한국염색가공학회지
연구논문(학술)

pISSN 1229-0033, eISSN 2234-036X
https://doi.org/10.5764/TCF.2021.33.4.169

Blue dye의 Chromophore와 치환기에 따른 열안정성 특성 연구

A Study of Thermal-stability of Blue Dyes Depending on Dye Chromophore and Substituents

*Corresponding author
Jae Hong Choi
(jaehong@knu.ac.kr)

김태헌, 이주홍, 강은진, 최재홍*
경북대학교 섬유시스템공학과

Tae Hyeon Kim, Ju Hong Lee, Eun Jin Kang, and Jae Hong Choi*
Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received_September 30, 2021
Revised_November 02, 2021
Accepted_November 30, 2021

Textile Coloration and Finishing
TCF 33-4/2021-12/169-181
ⓒ 2021 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract Five dyes based on phthalocyanine, a dye on azo, and a dye on anhraquinone were prepared from corresponding starting material to investigate the effects of substituent on thermal-stability of dyes which is essentially required to apply to the color filters. Synthesized dyes were confirmed their chemical structure using by ^{1}H-NMR, MASS and Elemental analysis. The thermal-stability was evaluated by the weight reductions measured by TGA analysis comparing to that of conventional C.I. Pigment Blue 15:6. The absorption maxima were measured by UV-VIS spectrophotometer then the effects of substituent on absorption maximum was also investigated.

Keywords *blue dye, thermal stability, phthalocyanine, azo, anthraquinone*

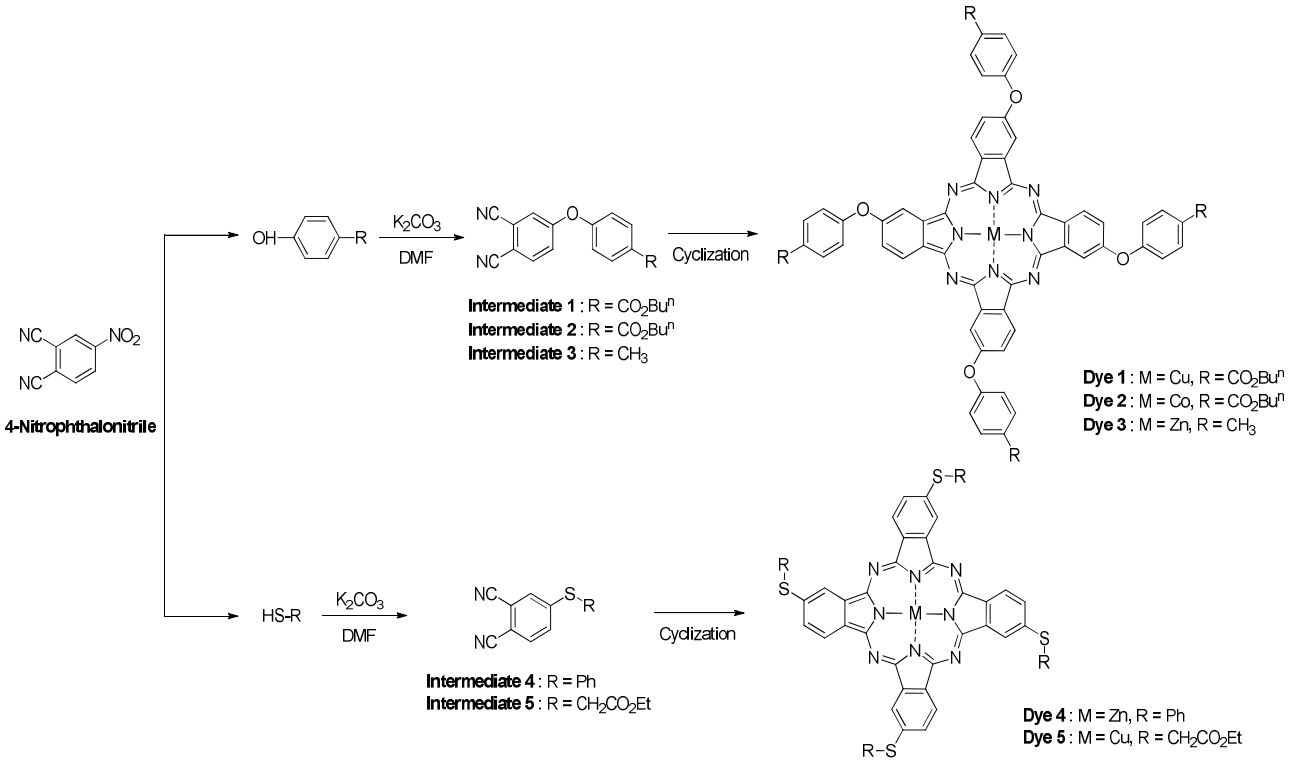
1. 서 론

안료 (pigment)는 불용성 화합물로서 자동차 및 건축용 도료, 플라스틱 착색재, 화장품 색재 등과 같은 전통적인 화학산업에 광범위하게 사용되고 있으며, 또한 2000년 이후 디스플레이용 핵심소재 (컬러필터, black matrix 등)로서 적용되고 있다. 하지만 용제에 대한 용해도가 없는 안료의 고유 물성으로 인하여 제품제조 시 안료의 미세입자화 및 안정적인 분산공정과 같은 복잡한 공정을 요구함에 따라 제조원가 상승, 분산시스템 불안정에 따른 입자 침전 등과 같은 불량발생, 그리고 디스플레이 분야인 경우 색재현율, 명암비 및 휘도 향상의 한계점 등과 같은 기술적인 문제점을 가지므로 불용성 안료를 근본적으로 대체할 수 있는 고 기능성 염료 (dye)의 개발이 중요하게 요구되어 국내·외 화학업계, 대학 및 연구기관에서 활발하게 연구가 진행되고 있다[1-9].

전자재료에 대한 수요가 급증한 2000년대 이후 섬유용 분산염료와 반응성염료분야에서 연구를 선도했던 일본 스미토모화학, 미쯔비시화학 등과 같은 기업들과 관련 연구기관에서는 특히 디스플레이용 고 내구성 염료개발을 중심으로 최근 10여년 동안 연구를 진행하고 있고 일부 염료인 경우 전통적인 안료 물성에 근접하여 LCD 컬러필터분야에서 기존의 안료와 새로 개발된 내구성 염료를 혼합 사용하는 상업화에 성공한 연구사례가 발굴되었다. 하지만 기존의 3원색 (red, green, blue) 안료를 100% 대체할 수 있는 고 내열성을 가진 염료는 현재까지 상업적으로 성공한 사례가 없으며 유사한 연구는 향후 지속될 것으로 예상된다.

안료는 뛰어난 내광성과 내열성을 가지므로 장기간 빛에 노출되는 적용분야나 고온 환경에서 사용하는 응용분야에서 현재까지도 사용되고 있는데 물과 유기용제에 대한 용해도가 없어서 응용기술 확대에 제한되는 문제점을 해결하기 위하여 내구성이 우수한 염료 연구가 향후 지속적으로 요구되고 있으며, 신규 발색단 (chromophore) 보다는 기존의 다양한 발색단을 기반으로 한 염료 치환기 변형 연구를 통하여 안료에 근접한 물성을 발현하는 연구방향이 보다 현실적인 것으로 인지되고 있다.

1900년대 이후 분산염료, 반응성염료 등 다양한 섬유용 염료가 연구되어 염색시장에 적용된 상업적 염료가 크게 확대되었으나 내열성 보다는 세탁, 일광, 마찰, 땀 견뢰도와 같은 견뢰도를 향상과 더불어 섬유소재별 염색특성을 증대하는 연구위주로 진행되었으며, 내열성은 승화견뢰도를 사용하여 평가하여 높은 온도에서의 열안정성을 요구하지 않음으로서 염료 화학구



Scheme 1. Synthetic routes of blue dyes **1-5**.

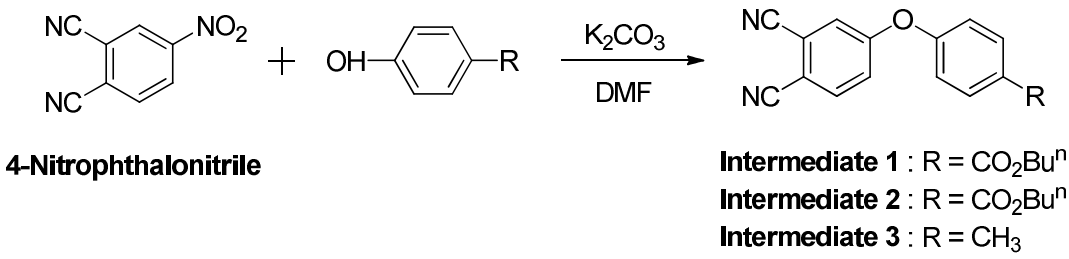
조와 내열성에 대한 체계적인 연구는 거의 수행되지 않았다.

