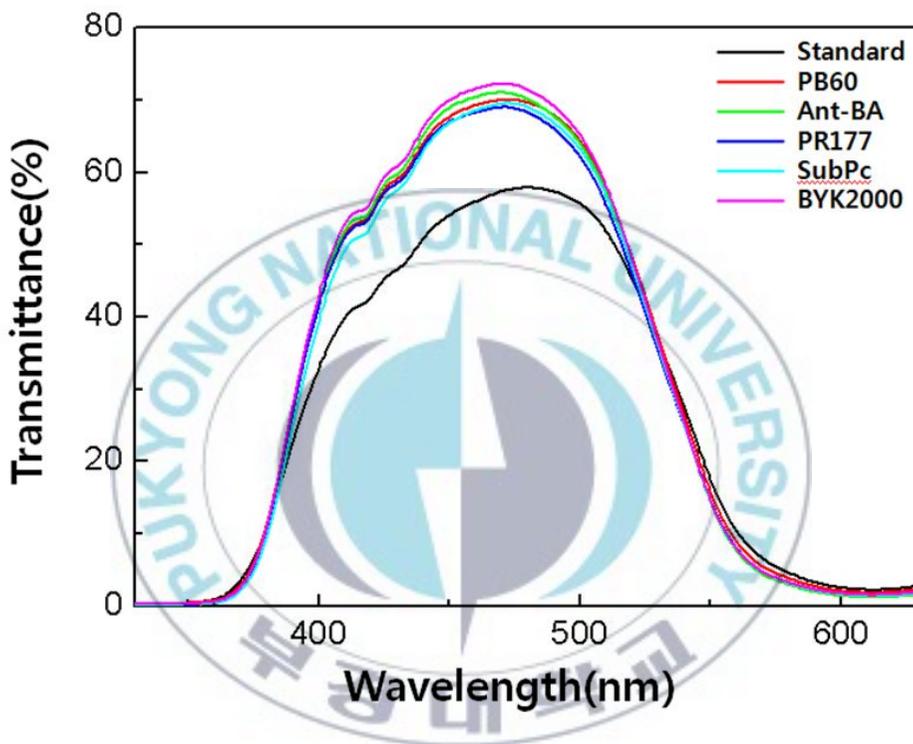


Figure 1-34. UV-vis transmittance spectra of samples prepared after ball milling with various dispersing agents.

4.7 열적 특성

4.7.1 결정상별 특성

결정상 거동에 따른 열적 안정성 및 특성을 비교 분석하기 위하여 ϵ 상 동프탈로시아닌 crude을 나노화시 분산제를 첨가하지 않은 sample을 사용 하였다. α 상의 경우 4.4.2절의 비드밀 방법으로 얻어지 시료 B1를, β 상의 경우 sample S2를, ϵ 상의 시료는 S8를 이용하여 50℃에서 700℃까지 분당 10 ℃의 승온 속도로 공기 분위기에서 TGA를 측정하였다. 분석 결과는 Figure 1-35에 나타내었다. 열분해 온도는 $\alpha < \beta < \epsilon$ 상 순으로 ϵ 상이 가장 안정적인 것으로 확인 되었으며, 350℃에서 570℃ 사이에서 무게가 감소하는 것을 확인 하였고 결정상에 따른 열적 특성의 변화는 차이가 거의 없는 것으로 사료된다.



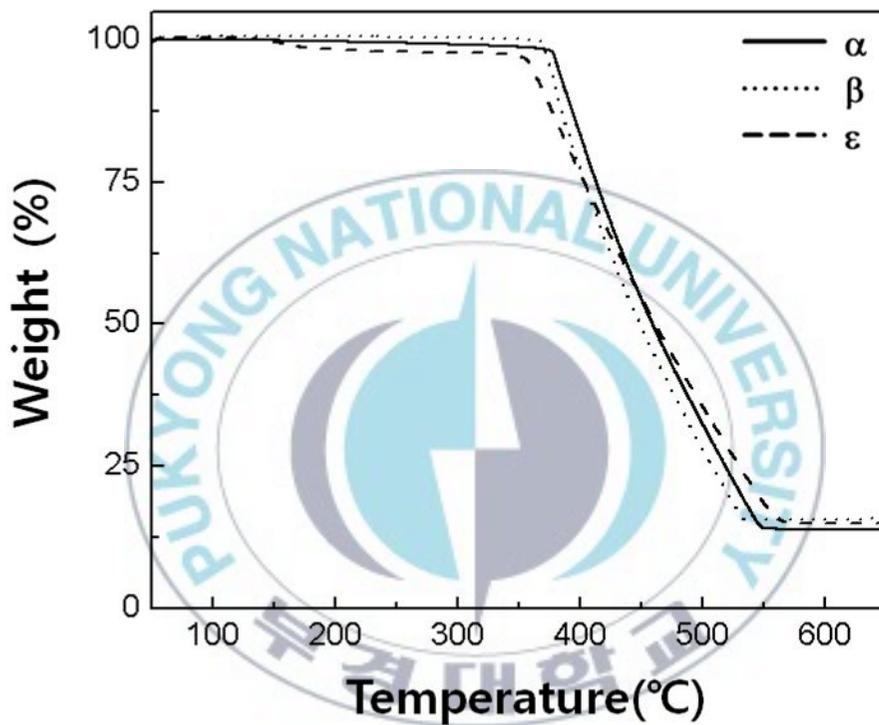


Figure 1-35. Thermal stability of crystal phase.

5. 결 론

LCD칼라 필터 청색안료인 ϵ 상의 동프탈로시아닌을 seed법을 이용하여 CuPc쿠르드를 합성하였고, 쿠르드를 나노화 시키는 과정에서 용매의 종류에 따라 ϵ 상의 상전이 억제효과를 확인하기 위해 볼밀공정에서 여러 용매를 사용하여 연구를 수행하였다. 연구결과를 분석해 보면, 극성도 5정도를 가지는 알콜계열의 용매 중 에탄올이 상전이 억제 효과가 뛰어난 것을 확인하였고, 프탈로시아닌 유도체, 나프탈렌유도체 등 여러 분산제를 도입하여 상전이 억제 효과를 비교분석시 BYK 분산제는 상전이 억제 효과가 없는 것을 확인하였다. 상업적 표준시료와 비교시 NP-S 나프탈렌유도체를 첨가시 가장 유사한 색차값을 확인하였으며 분광학적 특성 또한 NP-S가 가장 높은 투과율을 나타내었다.

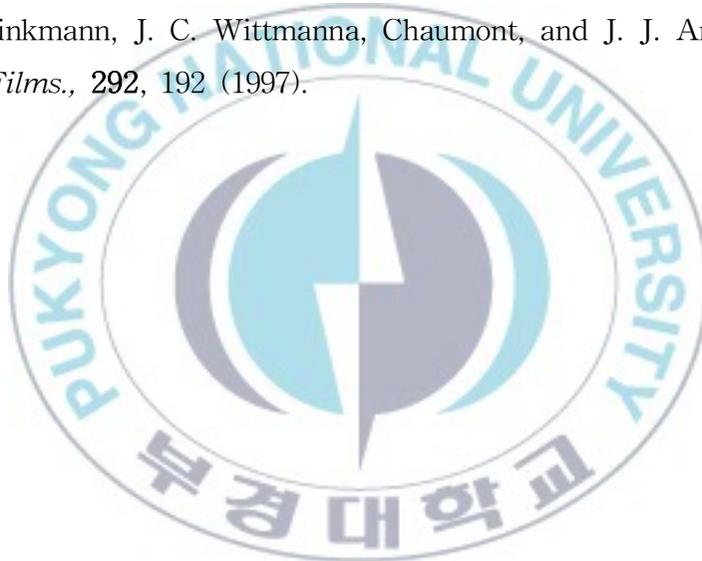


참 고 문 헌

1. R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. Muller-Fieldler, and O. Rosch, *J. Sol-Gel Sci. & Tech.*, **20**, 181 (2001).
2. G. P. Crawford, "Flexible Flat Panel Displays", John Wiley & Sons., England (2005).
3. H. T. Wu, M. J. Lee, and H. M. Lin, *J. of Supercritical Fluids*, **37**, 220, (2006).
4. K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, "The Porphyrin Handbook : Applications of Phthalocyanines", Academic Press, Sandiego (2003).
5. G. Buxbaum, G. Pfaff, "Industrial Inorganic Pigments", Wiley-VCH, Krefeld (2004).
6. W. Herbst, K. Hunger and G. Wilker, "Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications", Wiley-VCH, Weinheim (2004).
7. R. P. Linstead, *Brit. Assoc. Advance. Sci.*, **103**, 465 (1933).
8. J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 615 (1935).
9. F. Dumoulin, M. Durmus, V. Ahsen, and T. Nyokong, *Coordin Chem Rev.*, **254**, 2792 (2010).
10. Z. Bao, A. J. Lovinger and A. Dodabalapur, *Appl Phys Lett.*, **69**, 3066 (1996).
11. H. T. Wu, M. J. Lee, and H. M. Lin, *J. of Supercritical Fluids.*, **37**, 220 (2006).
12. C. D. Craver, C. E. Carraher, "Applied Polymer Science: 21st Century", Elsevier, Kindlington (2000).
13. J. P. Patent 2,517,292 (1996).

14. Z. W. Wicks, "Organic Coatings: Science and Technology", Wiley & sons, Inc., New Jersey, (2007).
15. Y. M. Chen, R. S. Hsu, H. C. Lin, S. J. Chang, S. C. Chen, and J. J. Lin, *J. Colloid Interf Sci.*, **334**, 42 (2009).
16. S. Fu, C. Xu, C. Du, A. Tian, and M. Zhang, *Colloid Surface A.*, **384**, 68 (2011).
17. S. Z. Yıldıız, M. Kucukislamoglu and M. Tuna, *J. Organomet Chem.*, **694**, 4152 (2009).
18. L. Boinovich, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **15**, 297, (2010).
19. J. Dong, S. Chen, D. S. Corti, E. I. Franses, Y. Zhao, H. T. Ng and E. Hanson, *J. Colloid Interface Sci.*, **362**, 33 (2011).
20. J. M. Köhler, W. Fritzsche, "Nanotechnology: An Introduction To Nanostructuring Techniques", Wiley-VCH, Weinheim (2007).
21. U. S. Patent 4,870,164 (1989).
22. U. S. Patent 5,472,494 (1995).
23. H. Watanabe, *Powder Technol.*, **104**, 95 (1999).
24. J. M. Oyarzún, "Pigment Processing: Physico-Chemical Principles", Vincentz, Hannover (2000).
25. J. P. Patent 121,420 (2002).
26. B. N. Achar, K. S. Lokesh, *J. Solid State Chem.*, **177**, 1987 (2004).
27. J. H. Kim, J. Heo, B. M. Kang, D. H. Son, G. D. Lee, S. S. Hong, and S. S. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 154, (2009).
28. M. Dias, R. Mornet, and M. Laloue, *Bioorg. Med. Chem.*, **3**, 361 (1995).
29. A. Siejak, D. Wrobel, and R. M. Ion, *J. Photochem. Photobiol., A*, **181**, 180, (2006).
30. C. Kantar, N. Akdemir, E. Agar, N. Ocak and S. Sasmaz, *Dye and*

- Pigments*, **76**, 7 (2008).
31. A. Siejak, D. Wrobel, P. Siejak, B. Olejarz, and R. M. Ion, *Dyes and Pigments* **83**, 281 (2009).
32. J. Huang, N. Chen, J. Huang, E. Liu, J. Xue, S. Yang, Z. Huang, and J. Sun, *Sci. China. Ser. B.*, **44**, 113 (2001).
33. J. Chen, N. Chen, J. Huang, J. Wang and M. Huang, *Inorg. Chem. Commun.*, **9**, 313, (2006).
34. T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendan, J. Jonsson, A. Hoel, C. G. Granqvist, and S. E. Lindquist, *Phys. Chem. B.*, **107**, 5709 (2003).
35. M. Brinkmann, J. C. Wittmanna, Chaumont, and J. J. Andréa, *Thin Solid Films.*, **292**, 192 (1997).



Chapter II. Benzimidazolone계 Pigment Yellow 154의 합성 및 Autoclave 공정에 따른 결정성의 변화

1. 서 론

2. 이론적 배경

2.1 Azo계 유기안료

1864년에 Peter Gries가 Diazo Coupling 화학반응을 발견함으로써 현재 사용되고 있는 염료의 많은 부분을 차지하고 있는 아조염료 합성의 기초를 이룩했다. 1864년 Peter Gries가 디아조 (카푸링)화학반응이 발명되어 19세기 중반에서 금세기에 걸쳐 많은 안료가 발명되면서 유기안료 시대가 열리게 되었으며, 1908년에 Fast Yellow, 1911년에 Diazo Yellow가 발견되어 본격적인 유기안료 공업화 시대가 시작되었다[1].

방향족 1차아민에 아질산을 작용시켜 디아조늄염을 만들고(디아조화 반응), 이것과 방향족 아민 또는 페놀류를 결합시키면(커플링 반응) 생성된다. 아조기를 포함한 발색공명계에 여러 가지 치환기를 도입함으로써 Greenish Yellow에서 Bluish Green 범위의 넓은 색상 영역을 얻을 수 있다. 아조계 염료는 안트라퀴논계 염료에 비해 색상영역이 넓고 견뢰도가 우수하며 생산 비용이 저렴한 염료로서 전체 염료의 약 50%를 차지하고 있다. 구조중에 Azo radical(-N=N-)을 가진 유기 안료로 분자 내의 아조기의 수에 의해서 아조기 1개인 것을 모노아조, 2개인 것을 디아조, 3개인 것을 트리아조, 4개인 것을 테트라키스아조 라 하고, 트리아조 이상을 폴리아조 라 한다. 색깔은 이 차례에 따라 짙어진다.일반적으로 환원에 의해서 아조기가 절단되어 탈색하므로, 발염(拔染) 및 탈색이 쉽다. 또 화학조성(化學組成)을 바꿈으로써 산성염료 ·염기성염료 ·직접염료 ·매염(媒染) 염료 중 어느 것이나 만들 수 있다. 종류에 따라 다르나, 일반적으로 양모나 견(絹) 등 동물섬유, 무명이나 비스코스 등 식물섬유 등에 널리 사용되며, 합성섬유용 염료로서의 수요도 많다. 아조염료는 시판되는 염료의 절반 이상을 차지한다[2].

2.2 Pigment Yellow 154.

Pigment yellow 154 (P.Y.154)안료는 인쇄 잉크, 플라스틱, 폴리프로필렌 등의 원액 착색, 토너, LCD 칼라필터 용으로도 쓰이는 벤즈이미다졸론을 기본 골격구조로 하는 안료이다. P.Y.154 안료는 구조상 치환기가 존재하지 않음으로 내구성 및 내열성이 우수한 이점을 있지만, 불투명성이 매우 강하다. 따라서, 높은 투명성을 요구하는 컬러 필터 등의 분야에서는 동일한 색상의 황색 안료인 축합 아조계 안료나 이소인돌리논계 안료가 주로 사용되고 있다[3-10].

벤즈이미다졸론계 P.Y.154 안료는 X선 회절피크가 $2\theta = 12.29^\circ, 13.43^\circ, 18.25^\circ, 19.91^\circ, 22.17^\circ$ 에서 나타나는 회절 특성을 나타내며, 특히 $2\theta = 26.19^\circ$ 에서 제일 강한 피크강도를 나타내는 것을 특징으로 한다. 한편, 합성된 crude 안료에서 일차 입자의 응집 및 분산성의 저하로 원색 및 착색이 떨어지는 경우에는 합성된 쿠르드 안료를 2차 후처리하여 일차 입자가 성장되고 분산성이 향상되면, X선 회절강도의 비보다 커지게 되고 착색력과 투명도가 향상되고, 약 $20\text{-}100\text{ m}^2/\text{g}$ 정도의 비표면적 특성을 가진다. 벤즈이미다졸론계 P.Y.154 안료는 친수성이 강하므로 소수성이 요구되는 분야에서는 사용할 수 없고, 사용되는 분산제와 후처리 단계에 이용되는 용매의 종류에 따라 색상 차이가 큰 경향이 있다. 예를 들면, 후처리 단계가 없는 합성 공정의 경우에는 분산성이 떨어지며 어두운 탁한 색상을 나타낸다. 또한 후처리 단계가 있는 합성 공정의 경우에는 사용되는 분산제와 후처리 단계에 사용되는 용매의 종류에 따라 소수성의 조절이 가능하다. P.Y.154 안료의 제조는 2-(trifluoromethyl)aniline을 아질산나트륨에 의해 디아조화 시키고, 이의 생성물을 5-aminobenzoimidazolone과 커플링하여 합성시킨다. 내후성과 내광성이 뛰어나며, 160°C 이상의 온도에서 견디는 우수한 내열 특성을 가지고 있다. Alcohols, esters, butylacetate, xylene 등의 내용매성도 뛰어난 특성을 가진다[11].

따라서, 본 연구 과제에서는 benzimidazolone계 P.Y.154 안료의 제조에

필요한 기초자료의 데이터 베이스화, 최적 쿠르드 합성법의 조건 선정, 최적의 재결정화 공정 수립, 안료 표면처리를 통한 친수성, 소수성의 조절 기법을 사용하여. 이로 인하여 benzimidazolone계 P.Y.154 안료의 기초 연구를 체계적으로 행하였다.



2.3 디아조화

디아조화 (diazotization)는 방향족 1차아민과 아질산을 반응시켜 디아조늄염을 얻는 반응이다. 디아조늄염은 반응성이 매우 강하여 그 반응을 디아조반응이라고 하는데, 이 반응은 유기화학물의 합성에서 중요한 반응이다. 특히 아조화합물을 얻을 수 있는 디아조결합은 아조염료를 제조하는데 있어서 매우 중요하다.

디아조는 유기 복합물의 한종류로 $R_2C=N_2$ 의 형태로 질소원자 두 개가 연결되어 있는 형태이며 Figure 2-1 에 나타내었다. 디아조의 단순한 예로 diazomethane이다. 디아조 복합물에 전기적 구조는 양극 전하가 질소 중앙에 포함되어 있고 그리고 음극전하가 질소 말단과 탄소 사이 분포되어 있다[11].

가장 안정한 디아조 복합물 중에 하나는 α -diazoketones과 α -diazooesters 있다. 음전하가 carbonyl기로 옮겨 지기 때문이다. 반대로 alkyldiazo 복합물이 가장 불안정 하다. 상업적으로 관련있는 디아조 복합물은 diazoacetate ($N_2CHCOOEt$)으로, 이 그룹은 이성질체의 복합물 diazirines과 비뿔한 특성을 가지며 탄소와 두개의 질소에 연결되어있는 고리 형태이다. 디아조는 4가지의 공명 구조를 가지면 Figure 2-2에 나타내었다[12].