본 연구에서는 휘도와 투과율과 같은 색상 특성의 향상이 필요한 LCD 컬러필터분야에서 기존 사용중인 blue 안료를 대체하는 목적으로 고 내열성 염료로서 적용 가능한 blue 염료를 연구대상으로 설정하여, 전통적으로 내열성이 우수한 phthalocyanine계 염료를 중심으로 한 3종의 발색단을 기반으로 하여 6종의 blue 염료를 합성하였고 또한 치환기에 따른 내열성 영향성을 비교하기 위한 azo계 orange 염료 1종을 합성하여 발색단별 그리고 동일한 발색단에서 치환기가 내열성이 미치는 영향성 등을 고찰하였다.

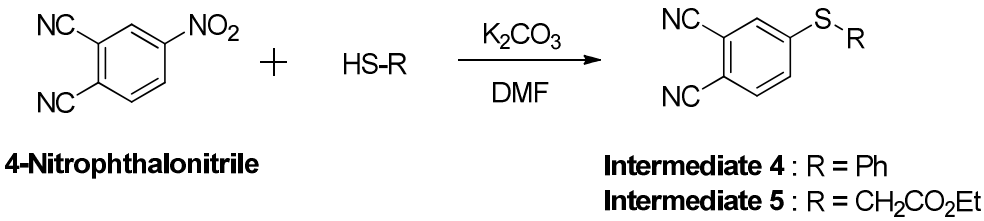
2. 실 험

2.1 시료

표준 안료로서 ㈜와이즈켐에서 합성한 C.I. Pigment Blue 15:6을 사용하였고, 4-nitrophthalonitrile (99%), 4-propyl phenol (99%), butyl 4-hydroxybenzoate (99%), 1-pentanol (99%), zinc (II) chloride, 1,8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene(DBU) (98%), 3'-aminoacetanilide (97%), copper (I) cyanide (99%), 1,4-diamino-2,3-dicyano-9,10-anthraq



Scheme 2. Synthetic scheme of intermediates **1-3**.



Scheme 3. Synthetic scheme of intermediates **4-5**.

uinone, 4-bromobenzonitrile (99%) 등은 Sigma-Aldrich의 시약을 사용하였으며, m-cresol, thiophenol, ethyl 2-mercaptoacetate, cobalt (II) chloride, copper (II) chloride, 3,4-dichloroaniline, sodium hydride (90%)는 TCI의 시약을 사용하였다. DUKSAN에서 구매한 potassium carbonate, hydrochloric acid (67%), sodium nitrite (82%), methanol, N,N-dimethylformamide (DMF), methylene chloride, ethyl acetate, magnesium sulfate ($MgSO_4$)와 chloroform을 사용하였다.

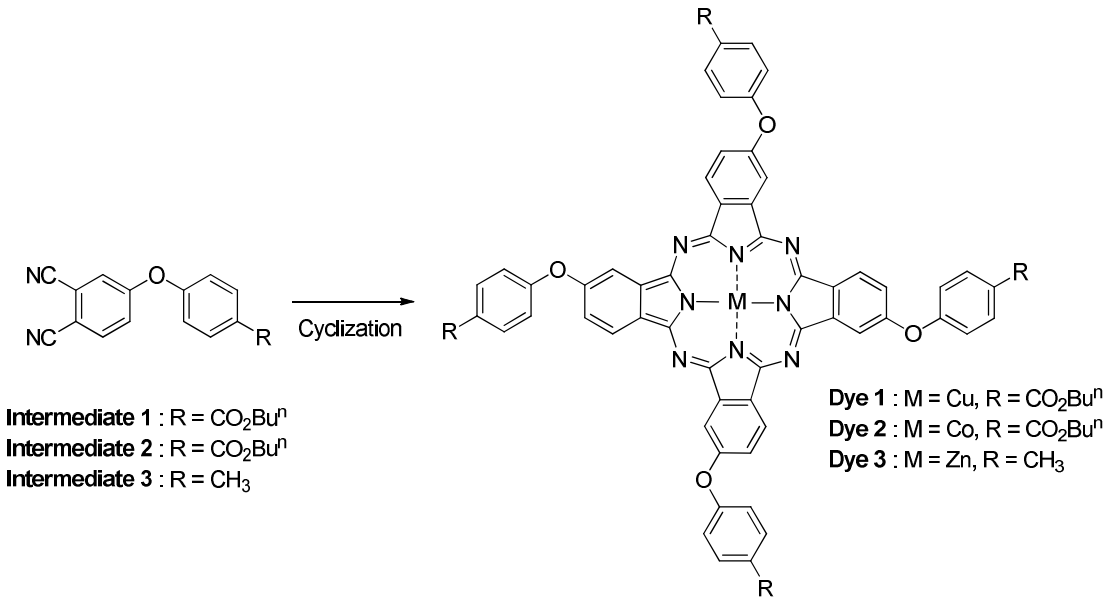
^{1}H NMR spectra는 500 MHz에서 dimethyl sulfoxide-d_6와 chloroform-d를 용매로 사용하여 Bruker Avance 500 spectrometer로 측정하였는데 이때 tetramethylsilane (TMS)을 내부표준물질로 사용하였다. Elemental analysis는 Thermo Fisher Flash 2000(USA)을 원소 분석기로 사용하였다.

2.2 염료 합성 및 구조분석

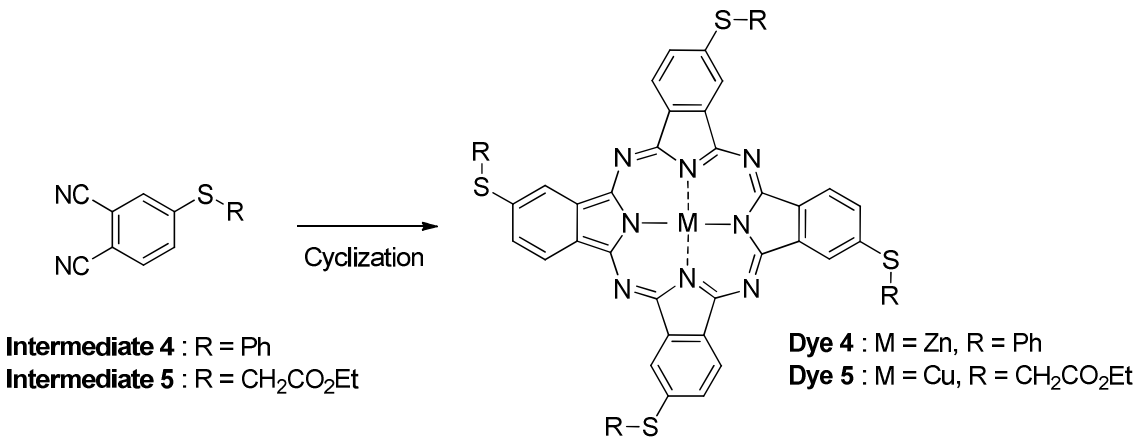
2.2.1 Phthalocyanine계 blue 염료 합성 scheme 및 합성 방법

(1) 중간체 1~3 합성 방법

4-Nitrophthalonitrile (10 mmol, 1.73 g)과 4-propylphenol (10 mmol, 1.36 g)을 DMF 20 ml에 투입 후 상온에서 30분 동안 교반한다. 교반이 완료되면 potassium carbonate (15 mmol, 2.74 g)를 2시간에 걸쳐 투입 후 80 ℃로 승온하여 12시간 동안 교반한다. 반응이 완료되면 ice water에 quenching하여 결정을 수득한다. 수득한 결정을 감압 여과 하여 methylene chloride에 재결정하여 중간체 **1**을 수득한다. Yield: 83.5%, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ: 0.87 (t, *J* = 6.5 Hz, 3*H*, CH_3), 1.30 (m, *J* = 6.6 Hz, 2*H*, CH_2), 1.51 (m, *J* = 7.6 Hz, 2*H*, CH_2), 2.51 (t, *J* = 7.6 Hz, 2*H*, CH_2), 6.91 (m,



Scheme 4. Synthetic scheme of blue dyes **1-3**.



Scheme 5. Synthetic scheme of blue dyes **4-5**.

J = 8.3 Hz, 2*H*, ArH), 7.05 (m, *J* = 1.0 Hz, 2*H*, ArH), 7.35 (m, *J* = 7.9 Hz, 1*H*, ArH), 7.90 (m, *J* = 1.4 Hz, 2*H*, ArH); GC-MS 277(M+); Elemental Analysis: C, 78.24; H, 5.84; N, 10.14; O, 5.79; calculated for: C, 77.35; H, 6.30; N, 9.08; O, 6.56.