Figure 2-1. Chemical structure of deszo reaction.



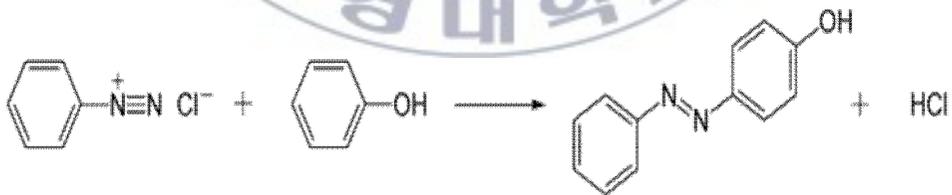
Figure 2-2. Resonance structure of deszo compound.

2.4 커플링 반응

2종의 유기 화합물이 상이한 작용기 사이에서 축합반응을 일으켜, 새로운 공유결합을 생성하는 반응을 일반적으로 커플링 반응 (coupling reaction) 또는 짝지음 반응이라 한다. 전형적인 예는 디아조 커플링. 또 같은 종의 화합물이 다른 종의 작용기 사이에서 반응하여 새로운 공유결합을 이루는 반응. 예를 들면 알돌 축합도 하나의 커플링 반응으로 간주할 수 있다.

방향족디아조늄화합물이 방향족화합물의 활성이 있는 수소와 치환되어 아조화합물을 만드는 반응으로 Scheme 2-1에 나타내었다..

디아조늄화합물로는 보통 방향족일차아민의 디아조늄이 사용되고 반응을 받는 커플링 성분으로는 방향족아민 ·페놀류 ·방향족에테르 등이 알려져 있다. 이 반응은 아조염료합성의 중요한 반응단계이며, p-디메틸아미노벤젠 ·오렌지 I ·오렌지 IV 등의 많은 염료색소가 합성된다. 아민은 페놀의 반응에서는 히드록시기나 아미노기의 p-위치가 비었을 때에 p-위치에 커플링이 일어나는데 p-위치에 이미 치환기가 있을 때는 o-위치에서 일어난다[13].



Scheme 2-1. Mechanism reaction of diazo coupling.

3. 실험

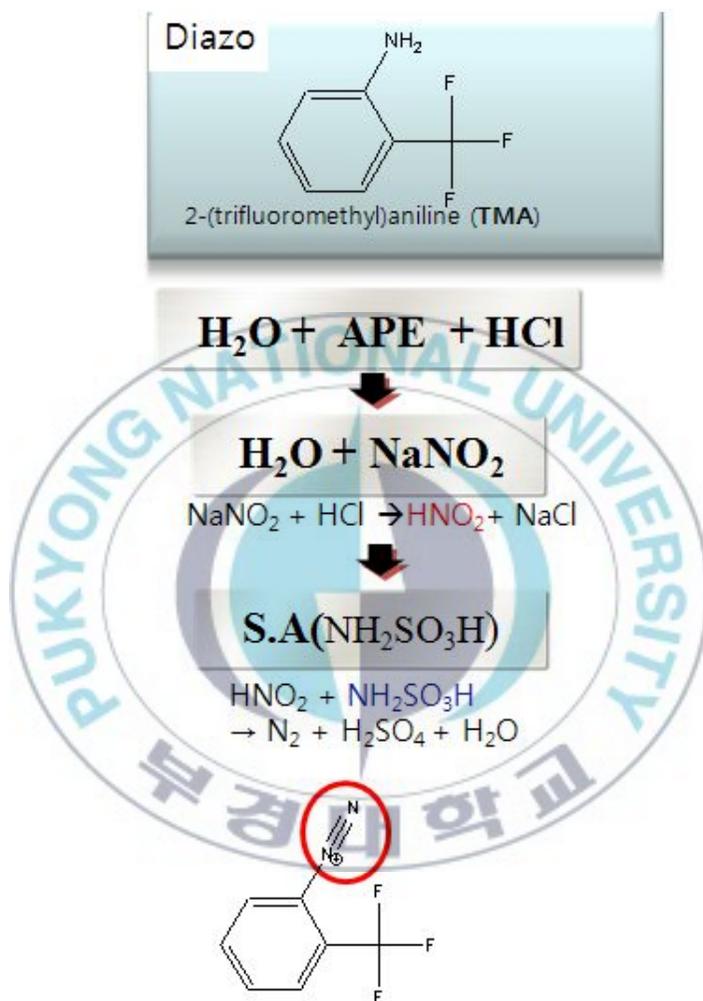
3.1 시약

본 실험에서는 P.Y.154안료를 합성하기 위해 2-(trifluoromethyl)aniline (Tokyo Chemical Industry Co., 98%), hydrochloric acid (Ducksan Chemical Co., 99.5%), congo red paper (ToYO Co.), ki paper (ToYo Co.), sodium nitrite (Ducksan Chemical Co., 99%), sulfamic acid (Ducksan Chemical Co., 99%), sodium hydroxide (Ducksan Chemical Co., 99%), 5-Amino-2-benzimidazolinone (Tokyo Chemical Industry Co., 98%), acetic acid (Junsei Chemical Co., 99%)를 정제없이 그대로 사용하였다.

3.2 Pigment Yellow 154의 합성

3.2.1 2-(trifluoromethyl)aniline 디아조 수용액의 제조

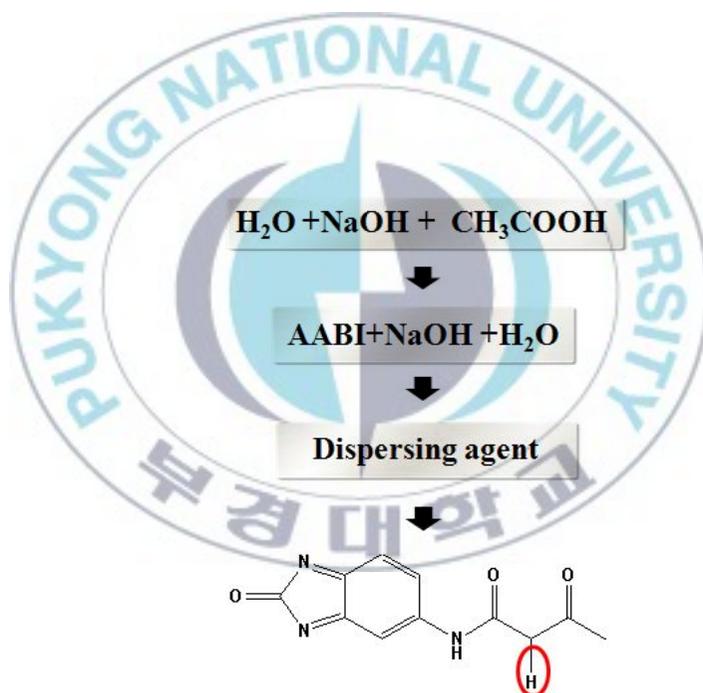
5°C 이하의 저온 반응조에 놓여있는 500 ml 비이커에 증류수 280 ml를 먼저 투입하고, HCl 19.6 g을 투입시켰다. 여기에 액상인 2-(trifluoromethyl) aniline (10.3 g: 0.0163 mol)을 투입시키고, 20 min 동안 교반시킨 후, congo red paper (적색 → 청색)로 산성 분위기 여부를 확인하였다. 증류수 40 ml에 NaNO₂ (6 g: 0.07 mol)를 녹인 후, 위의 용액에 투입시키고 30 min 동안 충분히 교반시킨 후, KI paper (흰색 → 청색)로 적절한 nitrous acid의 생성 여부를 확인한 후, 증류수 20 ml에 sulfamic acid (1.6 g: 0.0164 mol)를 녹인 후, 투입시키고 20 min 후 KI paper (청색 → 청색)로 nitrous acid의 제거 여부를 확인 하여 디아조 수용액을 제조하였으며 Scheme 2-2에 나타내었다[3-10].



Scheme 2-2. Preparation of 2-(trifluoromethyl)aniline solution.