위 방법에 따라 butyl 4-hydroxybenzoate (10 mmol, 1.94 g)를 이용하여 중간체 **2**를 합성한다. Yield: 82.0%, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ: 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 3*H*, CH_3), 1.39 (m, *J* = 7.1 Hz, 2*H*, CH_2), 1.70 (m, *J* = 7.1 Hz, 2*H*, CH_2), 4.31 (m, *J* = 7.1 Hz, 2*H*, CH_2), 7.13 (m, *J* = 8.5 Hz, 2*H*, ArH), 7.37 (m, *J* = 7.9 Hz, 1*H*, ArH), 7.75 (m, *J* = 0.5 Hz, 1*H*, ArH), 7.92 (m, *J* = 1.7 Hz, 3*H*, ArH); GC-MS 321(M+); Elemental Analysis: C, 71.24; H, 5.03; N, 8.74; O, 14.98l; calculated for: C, 70.02; H, 6.32; N, 7.84; O, 16.20.

위 방법에 따라 *m*-cresol (10 mmol, 1.08 g)을 이용하여 중간체 **3**을 합성한다. Yield: 80.5%, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ: 2.23 (s, 3*H*, CH_3), 6.92 (m, *J* = 8.2 Hz, 2*H*, ArH), 7.03 (m, *J* = 1.0 Hz, 2*H*, ArH), 7.35 (m, *J* = 7.9 Hz, 1*H*, ArH), 7.91 (m, *J* = 1.4 Hz, 2*H*, ArH); GC-MS 235(M+); Elemental Analysis: C, 76.91; H, 4.30; N, 11.96; O, 6.83; calculated for: C, 75.91; H, 5.50; N, 10.28; O, 8.72.

(2) 중간체 4~5 합성 방법

위 방법에 따라 thiophenol (10 mmol, 1.10 g)을 이용하여 중간체 **4**를 합성한다. Yield: 80.7%, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ: 7.05 (m, *J* = 1.0 Hz, 2*H*, ArH), 7.18 (m, *J* = 1.6 Hz, 3*H*, ArH), 7.51 (m, *J* = 8.5 Hz, 1*H*, ArH), 7.73 (m, *J* = 0.5 Hz, 1*H*, ArH), 7.82 (m, *J* = 0.5 Hz, 1*H*, ArH); GC-MS 237(M+); Elemental Analysis: C, 71.16; H, 3.41; N, 11.86; S, 13.57; calculated for: C, 70.52; H, 3.04; N, 10.89; S, 11.56.

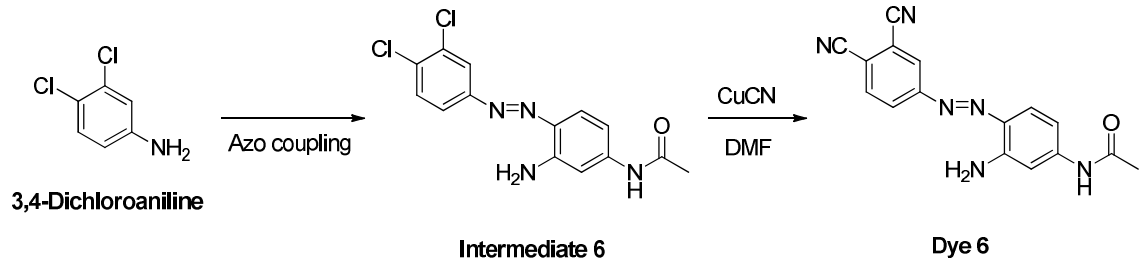
위 방법에 따라 ethyl 2-mercaptoacetate (10 mmol, 1.2 g)를 이용하여 중간체 **5**를 합성한다. Yield: 79.5%, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ: 1.17 (t, *J* = 7.1 Hz, 3*H*, CH_3), 3.92 (s, 2*H*, CH_2), 4.13 (m, *J* = 7.1 Hz, 2*H*, CH_2), 7.48 (m, *J* = 8.5 Hz, 1*H*, ArH), 7.62 (m, *J* = 8.5 Hz, 1*H*, ArH), 7.72 (m, *J* = 0.5 Hz, 1*H*, ArH); GC-MS 247(M+); Elemental Analysis: C, 58.52; H, 4.09; N, 11.37; O, 12.99; S, 13.02; calculated for: C, 57.62; H, 5.01; N, 12.73; O, 10.23; S, 11.76.

(3) Dye 1~3 합성 방법

중간체 **1** (10 mmol, 2.62 g)을 1-pentanol 20 ml에 투입 후 cobalt (II) chloride (3.3 mmol, 0.42 g)과 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene(DBU) (6.6 mmol, 1.0 g)을 질소 조건하에서 천천히 투입한다. 투입이 완료 된 후 150 ℃로 승온 후 12시간 동안 교반한다. 반응이 완료되면 온도를 상온으로 낮춘 후 methanol 100 mL에 투입하여 수세한다. 수세 후 반응물을 감압 여과하여 dye **1**을 수득한다. Yield: 95.2%, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ: 0.90 (m, 20*H*, CH_3), 2.62 (m, 8*H*, CH_2), 7.45 (m, 28*H*, ArH); GC-MS 1139(M+); Elemental Analysis: C, 73.86; H, 5.49; Co, 5.18; N, 9.84; O, 5.62; calculated for: C, 73.86; H, 5.49; Co, 5.18; N, 9.84; O, 5.62.

위 방법에 따라 중간체 **2** (10 mmol, 3.2 g)와 cobalt(II) chloride (3.3 mmol, 0.42 g)를 이용하여 dye **2**를 합성한다. Yield: 94.7%, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ: 0.9 (s, 28*H*, CH_3), 4.30 (m, 8*H*, CH_2), 7.25 (m, 28*H*, ArH); GC-MS 1371(M+); Elemental Analysis: C, 68.36; H, 5.15; Co, 4.30; N, 8.18; O, 14.01; calculated for: C, 70.85; H, 5.56; Co, 4.12; N, 8.95; O, 17.04.

위 방법에 따라 중간체 **3** (10 mmol, 2.34 g)와 zinc (II) chloride (3.3 mmol, 0.44 g)를 이용하여 dye **3**을 합성한다.



Scheme 6. Synthetic route of orange dye **6**.

Yield: 96.5%, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ: 2.4 (s, 12*H*, CH_3), 6.86 (m, 8*H*, ArH), 7.19 (m, 8*H*, ArH), 8.0 (m, 12*H*, ArH); GC-MS 1033(M+); Elemental Analysis: C, 72.12; H, 4.49; N, 10.85; O, 6.20; Zn, 6.34; calculated for: C, 71.82; H, 5.02; N, 10.20; O, 5.10; Zn, 6.72.

(4) Dye 4~5 합성 방법

위 방법에 따라 중간체 **4** (10 mmol, 2.36 g)와 zinc (II) chloride (3.3 mmol, 0.44 g)를 이용하여 dye **4**를 합성한다. Yield: 92.4%, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ: 7.25 (m, 8*H*, ArH), 7.41 (m, 8*H*, ArH), 7.90 (m, 12*H*, ArH); GC-MS 1041(M+); Elemental Analysis: C, 66.94; H, 3.68; N, 10.77; S, 12.33; Zn, 6.29; calculated for: C, 67.12; H, 3.18; N, 11.56; S, 13.34; Zn, 6.88.

위 방법에 따라 중간체 **5** (10 mmol, 2.4 g)와 copper(II) chloride (3.3 mmol, 0.54 g)를 이용하여 dye **5**를 합성한다. Yield: 93.5%, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ: 1.29 (s, 12*H*, CH_3), 4.13 (m, 16*H*, CH_2), 7.90 (m, 12*H*, ArH); GC-MS 1075(M+); Elemental Analysis: C, 60.34; H, 4.69; Cu, 5.91; N, 5.21; O, 11.91; S, 11.93; calculated for: C, 61.54; H, 4.39; Cu, 6.26; N, 5.75; O, 13.14; S, 10.98.

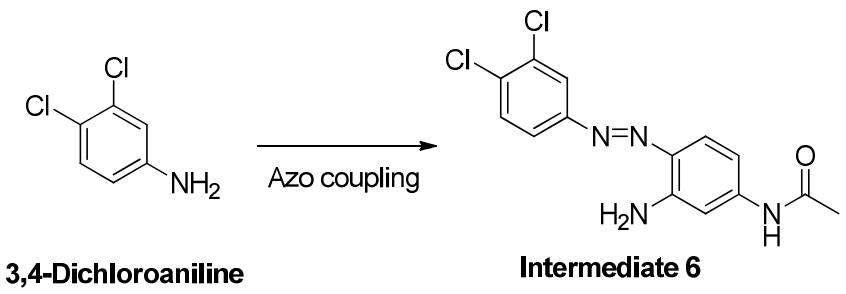
2.2.2 Azo계 orange 염료 합성 scheme 및 합성 방법

(1) 중간체 6 합성 방법

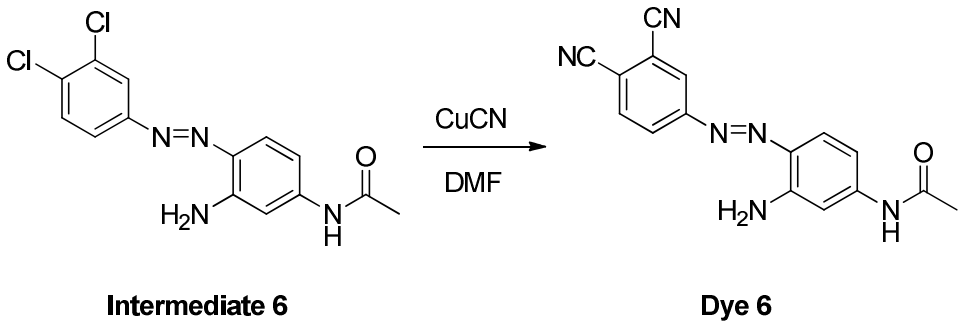
물 100 mL에 hydrochloric acid 10 mL를 천천히 투입한 후 3,4-dichloroaniline (10 mmol, 1.62 g)과 sodium nitrite (10 mmol, 0.7 g)을 투입하고 교반한다. Ice bath를 설치하여 5~10 ℃를 유지하면서 4시간 교반한다. Methanol 10 mL에 3-aminoacetanilide (10 mmol, 1.5 g)를 투입한 후 반응물에 천천히 투입하고 4시간 교반한다. 반응이 완료되면 반응물을 물에 투입한 뒤 석출된 결정을 감압 여과하여 중간체 6을 수득한다. Yield: 82.5%, ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6), δ: 2.12 (s, 3*H*, CH_3), 6.55 (m, *J* = 8.3 Hz, 1*H*, ArH), 6.88 (m, *J* = 2.6 Hz, 1*H*, ArH), 7.24 (m, *J* = 5.6 Hz, 1*H*, ArH), 7.29 (m, *J* = 8.3 Hz, 1*H*, ArH), 7.47 (m, *J* = 1.4 Hz, 1*H*, ArH), 7.57 (m, *J* = 5.6 Hz, 1*H*, ArH); GC-MS 324(M+); Elemental Analysis: C, 52.03; H, 3.74; Cl, 21.94; N, 17.34; O, 4.95; calculated for: C, 51.23; H, 2.95; Cl, 20.75; N, 18.43; O, 6.21.

(2) Dye 6 합성 방법

DMF 30 mL에 중간체 6 (10 mmol, 3.2 g)과 copper(Ⅰ) cyanide (20 mmol, 1.8 g)를 투입하고 질소 조건 하에서 1시



Scheme 7. Synthetic scheme of intermediate **6**.



Intermediate 6 **Dye 6**

Scheme 8. Synthetic scheme of orange dye **6**.

간 동안 교반한다. 130 ℃로 승온 후 6시간 동안 교반한다. 반응이 완료되면 물과 chloroform에 투입하여 수세한다. 수세 후 반응물을 감압 여과하여 dye 6을 수득한다. Yield: 70.6%, ^{1}H NMR: δ: 2.12 (s, 3*H*, CH_3), 6.87 (m, *J* = 2.3 Hz, 1*H*, ArH), 6.95 (m, *J* = 5.6 Hz, 1*H*, ArH), 7.34 (m, *J* = 8.5 Hz, 1*H*, ArH), 7.65 (m, *J* = 5.6 Hz, 1*H*, ArH), 7.91 (m, *J* = 8.5 Hz, 1*H*, ArH), 8.14 (m, *J* = 1.8 Hz, 1*H*, ArH); GC-MS 305(M+); Elemental Analysis: C, 78.36; H, 5.86; Co, 5.20; N, 4.94; O, 5.64; calculated for: C, 77.42; H, 6.03; Co, 5.55; N, 3.98; O, 7.01.

2.2.3 Anthraquinone계 blue 염료 합성 scheme 및 합성 방법

(1) Dye 7 합성 방법

1,4-Diamino-2,3-dicyano-9,10-anthraquinone (10 mmol, 2.9 g)과 4-bromobenzonitrile (20.2 mmol, 3.7 g)을 DMF 30 mL에 투입 후 교반한다. Sodium hydride (20.4 mmol, 0.5 g)을 투입하고 140 ℃로 승온하여 4시간 반응한다. 반응이 완료되면 온도를 상온으로 낮춘 후 ice water에 quenching하여 결정을 수득한다. 수득한 결정을 감압 여과하고 ethyl acetate를 이용하여 층 분리 한 뒤, 물로 수세한다.

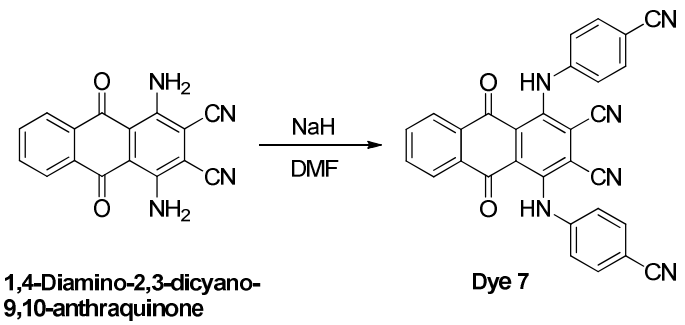
얻어진 유기층을 $MgSO_4$를 이용하여 물을 제거한 후 evaporation하여 dye 7을 수득한다. 얻어진 반응물은 column chromatography(absorbent: silica gel, eluent: ethyl acetate/n-hexane)를 통해 정제한다. Yield: 72.5%, ^{1}H NMR: δ: 7.29 (m, *J* = 8.5 Hz, 4*H*, ArH), 7.62 (m, *J* = 7.8 Hz, 4*H*, ArH), 7.83 (m, *J* = 8.5 Hz, 4*H*, ArH); GC-MS 491(M+); Elemental Analysis: C, 73.46; H, 2.88; N, 17.13; O, 6.52; calculated for: C, 72.48; H, 3.15; N, 16.52; O, 4.26.

2.3 최대흡수파장 측정

최대흡수파장을 측정하기 위해 합성된 dye 7종을 N,N-dimethylformamide에 용해하였고, UV-Visible spectrophotometer (Evolvution 300, Thermo, USA)를 사용하여 측정하였다.

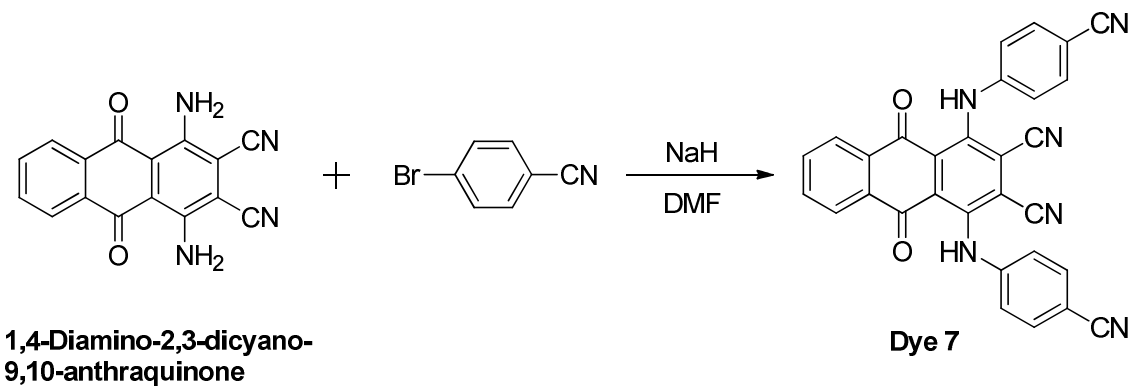
2.4 무게감소율(TGA) 측정

합성된 dye 7종의 열안정성을 살펴보기 위해 AUTO-Thermogravimetric Analyzer (Q500, TA Instruments, USA)를 사용하여 질소 조건에서 50 ℃에서 500 ℃까지 10 ℃/min 조건으로 측정하였다.