3.2.2 5-aminobenzoimidazolone 커플러 수용액의 제조

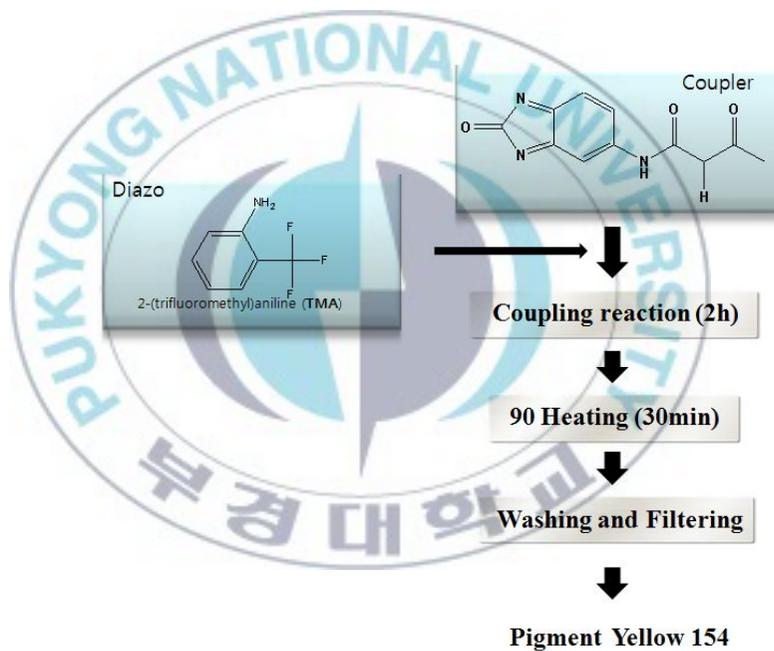
5°C 이하의 저온 반응조에 놓여있는 2L 비이커에 증류수 500 ml에 NaOH (순도: 97 wt%) (8g: 0.094 mol)을 녹인 후, 5-aminobenzoimidazolone (15.6g = 0.0674 mol)을 투입시키고 10min안 교반 시켰다. 상온에서 CH₃COOH 15g과 증류수 60ml를 혼합 후 분액 깔때기를 이용하여 위의 용액에 20분min 적가하여 투입시키고 20min 동안 교반시킨 후, 분산제 (5 wt%)를 각각 첨가 또는 미첨가하여 20분동안 교반시켜서 5-aminobenzoimidazolone 커플러 수용액을 제조하였으며 Scheme 2-3에 나타내었다 [3-10].



Scheme 2-3. Preparation of 5-aminobenzoimidazolone solution.

3.2.3 커플링 합성

주어진 Scheme 2-3과 같이 5°C 이하에서 3.2.2절의 1 L 비이커에 있는 제조된 커플러 수용액에 3.2.1절에서 5°C 이하에서 제조된 디아조 수용액을 적가 펌프를 이용하여 2h 동안 적가시킨 후, 추가로 1h 동안 상온에서 반응시켰다. 위의 반응물에 NaOH (10 wt%) 수용액으로 pH를 6.5-9.5까지 선택적으로 조절하고, 90°C에서 30 min 간 가열시켰다. 가열된 반응물을 증류수 1000 ml로 세척하고, 80°C에서 10 h 동안 건조시켜서 yellow154 안료를 제조하였으며 Scheme 2-4에 나타내었다[3-10].



Scheme 2-4. The synthetic flow chart of pigment yellow 154.

4. 측정 및 분석

P.Y.154 안료의 화학적 구조를 Figure 2-3에 나타내었고, 합성된 시료의 구조와 결정성 분석을 행한 결과들을 Figure 2-4와 2-5에 나타내었다. 또한, 합성된 시료 입자의 미세구조는 FE-SEM을 이용하여 확인하였고, 이의 결과를 Figure 2-6에 나타내었고, 시료의 색상 테스트의 결과는 Figure 2-7에 나타내었다. 구조분석을 통해 성공적으로 yellow154 안료가 합성된 것을 확인하였지만, 표준 시료에 비해 결정성이 떨어지며 입자 응집이 심한것을 확인하였다.

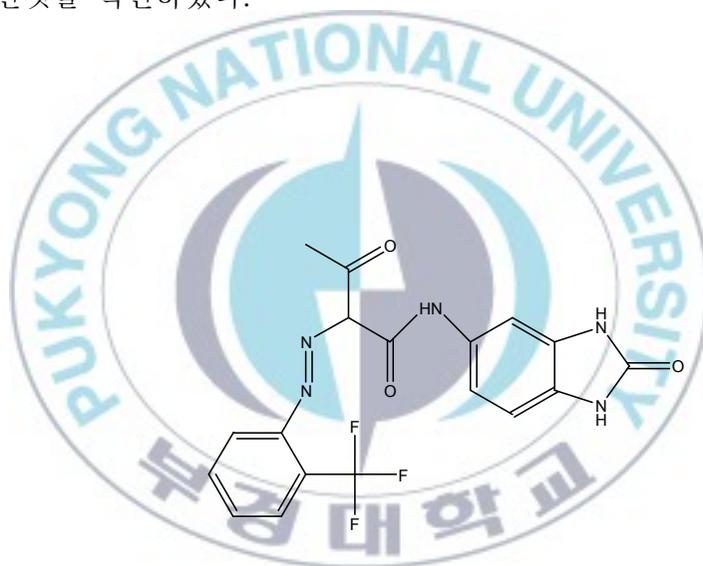


Figure 2-3. Chemical structure of pigment yellow 154.

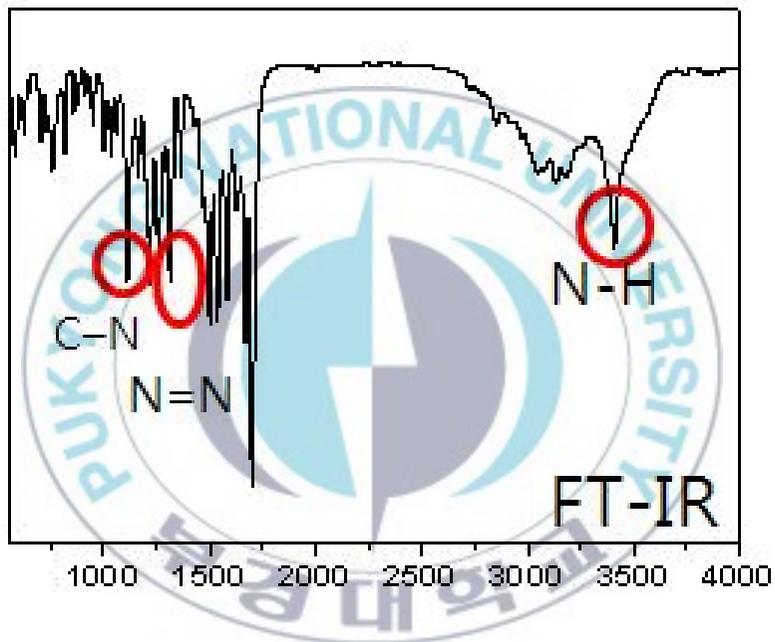


Figure 2-4. FT-IR spectrum of sample.

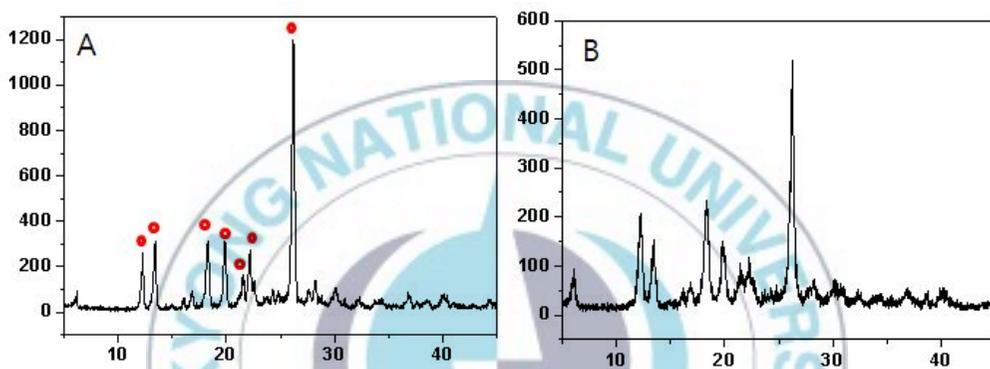


Figure 2-5. XRD patterns of (A) standard and (B) sample.

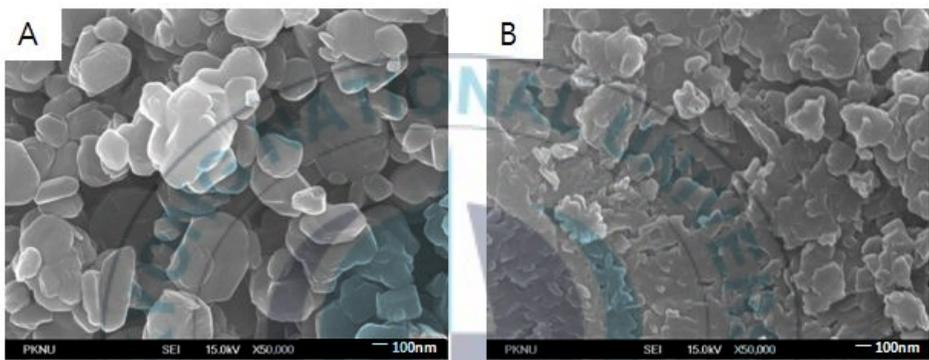


Figure 2-6. FE-SEM pictures of (A) standard and (B) sample.

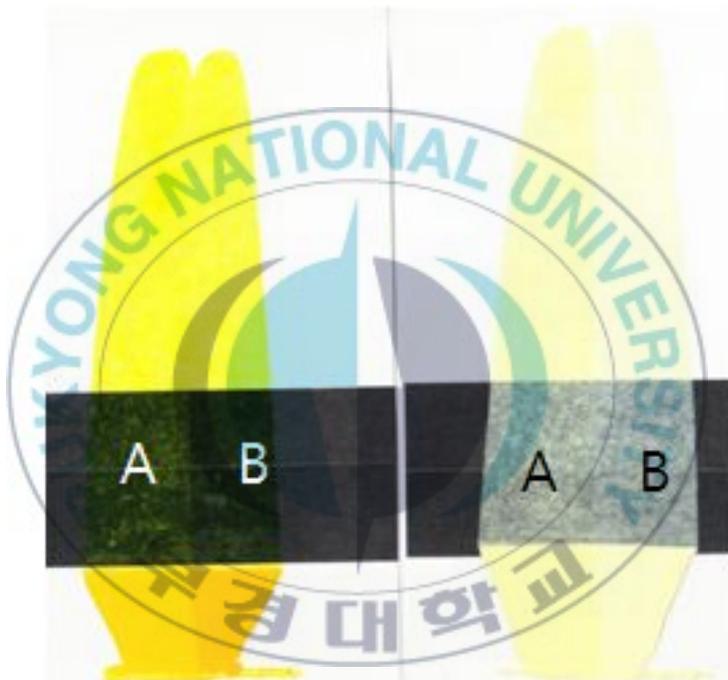


Figure 2-7. Color test of (A) standard and (B) sample.

4.1 Yellow154의 조건별 실험

4.1.1 디아조 첨가량의 영향

Yellow154 안료를 합성할 때, 디아조의 첨가량에 따른 합성 수율의 변화를 조사하기 위하여 Table 2-1에 주어진 조건으로 yellow154 안료를 합성하였다. 이의 결과를 살펴보면, 디아조를 과량 투입하여도 합성수율은 크게 변하지 않았다.

합성된 시료들의 분말 사진 Figure 2-8, XRD 분석결과 Figure 2-9, FE-SEM 분석결과 Figure 2-10 및 Hoover's muller기를 이용한 안료의 색상 분석 Figure 2-11을 나타내었다. 디아조:커플러 비율이 1:1을 기준으로 디아조 투입량이 많으면 시료의 색상이 노란색에서 짙은 갈색 색상을 띠는 것을 확인하였다. XRD 분석 결과, 합성된 시료들은 표준 시료에 비해 결정성이 낮았다. 디아조:커플러 비율이 1:1을 기준으로 디아조 투입량이 많으면 회절 강도가 강하게 나타났다. 이는 디아조 투입량이 증가함에 따라 FE-SEM 분석결과와 동일하게 입자 성장이 잘 이루어지는 것을 확인할 수 있다. 시료의 원색 및 착색은 디아조:커플러 비율이 1.2:1 일 때, 색상은 더 진하였으나 착색은 약하여 모두 흰색을 띠는 색상 저하를 확인하였다.

Table 2-1. The yield of sample prepared with various mole ratio of diazo/coupler

Reaction Condition	Diazo	Coupler	pH	Yield (%)
(A)	1	1	9.5	95
(B)	1.2	1	9.5	94

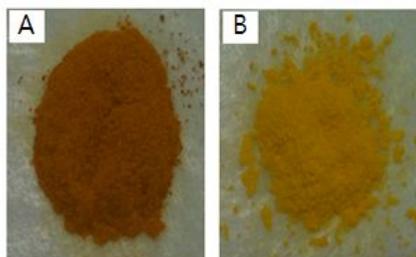


Figure 2-8. OM pictures of samples prepared with the mole ratio of diazo/couple = (A) 1.2:1 and (B) 1:1.

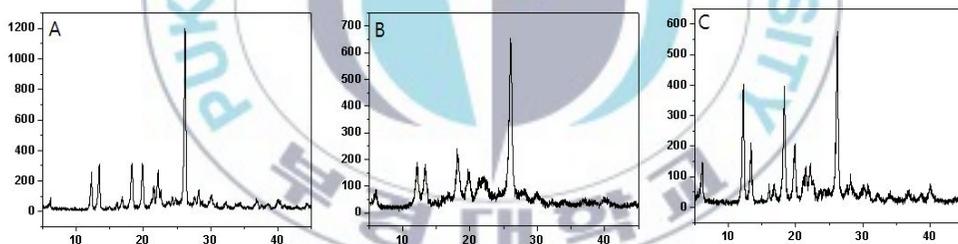


Figure 2-9. XRD patterns of (A) standard sample and the samples prepared with different mole ratio of diazo/couple = (B) 1.2:1 and (C) 1:1.

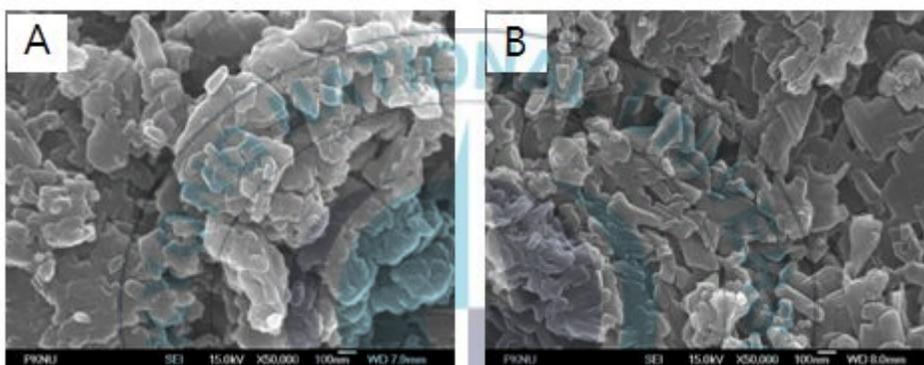


Figure 2-10. FE-SEM pictures of (A) standard sample and the samples prepared with different mole ratio of diazo/couple = (B) 1.2:1 and (C) 1:1.

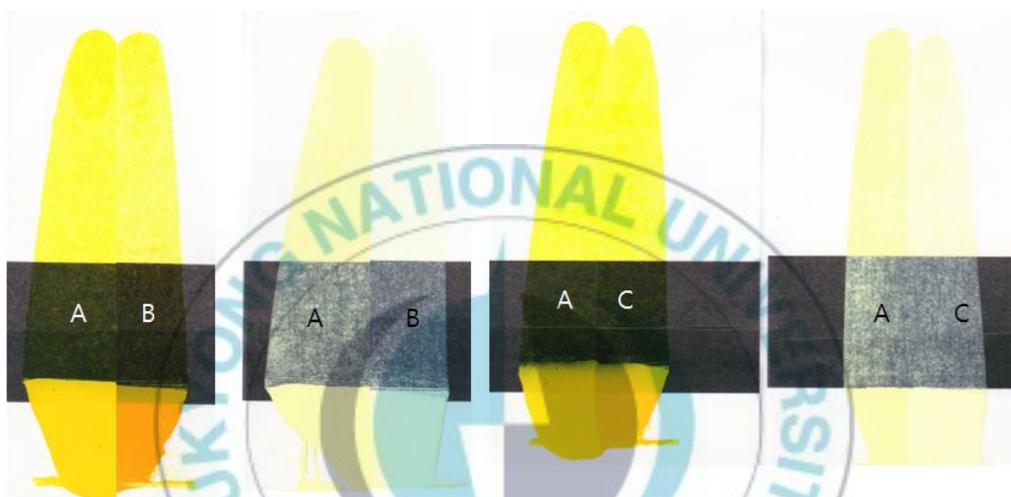


Figure 2-11. Color test of (A) standard sample and the samples prepared with different mole ratio of diazo/couple = (B) 1.2:1 and (C) 1:1.

4.1.2 pH의 영향

Table. 2-1에 (A)의 합성 조건으로 yellow 154 안료를 합성할 때, pH 변화에 따른 시료의 특성을 분석하기 위하여 XRD 분석 결과를 Figure 2-12, FE-SEM 분석 결과를 Figure 2-13, 시료의 색상 분석은 Figure 2-14에 나타내었다.

분석한 결과를 종합해 보면, pH 5.5에서는 XRD 피크 강도가 500 이하이지만, pH7.5, pH9.5에서는 피크강도가 600 정도로 큰 차이가 없으나, pH가 5.5에서 9.5까지 증가할수록 입자 크기가 커지는 것을 확인하였으며, 또한, pH가 높아질수록 착색 강해지는 경향이 가할수록 착색이 강해진다고 판단된다.

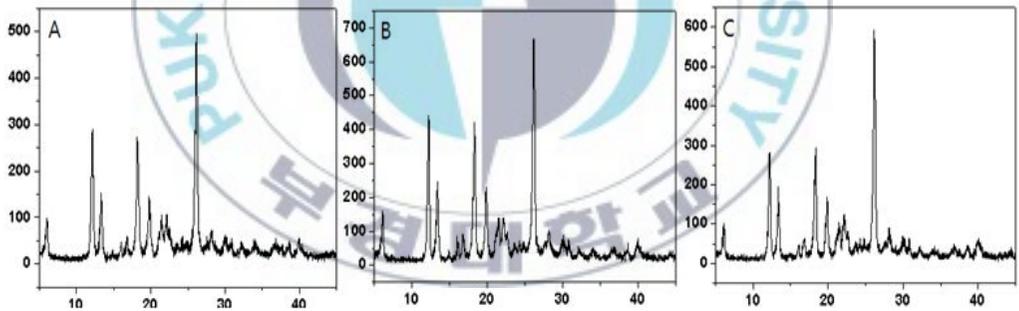


Figure 2-12. XRD patterns of samples prepared with dispersing agent (mono1040) at (A) pH=5.5, (B) pH=7.5, and (C) pH=9.5.