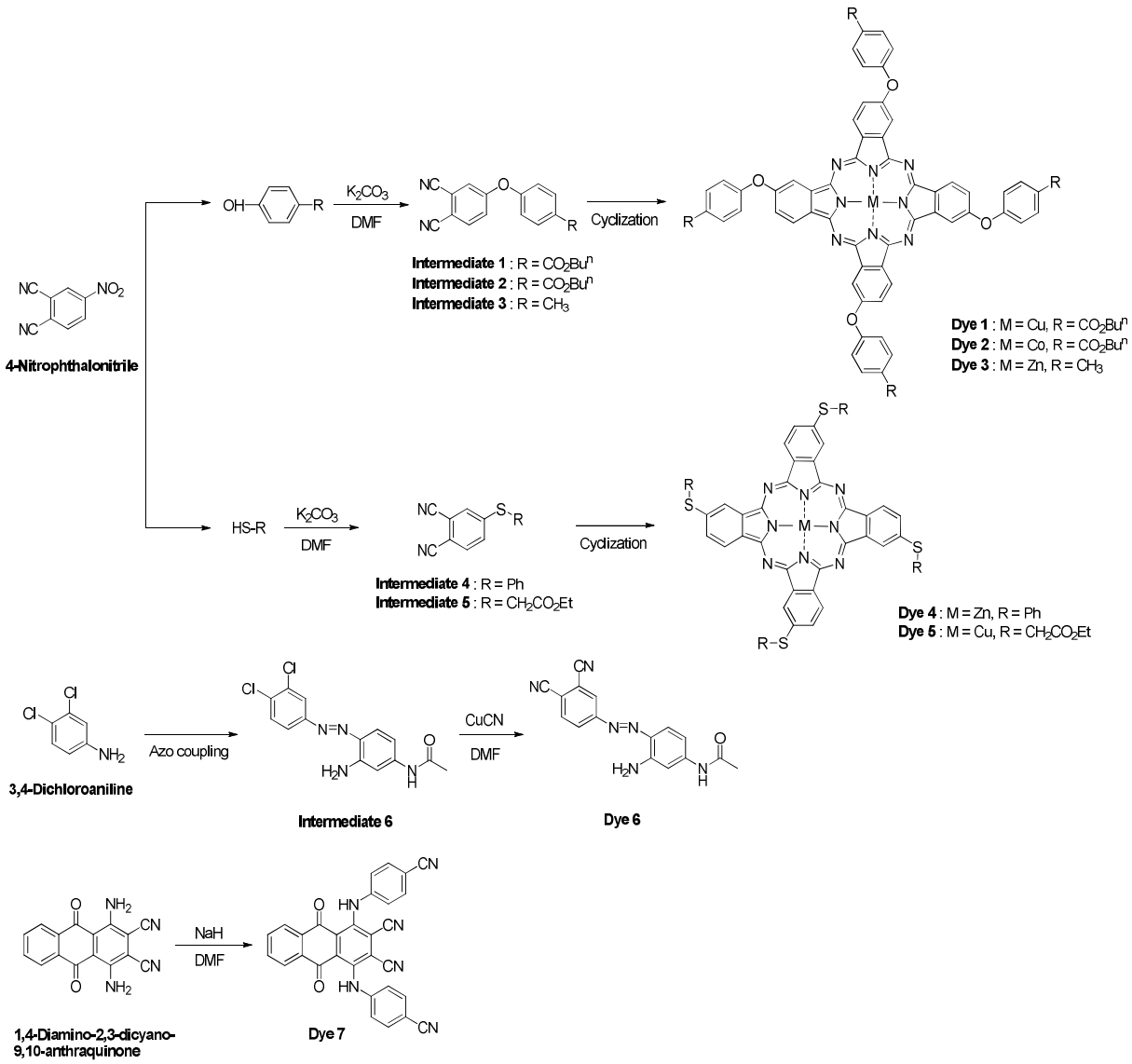


1,4-Diamino-2,3-dicyano-9,10-anthraquinone **Dye 7**

Scheme 9. Synthetic route of blue dye **7**.



Scheme 10. Synthetic scheme of blue dye **7**.



Scheme 11. Synthetic routes of blue dyes **1**-**5** & **7** and orange dye **6**.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료 구조 설계

유기계 염료 내열성에 관련하여 해외 연구 논문에서 일반적으로 TGA 무게감소율 5 % 혹은 10 %가 나타나는 온도를 기준으로 연구결과가 발표되고 있으며, 또한 고정된 온도에서 무게감소율을 측정한 경우 대부분 연구논문은 250 ~ 300 ℃ 사이에서 무게감소율을 측정하는 것이 일반적이다[10-12].

Phthalocyanine계 blue 염료인 경우 phthalocyanine moiety와 치환기가 연결된 그룹 (linkage group)으로 oxygen 또는 sulfur인지에 따라서 최대흡수파장이 달라지므로, 본 연구에서는 dye **1**-**3**은 oxygen을 도입하고 dye **4**, **5**는 sulfur를 도입하여 최대흡수파장과 내열성에 대한 영향성을 고찰하고자 하였다. 또한 염료 구조의 중심 금속에 따라 열 안정성, 견뢰도, 색상, 최대흡수파장 등의 특성이 달라지므로[13], dye **1**, **5**는 중심금속을 Cu, dye **2**는 Co, dye **3**, **4**는 Zn를 도입하여 각각의 특성을 비교하고자 염료 구조를 설계하였다. Chromophore에 치환된 functional group의 aromatic ring 유무도 내열성에 영향을 주는데, dye **1**-**4**는 phenyl ring을 가지는 구조이고 dye **5**는 aromatic ring이 없는 구조로서 상대적인 내열성을 연구하였다.

일반적으로 NIR영역의 최대흡수파장을 나타내는 phthalocyanine계 염료에 대한 연구가 주로 진행되었는데[14], 예를 들어 phthalocyanine의 benzene ring에 electron-donating group을 도입하면 Q band의 bathochromic shift가 발생하여 660 nm 이상 ~ NIR 영역까지 최대흡수파장을 발현하는데[15], 본 연구에서는 660 nm 보다 단파장이 적합한 컬러필터용 blue 색상을 발현해야 하므로 electron-withdrawing group을 중심으로 치환기를 설계하였다. 또한 컬러필터용 염료로 적용하기 위하여 유기용제에 대한 적절한 용해도를 가지는 것이 중요한대, 본 연구에서는 우선적으로 유기용제와의 친화성 (affinity)이 높도록 ester group을 phthalocyanine의 phenyl ring에 도입하는 염료 3종 (dye **1**, dye **2**, dye **4**)을 설계하였고, 기타 2종 염료 (dye **3**, dye **4**)는 methyl group을 도입하거나 혹은 별도 치환기가 없는 구조를 설계하여 상대적인 내열성 및 용해도를 비교하고자 하였다.

Azo계 염료인 dye **6**의 경우, 3,4-dichloroaniline과 3-aminoacetanilide를 azo coupling reaction을 통해 합성된 중간체 **6**에 cyanation을 진행하였는데, 내열성 비교 대상인 blue dye 7이 포함하고 있는 2번 및 3번 위치의 2개 nitrile기가 열안정성에 미치는 영향성을 비교하기 위하여 acceptor ring에 2개의 nitrile기를 도입하였다. 일반적으로 azo group의 *ortho* 위치에 도입된 nitrile기는 rod-like shape을 가지므로 입체장

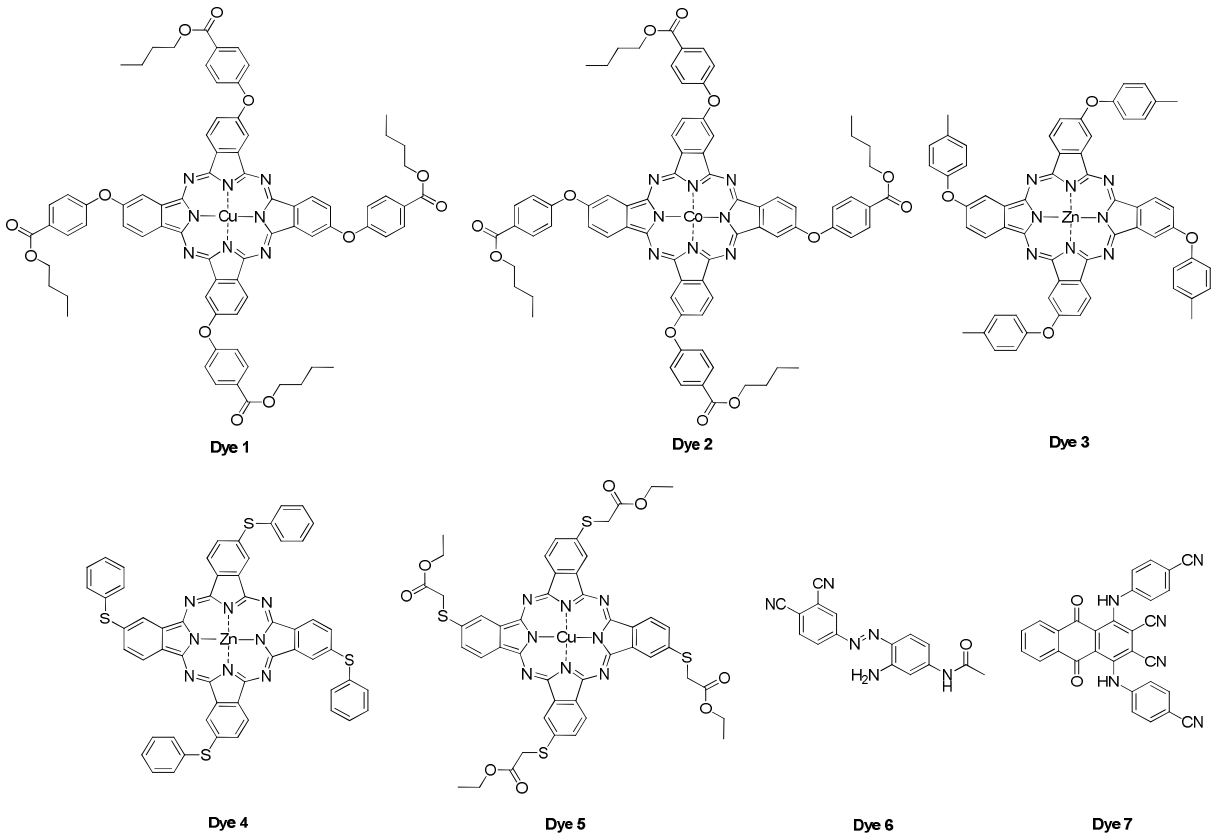


Figure 1. Chemical structure of blue dyes **1-5** & dye **7** and orange dye **6**.

애 (steric hindrance)가 거의 발생하지 않아서 최대흡수파장의 장파장 전이 (bathochromic shift)에 크게 기여하나, 본 연구에서는 내열성에 미치는 영향성을 고찰하기 위하여 azo group의 *meta* 및 *para* 위치에 nitrile기를 도입하였다.

Anthraquinone계 blue 염료인 dye **7**의 경우, anthraquinone ring의 1,4-위치의 amino기, amino-alkyl기 등과 같은 electron-donating group을 도입하면 blue 영역에 해당하는 최대흡수파장을 가지는 염료를 합성할 수 있고 승화견뢰도와 같은 열안정성을 향상하기 위하여 2번 혹은 3번 위치에 -CN group과 같은 극성 (polar) 치환기를 도입한 연구결과가 있다[16].

본 연구에서는 분자크기가 적은 anthraquinone ring의 특성으로 인하여 일반적으로 내열성이 취약하므로, anthraquinone ring의 2번 및 3번 위치에 -CN group을 가지면서 분자량 증가와 더불어 π-orbital의 conjugation 효과를 증대하기 위해 aromatic ring인 2개의 phenyl ring을 도입하기 위하여 1,4번 위치에 4-cyanophenylamino기를 도입하여 내열성에 대한 영향성을 고찰하였다.

3.2 염료 합성

Scheme **11**에 기재한대로 5종 염료 dye **1**-**5**는 benzene ring에 2개의 nitrile기와 1개의 nitro기가 치환된 중간체로부터 합성이 된 phthalocyanine계 염료이다.

Dye **6**은 디아조 성분으로 3,4-dichloroaniline과 커플링 성분으로 3-amino-acetanilide를 azo coupling reaction을 통해 합성한 azo계 염료이다. Dye **7**은 anthraquinone 구조의 1,4-위치에 amino기가 치환되고 2,3-위치에 nitrile기가 치환된 출발 물질 1,4-diamino-2,3-dicyano-9,10-anthraquinone으로부터 합성된 anthraquinone계 염료이다. Phthalocyanine계 염료 합성을 위한 중간체 **1**-**5**의 반응 수율은 79.5 ~ 83.5 %를 보였으며 최종 염료 dye **1**-**5**는 92.4 ~ 96. 5 %로서 높은 반응 수율을 보인다. Azo계 염료 합성을 위한 중간체 **6**의 반응 수율은 82.5 %이고, dye **6**의 반응수율은 70.6 %이며, dye **7**의 경우는 72.5 %의 수율을 나타내었다. 6종 blue dye와 중간체 그리고 1종 orange dye의 화학구조를 Figure 1에 나타내었고 또한 비교대상인 C.I. Pigment Blue 15:6의 화학구조를 Figure 2에 기재하였다.

3.3 최대흡수파장

Phthalocyanine계 염료의 경우, phthalocyanine moiety와 치환기가 연결된 linkage atom으로서 sulfur를 가진 dye **4** 및 dye **5**의 최대흡수파장이 각각 655 nm 및 650 nm로서 oxygen linkage atom을 보유한 dye **1** ~ dye **3** 대비 5 ~ 20 nm의 hypsochromic shift를 보였다. 특히 동일한 중심금속인 Zn를 함유하고 있으며 phthalocyanine ring 치환기 구조가 가장 유사한 dye **3**과 dye **4**를 비교하면 oxygen linkage atom을 보유한 dye **3**의 최대흡수파장이 670 nm로서 sulfur linkage atom을 보유한 dye **4** 대비 15 nm의 bathochromic shift를 나타내는데, 이는 electronegativity가 강한 oxygen

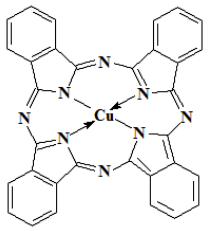


Figure 2. Chemical structure of C.I. Pigment Blue 15:6.

atom의 electron withdrawing effect가 강하게 작용하고 또한 Molecular Orbital Theory 관점에서 최외각 전자가 2*p* orbital에 해당하는 oxygen이 3*p* orbital의 최외각전자를 가진 sulfur 보다 HOMO-LUMO간 energy gap을 적게 함으로서 dye **1** ~ dye **3**가 bathochromic shift한 것으로 판단되는데 sulfur의 최외각전자가 oxygen 대비 원자핵으로부터 멀리 위치함에 따라 상대적으로 전자 이동성 큰 것이 높은 energy gap을 초래하는 것으로 사료된다. 또한 동일한 sulfur linkage atom을 보유한 dye **4**와 dye **5**를 비교하면, dye **4**에서 sulfur atom에 결합한 phenyl group이 π-orbital conjugation이 없는 dye **5**의 ethyl ester group 대비 π-orbital conjugation 증대에 기여함으로서 5 nm의 bathochromic shift가 발생한 것으로 추정된다.

다음으로 동일한 copper를 중심금속으로 보유한 dye **1**과 dye **5**의 최대흡수파장을 비교하면, 4-*n*-butylester이 치환된 phenoxy group을 가진 dye **1**과 동일 위치에 4-*n*-ethylester이 치환된 methylsulfur group을 가진 dye **5**가 각각 670 nm, 650 nm로 dye **1**이 20 nm의 bathochromic shift 하였는데, 이는 dye **1**의 치환기인 phenoxy group oxygen의 lone pair electrons과 phenyl ring 그리고 *n*-butylester의 carbonyl group까지 π-orbital conjugation이 dye **5**의 π-orbital conjugation 대비 크게 증대함에 따라 bathochromic shift를 발현하는 것으로 판단된다.

다음으로 phthalocyanine계 염료는 중심금속이 최대흡수파

Table 1. Absorption maxima of dye **1-7** in DMF solution

Dye number	λ_{max} (nm)
Dye 1	670
Dye 2	660
Dye 3	670
Dye 4	655
Dye 5	650
Dye 6	470
Dye 7	590

장에 영향을 미치는데 동일한 치환기를 가진 2종 염료를 비교해보면 dye **1**은 670 nm, dye **2**는 660 nm의 최대흡수파장을 나타내어서 구리가 치환된 dye **1**가 코발트가 치환된 dye **2**보다 10 nm의 bathochromic shift를 보인다.

가장 간단한 aromatic azo계인 azobenzene의 최대흡수파장은 320 nm로 알려져 있다. Azo moiety에 electron donating group인 $-NHCOCH_3$ group이 치환되고 *trans* 구조로 반대편 azo moiety에 electron withdrawing group인 cyano group을 도입하면 bathochromic shift가 발생한다. 치환기가 없는 azobenzene과 비교하였을 때, azo계 염료인 dye **6**의 최대흡수파장은 150 nm의 차이를 보인다. 이는 electron acceptor ring에 도입된 2개의 electron withdrawing group (-CN)이 HOMO-LUMO간 energy gap을 크게 감소시킨 것이 가장 큰 요인으로 판단된다.