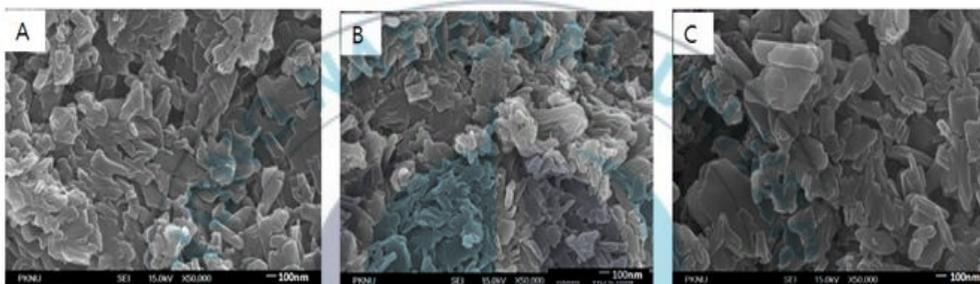


Figure 2-13. FE-SEM pictures of samples prepared with dispersing agent (mono1040) at (A) pH=5.5, (B) pH=7.5, and (C) pH=9.5.

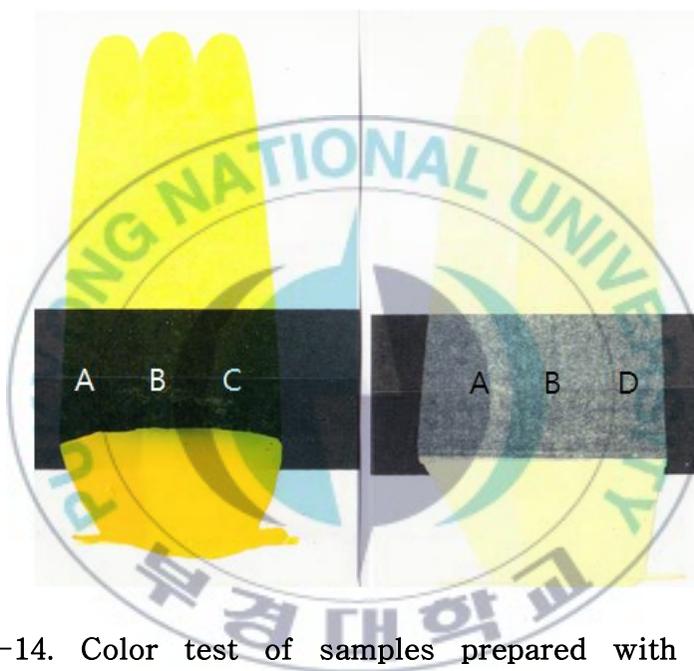


Figure 2-14. Color test of samples prepared with dispersing agent (amine D) at (A) pH=5.5, (B) pH=7.5, and (C) pH=9.5.

4.1.3 Autoclave 공정시 용매의 영향

Benzimidazolone계 yellow154 안료에서 일반적인 합성공정으로 제조된 안료 입자는 미세하고 결정성이 낮고 응집도가 높은 입자 형태를 가지므로 안료의 색상이 탁하고, 분산성, 내광성, 은폐성 등이 떨어지므로 상업화에는 부적합하므로 후처리 공정을 통하여 안료의 결정을 성장시켜 안료의 물성을 향상시킬 필요성이 제기된다. 따라서, Benzimidazolone계 yellow154 안료의 제조공정에 아래에 언급된 Autoclave공정을 적용하고자 하였다.

3.3.1.1절에서 디아조, 커플러 몰비 1:1의 커플링 반응이 끝난 후 얻어진 시료를 건조하고, 10 wt% 시료와 90 wt% 용매 (o-dichloro benzene, IPA, IBA, MeOH, THF, DMF, NMP 및 DMSO)를 분산시켜서 autoclave에 넣고 140℃에서 4시간 동안 반응시켰다. 단, MeOH의 경우 70℃에서 환류하였다. 반응이 끝난 후, 여과기에서 필터하고, 증류수 1000 ml로 세척시키고, 80℃에서 10h 동안 건조시켜서 최종 시료를 얻었다.

후처리 공정에서 용매 변화에 따른 시료의 결정성 및 입자 형태 및 색상을 비교 분석하기 위하여 o-dichloro benzene, IPA, IBA, MeOH, DMF, THF, NMP, DMSO와 같은 용매들을 사용하여 후처리된 시료들의 총괄적인 특성 분석 결과를 Table. 2-2, XRD 분석결과를 Figure 2-15, FE-SEM 분석결과를 Figure 2-16, TEM 분석결과를 Figure 2-17, 색상 분석결과를 Figure 2-18, 19, 20, 21에 나타내었다. 또한, 정확한 색상을 비교분석하기 위하여 색차계 결과를 Figure 2-22에 나타내었다.

상기의 결과들을 살펴보면, 후처리공정에서 극성도가 높은 DMF, NMP, DMSO 용매를 사용한 경우에는 표준 시료에 비하여 일반적인 특성이 매우 저하되었다. 예를 들면, yellow154 안료를 합성시킨 후, 후처리 공정에서 극성도가 높은 용매를 사용할 경우에는 결정성이 많이 떨어지고 착색도 많이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 한편, 후처리 공정에서 IPA, MeOH 용매를 사용하여 얻어진 시료는 표준 시료와 비슷한 특성을 나타내었다. 그렇지만, 표준 시료에 비하여 상대적으로 입자가 크고, 결정성 값이 낮고, 착색도는 조금 약하였다. 또한, TEM 분석 결과에서도 표준 시료보다 입자 크기가 크다는 것을 확인하였으며, 이는 후처리 공정에서

후처리 온도를 140℃ 이하로 조절할 필요성이 제기되었다. 정확한 색상도를 확인 하기 위하여 색차계를 이용하여 색도를 비교 분석하여도 극성도가 높은 용매인 DMSO, NMP, DMF를 사용하면 색상이 bluish하면서 선명도는 향상되지만 밝기가 저하되었고, 극성도가 낮은 용매를 사용한 결과 밝기가 향상되고 o-dichloro benzene 사용한 결과 색상이 greenish 하고 IPA, IBA을 사용하면 색상이 redish 하였으며 MeOH을 사용것이 표준 시료에 가장 근접 한것을 확인 하였다.

Table 2-2. Crystallinity, particle size and shape of samples by polarity of solvent during synthesis

Sample	Solvent	Polarity	Particle form	Particle size	Peak intensity
A (Standard sample)	-	-	ellipse	100-500nm	1200
B (154YF11DC)	o-dichloro benzene	2.7	round stick	100-700nm	700
C (154YF6P)	IPA	3.9	ellipse	500- 1 μ m	1000
D (154YF6B)	IBA	4.0	round stick	200-700nm	800
E (154YF11T)	THF	4.2	round stick	100-400nm	900
F (154YF6M)	MeOH	5.1	ellipse	100-300nm	950
G (154YF9h)	DMF	6.4	ellipse	2 μ m	900
H (154YF5h)	NMP	6.7	ellipse	300-1 μ m	700
I (154YF11DM)	DMSO	7.2	rhombus	2-5 μ m	550

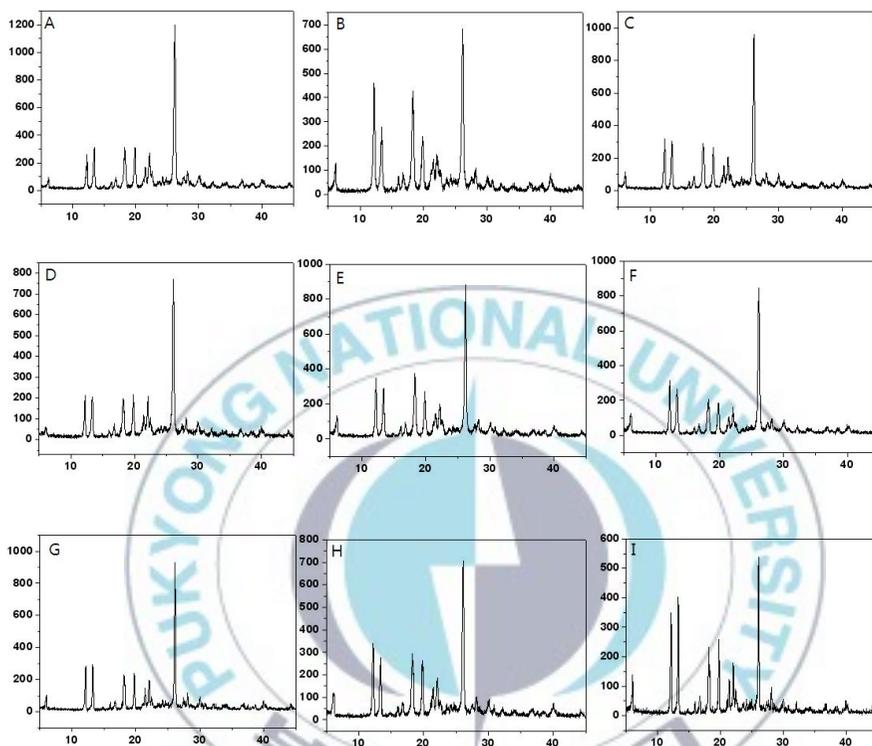


Figure 2-15. XRD patterns of sample; (A) standard sample, post-treatment with (B) *o*-dichloro benzene, (C) IPA, (D) IBA, (E) MeOH, (F) THF, (G) DMF, (H) NMP, and (I) DMSO (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).

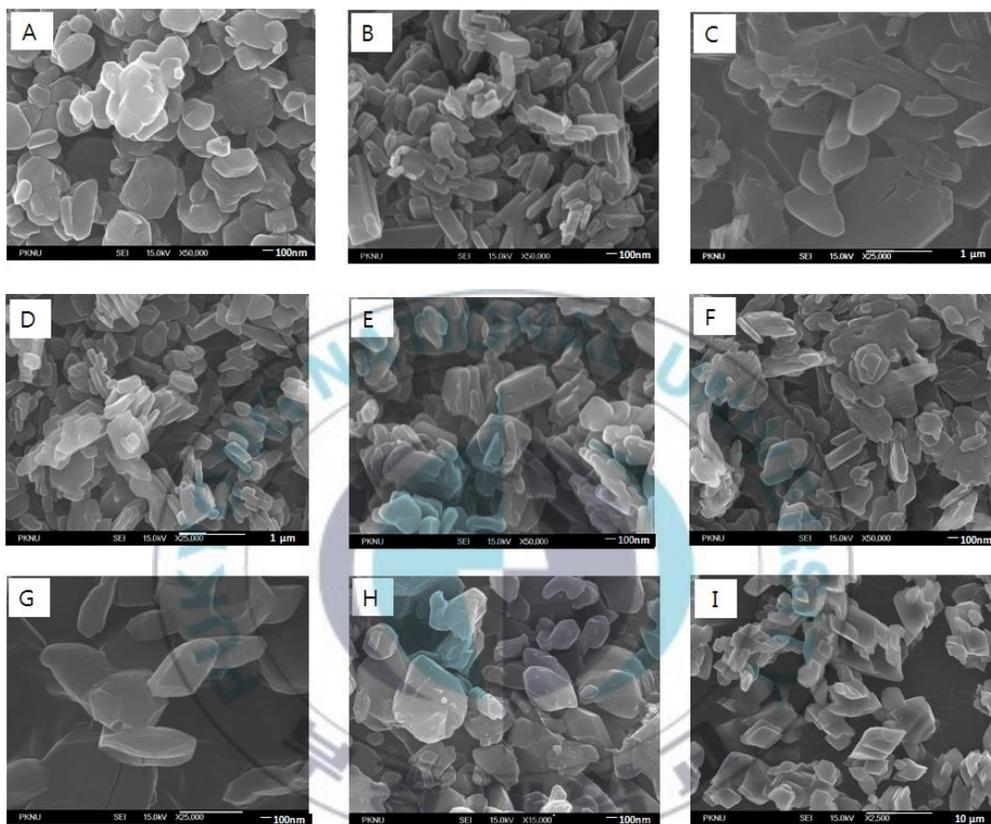


Figure 2-16. FE-SEM pictures of sample; (A) standard sample, post-treatment with (B) *o*-dichloro benzene, (C) IPA, (D) IBA, (E) THF, (F) MeOH, (G) DMF, (H) NMP, and (I) DMSO (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).

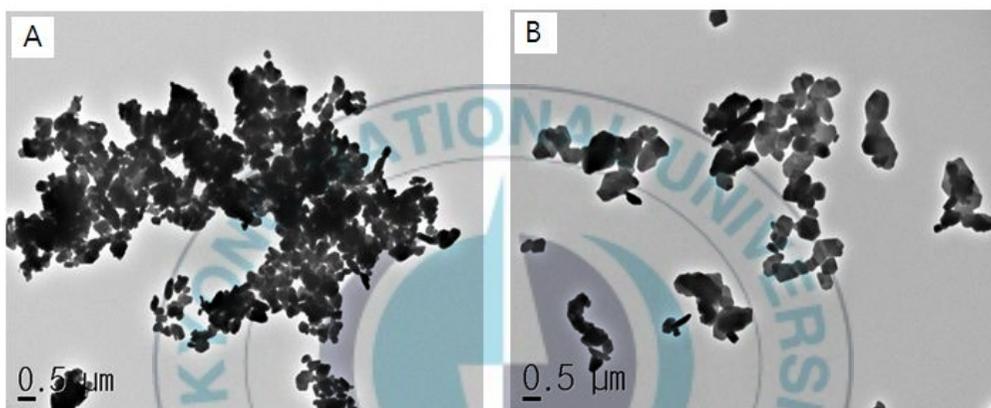


Figure 2-17. TEM pictures of sample; (A) standard sample, (B) IPA (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).

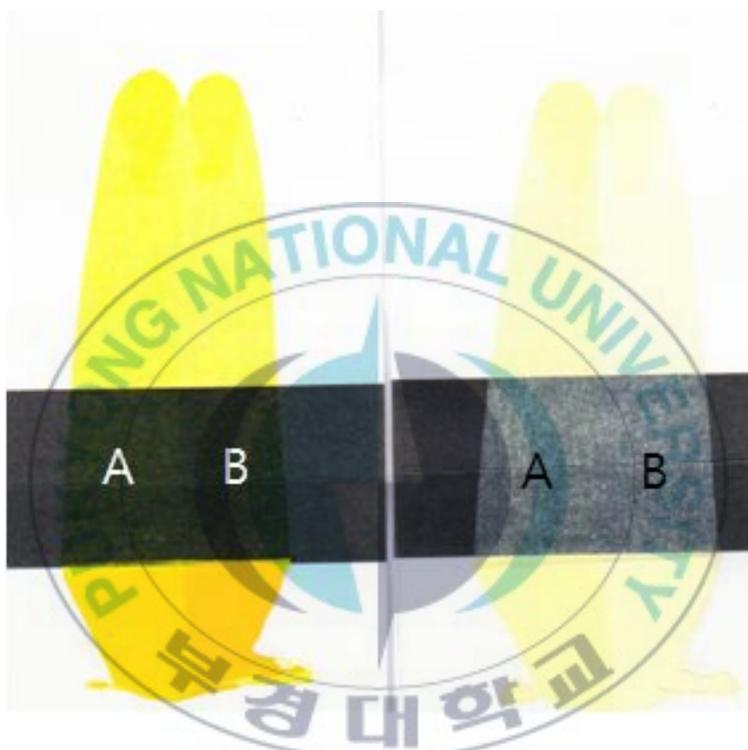


Figure 2-18. Color test of sample; (A) standard sample, and (B) o-dichloro benzene. (condition: pigment yellow 154 prepared with dispesing agent of mono 1040).



Figure 2-19. Color test of sample; (A) standard sample, (D) IBA, (E) MeOH, and (H) NMP. (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).

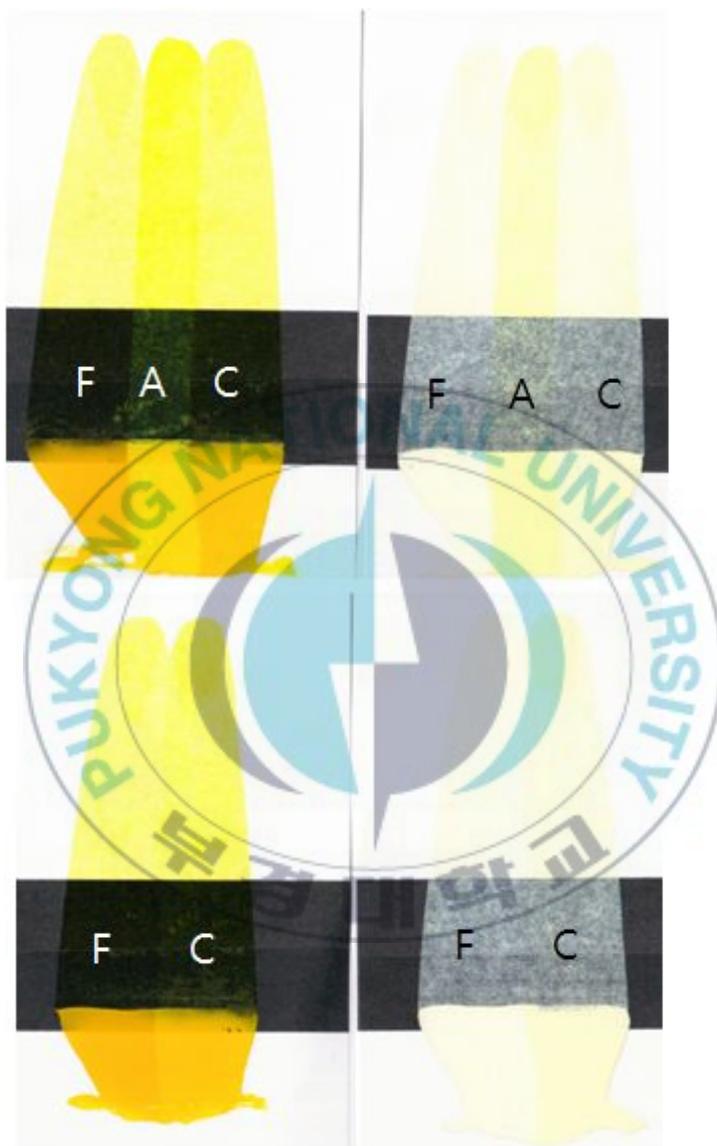


Figure 2-20. Color test of sample; (A) standard sample, (C) IPA, and (F) DMF. (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).



Figure 2-21. Color test of sample; (A) standard sample, (G) THF, and (I) DMSO. (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).