Anthraquinone 분자의 최대흡수파장은 405 nm로 알려져 있는데 1,4-위치에 강한 electron donating group인 -NHR 혹은 -NHAr group이 도입되면 blue 영역에 해당하는 최대흡수파장이 발현되므로, dye **7**의 경우 590 nm의 최대흡수파장을 가진다. 합성 염료 7종의 최대흡수파장을 Table 1에 정리하였다.

3.4 무게감소율(TGA)

합성한 dye 7종을 각각 230 ℃와 300 ℃에서 TGA 무게감소율 결과를 Table 2에 정리하였고 또한 500 ℃까지 온도별 무게감소율 curve를 Figure 3에 기재하였는데 이는 컬러필터 제조공정 온도가 220 ~ 230 ℃이여서 제조공정 적용 시 내열성을 판단하기 위한 목적이고 또한 보다 가혹한 온도조건인 300 ℃에서 무게감소율을 평가함으로서 염료간 내열성 변별력을 높이기 위한 온도 설정이다.

Table 2에 제시되어 있듯이, phthalocyanine계 dye **1**-**5**는 230 ℃에서 0.0 ~ 3.90 %, 300 ℃에서 0.33 ~ 5.90 % 범위의 무게감소율을 보이고 azo계 염료인 dye **6**은 230 ℃에서 3.74 %, 300 ℃에서 11.73 %의 무게감소율, 그리고 anthraquinone계 염료인 dye **7**은 230 ℃에서 6.59 %, 300 ℃에서 9.40 %의 무게감소율을 나타낸다.

Table 2. The weight loss (%) of Dye **1-7** by TGA analysis measured at 230 ℃ and 300 ℃

Dye number	Weight loss (%)	
	230 ℃	300 ℃
C.I. Pigment Blue 15:6	0.40	0.82
Dye 1	0.85	2.10
Dye 2	2.90	2.95
Dye 3	1.85	2.81
Dye 4	0.00	0.33
Dye 5	3.90	5.90
Dye 6	3.74	11.73
Dye 7	6.59	9.40

따라서 chromophore에 따른 열안정성은 phthalocyanine계 염료인 dye **1**-**5**가 azo계 dye **6**과 anthraquinone계 dye **7** 대비 크게 우수하고 이는 일반적인 phthalocyanine계 염료가 염료분자간 결합력 (interaction)이 높아서 다른 chromophore 대비 상대적으로 높은 내구성 (내열성, 내광성 등)에 기인한 것으로 판단된다.

다음으로 동일한 중심 금속 (Zn)을 가지고 또한 치환기의 구조가 매우 유사하며 단지 sulfur linkage group과 oxygen linkage group 차이만 존재하는 dye **4**와 dye **3**의 무게감소율을 비교하면, dye **4**의 내열성이 230 ℃ 및 300 ℃ 모두 높은 것으로 측정되었는데, phthalocyanine ring과 sulfur간 공유결합력이 oxygen 대비 상대적으로 높은 것을 시사한다.

따라서 상기 전술한 무게감소율에서 dye **4**의 내열성이 가장 우수하고 (230 ℃ 0.0 %, 300 ℃ 0.33 %) 이는 컬러필터용 blue 안료로 적용되고 있는 C.I. Pigment Blue 15:6의 무게감소율 (230 ℃ 0.4 %, 300 ℃ 0.82 %)과 비교할 때 다소 우수한 매우 높은 열안정성을 나타내는 것으로서 기존 안료를 대체할 수 있는 우수한 고 내열성 blue 염료로서 평가된다. 또한 dye **4**의 최대흡수파장이 655 nm로서(Table 1) neutral blue 색상을 가진 C.I. Pigment Blue 15:6의 색상과 근접한 것으로 평가되어 색상측면에서도 안료 대체 가능성이 있는 것으로 판단된다.

선행 연구결과로서[10-12], 먼저 1,8-naphthalimide계 7종 형광염료의 TGA 무게감소율은 5 % 감소율 기준으로 345 ℃ ~ 368 ℃로 보고되었고, 다음으로 2,1,3-benzothiadiazole계 3종 형광염료인 경우 340 ℃에서 무게감소율 55 %로서, 본 연구의 염료와 발색단이 상이하여 직접적인 내열성 비교가 어렵지만 전반적으로 본 연구의 blue 염료의 내열성이 선행연구 결과 대비 우수한 것으로 판단된다.

Phthalocyanine계 염료는 염료 구조의 중심에 있는 금속이 열 안정성에 영향을 미칠수 있는데 동일한 functional group이 치환된 dye **1**과 dye **2**를 비교하면, Cu가 치환된 dye **1**은 230 ℃에서의 무게감소율 0.85 %, 300 ℃에서의 무게감소율 2.10 %이며 Co가 치환된 dye **2**는 230 ℃에서의 무게감소율 2.90 %, 300 ℃에서의 무게감소율 2.95 %로서 Cu가 중심금속으로 존재하는 염료의 내열성이 Co 중심금속 염료보다 다소 우수하다. 또한 치환된 functional group으로 ring 유무도 내열성에 영향을 주는 것으로 판단되는데, phenyl ring이 없는 치환기가 도입된 dye **5**는 230 ℃, 300 ℃에서 각각 3.90 %, 5.90 %의 무게감소율을 보인 반면 phenyl ring이 있는 치환기가 도입된 phthalocyanine계 dye **1**~**3** 및 **4**는 230 ℃, 300 ℃에서 각각 0.0 ~ 2.90 %의 범위와 0.33 ~ 2.95 %의 범위의 무게감소율을 보이며 이는 phenyl ring의 π-orbital conjugation이 길어지면서 염료분자 간 결합력 증대와 더불어 염료 분자 전체의 π-orbital delocalization 증대에 기여함으로서 결

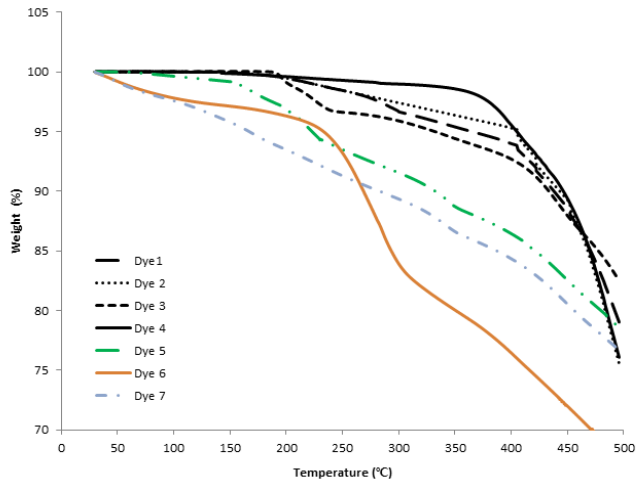


Figure 3. The weight reduction curves of dyes **1-7** determined by TGA analysis.

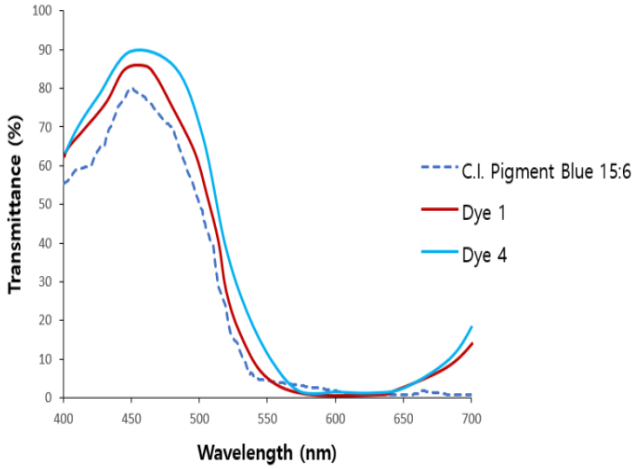


Figure 4. The transmittance of blue dyes **1** & **4** comparing to that of C.I. Pigment Blue 15:6.

과적으로 최종 염료의 열안정성을 증가시키는 것으로 추정할 수 있다.

Azo계 염료인 dye **6**은 230 ℃에서 3.74 %, 300 ℃에서 11.73 %의 무게감소율을 보이는데 특히 300 ℃에서 무게감소가 크게 발생하는 것은 분자 크기와 분자량이 적으며 또한 염료분자 간 결합력이 약하게 발생하는 azo계 염료의 고유 특성으로 해석된다. 또한 anthraquinone계 염료인 dye **7**의 경우 230 ℃ 및 300 ℃에서 각각 6.59 % 및 9.4 %의 무게감소율을 나타내는데 이는 azo계 염료와 유사하게 anthraquinone계 염료분자가 분자량이 적은 편이고 또한 1,4-위치에 치환된 4-cyanophenylamino group의 열안정성에 대한 기여도가 낮은 것으로 해석된다.