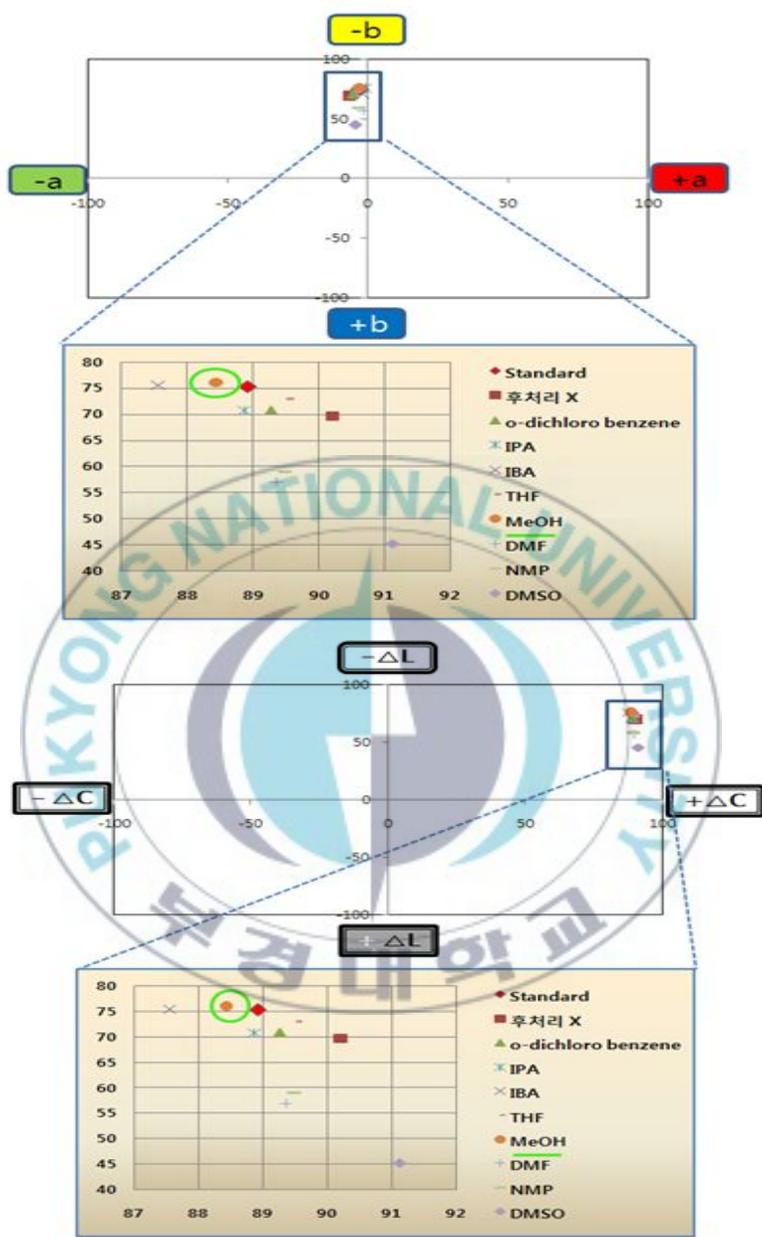


Figure 2-22. CIELAB chromaticity diagram of post-treatment with various solvents (condition: pigment yellow 154 prepared with dispersing agent of mono 1040).

5. 결 론

본 연구에서는 LCD칼라필터, 프린트 토너용 안료인 Benzimidazolone계 안료 Yellow 154을 여러 조건에서 합성하였고, 이들의 결정성 및 입자 특성을 비교 분석하여 수율 및 색상 개선을 수행하였다.

- 1) Yellow 154을 제조시 디아조성분 및 커플러 성분을 저온(5℃) 이하를 유지하여야 커플링 합성시 수율 저하 방지 및 적절한 결정성장을 유지할 수 있다.
- 2) 커플링 반응 합성 후, pH조절을 산성에서 알칼리성으로 진행할수록 착색력이 증가하는 경향을 확인하였다. 특히 pH=9.5에서 강한 착색력을 보였다.
- 3) 합성공정 이후에 후처리공정에서 3.9-4.2의 극성도를 가지는 용매를 이용함에 따라 시료의 입자를 성장시켜 응집 완화 및 색상의 밝기를 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 특히 IPA 및 MeOH용매를 이용시 Standard sample과 비슷한 색상 및 결정성을 확인하였다. 그러나 색차계를 이용하여 비교시 MeOH가 더 적합함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. W. Herbst, K. Hunger and G. Wilker, "Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications", Frank Furt Am Main (2004).
2. K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, and Y. Maeda, *Ultrason. Sonochem.*, **12**, 255, (2005).
3. U. S. Patent 7,371,870 (2008).
4. U. S. Patent 7,384,472 (2008).
5. U. S. Patent 3,956,266 (1976).
6. U. S. Patent 11253206 (2005).
7. J. P. Patent 255,766 (2005).
8. J. P. Patent 83,779 (2004).
9. J. P. Patent 235,167 (2009).
10. J. V. D. Streek, J. Brüning, S. N. Ivashevskaya, M. Ermrich, E. F. Paulus, M. Bolte and M. U. Schmidt, *Acta Cryst.*, **65**, 200, (2009).
11. D. B. Ramachary, V. V. Narayana, and K. Ramakumar, *Tetrahedron. Lett.*, **49**, 2704, (2008).
12. R. Challoner, and R. K. Harris, *Solide State Nucl. Mag.*, **4**, 65, (1995).
13. A. Zarei, A. R. Hajipour, L. Khazdooz, B. F. Mirjalili, and A. N. Chermahini, *Dyes and Pigments.*, **81**, 240, (2009).

Chap III. 총괄 결론

LCD칼라 필터용 안료 ϵ 상 동프탈로시아닌 blue 15:6 및 green36 조색용 yellow 154를 성공적으로 제조하였다.

세부 1연구 보고서는 LCD칼라 필터 blue용 pigment인 ϵ 상 동프탈로시아닌을 합성 및 볼밀을 통하여 나노화하였다. 분산제 NP-S 및 ethanol용매 를 적용하여 분산성 향상 및 ϵ 상 전이를 조절하였을때, 분광학적 특성 및 색차계를 통해 LCD칼라필터 적용 가능성을 확인 하였다. 또한 hybride mill공정으로 분산 효율을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

세부 2연구보고서는 기존의 LCD칼라필터 green의 조색 및 ink 토너로 사용되는 pigment yellow 154을 합성시 디아조성분 및 커플러 성분을 각각 저온(5℃) 이하를 유지하고 pH=9.5에서 가장 높은 수율로 합성되었다.

Autoclave를 사용한 후처리공정을 통하여 입자를 성장시켜 분산성향상 및 선명한 색상을 확인 하였으며 특히, methanol용매 사용시 가장 우수한 특성을 확인하였다.

감사의 글

“사람을 강하게 만드는 것은 사람이 하는 일이 아니라, 하고자 노력하는 것이다.”

부경대학교에서 석사과정을 하면서 많은 것을 배웠지만 그 중 인생에 대해서 더 많은 것을 배울 수 있었습니다. 기쁜일, 슬픈일, 힘든일도 많았지만 열정을 가지고 실험을 하면서 석사를 생활을 한것이 저에게는 제 인생에서 무엇보다도 바꿀수 없는 값진 경험 중에 하나였습니다.

석사를 무사히 마칠 수 있도록 도움을 주신 분들께 감사의 뜻을 전합니다. 광촉매를 지도해 주신 이근대 교수님, 부식 및 방청을 지도해주신 박진환 교수님, 전도성 고분자를 지도해 주신 진영읍 교수님, 도료에 관해 지도해 주신 서석환 교수님, 문명준 교수님, 손민영 교수님 그리고 실험실 멀티랩을 하면서 많은 지도와 도움을 주신 김주현 교수님, 학부생 시절 유기화학을 지도해 주신 홍성수 교수님, 화학공정을 지도해 주신 주창식 교수님, 새로 부임해 오신 유성일 교수님께도 감사 드립니다. 많이 부족한 저를 마이크로파 실험실에 받아 주셔서 저에게 화학의 열정과 인성을 가르쳐 주신 지도교수님이신 존경하는 박성수 교수님 항상 감사드리고 사랑합니다. 그리고 마이크로파 실험실선배님들께도 감사 드립니다. 실험실 가까이 선배님의 회사 CFC가 있어서 대회선배, 헌동선배, 승엽선배, 허진선배, 진모선배님의 따뜻한 격려와 많은 도움을 주셔서 감사합니다. 학부생 시절부터 석사생활을 하면서 LCD 칼라필터 안료를 연구할수 있도록 산학협력으로 힘써주신 주식회사 퍼스트 칼라의 양영선 사장님과 양석원 부사장님께도 큰 감사의 뜻을 전합니다.

과제를 같이 하면서 연구를 도와준 실험실 사수이자 친구인 재환아 잘 챙겨 줘서 고맙고 앞으로 힘을 합쳐서 파이팅 하자! 실험실후배 성진아! 내 밑에서 고생 많았다. 받은만큼 내리 사랑으로 돌려 주거라 ㅎㅎ. 앞으로 바룡이와 혜현이도 교수님 잘 모셔서 마이크로파 실험실을 잘 이끌어

가리라 믿는다. 실험실 동기인 민우, 부민아 앞으로 사회에서 더 멋진 모습으로 만나길 기대할께. 은준아 석사생활 잘하고 종종 또 보자.

아직도 저는 보다 더 배우고 싶고, 더 알고 싶고, 새로운 것에 도전하고 싶습니다. 항상 열심히 노력하는 열정적인 자세로 겸손하고 낮은 위치에서 앞으로 더 발전하도록 노력하겠습니다. 항상 저에게 힘이 되어준 사랑하는 저의 가족에게 이 영광을 드립니다.

김 송 혁