Figure 3에 기재된 500 ℃까지의 무게감소율 거동에서도 내열성이 가장 우수한 dye **4**는 370 ℃까지는 무게감소가 매우 적게 발생하는 반면에 phthalocyanine계 염료중에서 내열성이 상대적으로 낮은 dye **5**는 150 ℃부터 무게감소가 발생하기 시작해서 500 ℃까지 지속적으로 무게가 감소하는 결과를 보인다.

3.5 가시광 투과율(Transmittance)

합성 blue dye 6종 중에서 내열성이 상대적으로 우수한 2종(blue dye **1** & dye **4**)을 선택하여 컬러필터 적용 시 가시광 투과율을 평가하여 그 결과를 Figure 4에 제시하였다.

기존에 blue 안료로 사용중인 C.I. Pigment Blue 15:6을 비교 대상으로 합성 blue dye를 각각 컬러필터를 제작하여 400 ~ 700 nm의 가시광 투과율을 평가하였고, 450 nm 가시광 투과율 기준으로 C.I. Pigment Blue 15:6은 80 %이나 합성 dye **1**은 87 %, 그리고 dye **4**는 90 %의 높은 투과율을 나타낸다. 이는 안료인 경우 불용성이므로 컬러필터 제작 시 형성되는 안료입자 크기의 불균일성으로 인하여 가시광의 난반사가 발생하여 결과적으로 투과율이 낮은 반면에 사용 용매에 용해하여 컬러필터를 제작한 blue dye 2종은 형성된 염료입자 크기가 균일하게 형성됨으로서 난반사가 상대적으로 적게 발생하는 것이 투과율 향상의 요인이다.

3.6 용해도

합성한 dye 5종을 각각 KS M ISO 7579에 준하여 시료를 용매에 포화시킨 후 여과하여 녹은 부분만을 취해, 부피를 구하고 용매를 모두 날린 후 남아있는 시료의 무게를 측정하여 용해도 결과를 Table 3에 정리하였다.

본 연구에서는 phthalocyanine의 aromatic ring에 sulfonyl ester group 혹은 ester group을 도입하여 안료분자간 적층현상 (stacking)에 의한 불용성을 감소시켰으며 용해도 측정 결과 dye **1**, dye **2**의 용해도는 10 g/L 이상으로 측정되었으며, dye **3-5**의 용해도는 9.44 ~ 9.95 g/L으로 측정되었다.

Phthalocyanine에 4-*n*-butylester가 치환된 phenoxy group을 가진 dye **1**, dye **2** 그리고 aromatic ring이 없는 구조인 dye **5**의 용해도가 상대적으로 다소 높으나 5종 염료 모두 유사한 수준의 용해도를 가진 것으로 판단된다. 동일한 치환기를 가진 2종 염료를 비교해보면, 중심 금속으로 구리가 치환된

Table 3. Solubility of blue dyes **1-5** in DCM solution

Dye number	Solubility (g/L)
Dye 1	over 10
Dye 2	over 10
Dye 3	9.72
Dye 4	9.44
Dye 5	9.95

dye **1**과 코발트가 치환된 dye **2**의 용해도가 매우 유사한 것으로 보아 중심 금속이 용해도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 따라서 합성한 phthalocyanine계 dye 5종 모두 컬러필터 공정에서 요구하는 용해도인 5 g/L 이상을 충족한다.

4. 결 론

본 연구에서는 컬러필터용 blue 안료를 대체하기 위하여 요구되는 염료 물성중에서 내열성에 대한 염료 화학구조의 영향성을 고찰하기 위하여 blue 염료 6종과 orange 염료 1종을 합성하여 TGA상 무게감소율을 평가하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. Phthalocyanine계 blue dye 5종의 최대흡수파장은 650 ~ 670 nm에 해당하였고 특히 phthalocyanine ring과 phenyl ring 혹은 alkylester group간 linkage group으로 sulfur가 도입된 염료는 oxygen 대비 5 ~ 20 nm의 hypsochromic shift를 나타내며 이는 최외각 전자가 3*p* orbital에 해당하는 sulfur가 2*p* orbital의 최외각전자를 가진 oxygen 보다 HOMO-LUMO간 energy gap이 증가하는 것이 요인으로 판단된다.
2. Sulfur atom에 결합한 phenyl group이 π-orbital conjugation이 없는 ethyl ester group 대비 π-orbital conjugation 증대에 기여함으로서 5 nm의 bathochromic shift가 발생하였다.
3. Anthraquinone의 1,4-위치에 강한 electron donating group인 -NHR 혹은 -NHAr group이 도입함으로서 blue 영역에 해당하는 590 nm의 최대흡수파장을 가진다.
4. Phthalocyanine계 5종 염료가 230 ℃에서 0.0 ~ 3.90 %, 300 ℃에서 0.33 ~ 5.90 % 범위의 무게감소율을 보여서 azo계 및 anthraquinone계 염료 대비 매우 우수한 열안정성을 나타내며, 특히 sulfur linkage group을 가지고 Zn를 중심금속으로 함유한 dye **4**의 내열성이 230 ℃ 및 300 ℃ 모두 비교 대상인 컬러필터용 blue 안료 (C.I. Pigment Blue 15:6) 대비 높은 것으로 측정되었다. 또한 phthalocyanine ring과 sulfur간 공유결합력이 oxygen 대비 상대적으로 높은 것을 판단되었다.
5. Phthalocyanine계 5종 염료에서, 치환기로 alkyl group이 도입된 염료와 비교할 때 치환기로 도입된 phenyl ring의 π-orbital conjugation이 길어지면서 염료분자 간 결합력 증대와 더불어 염료 분자 전체의 π-orbital delocalization 증대에 기여함으로서 염료 열안정성을 증가시키는 것으로 추정할 수 있다.
6. 내열성이 우수한 blue dye **1** & **4**는 컬러필터 제작 후 가시광 투과율 (450 nm)이 각각 87 % 및 90 %로서 안료 (C.I. Pigment Blue 15:6)의 80 % 대비 우수하고 이는 용해도가 있는 염료를 컬러필터로 제작 시 형성된 입자 크기가 균일하여 가시광의 난반사가 감소하기 때문이다.
7. 합성한 phthalocyanine계 dye 5종의 용해도는 9.44 ~ 10 g/L 수준으로 이는 컬러필터 공정에서 요구하는 용해도인 5 g/L 이상을 충족한다.
8. Dye **4**의 내열성이 가장 우수하고 이는 기존 안료를 대체할 수 있는 우수한 고 내열성 blue 염료로서 평가되며, 또한 dye **4**의 최대흡수파장이 655 nm로서 neutral blue 색상을 가진 C.I. Pigment Blue 15:6의 색상과 근접한 것으로 평가되어 색상측면에서도 안료 대체 가능성이 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2020년 산업통상자원부와 한국산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원(산업핵심기술개발사업)에 의하여 연구되었습니다(과제번호 20000453).

References

1. T. H. Kim, B. J. Lee, S. O. Ah, J. H. Lee, and J. H. Choi, The Synthesis of Red Dyes based on Diketo-pyrrolo-pyrrole Chromophore to Improve Heat Stability and Solubility for Colour Filter Fabrication, *Dyes and Pigments*, **174**, 108053(2020).
2. H. Y. Lee, J. S. Yoo, H. S. Kwon, J. K. Oh, and J. H. Choi, Preparation and Characterizations of Solvent Soluble Dyes based on Diketo-pyrrolo-pyrrole Pigment, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **617**, 73(2015).
3. H. Y. Lee, H. S. Kwon, J. K. Oh, K. W. Kim, H. Y. Lee, and J. H. Choi, Synthesis of Que-nchers to Control the Fluorescence of Rhodamine B and Improve the Contrastratio of Blue Filters for LCDs, *Coloration Technology*, **132**, 310(2016).
4. H. S. Kwon, J. S. Yoo, H. Y. Lee, and J. H. Choi, Synthesis of Innovative Colorants based on Cyanine Dyes and Their Efficiency to Reduce the Emission of Fluorescence for LCD Filter, *Bull. of the Korean Chem. Soc.*, **36**(10), 2545(2015).
5. H. Y. Lee, J. S. Yoo, J. H. Bae, J. H. Kim, C. Yoon, and J. H. Choi, Synthesis and Thermal Stability of Solvent Soluble Dyes based on Dimerized Diketo-pyrrolo-pyrrole Pigment, *Bull. of the Korean Chem. Soc.*, **35**(2), 659(2014).
6. Y. Choi, K. C. Sagong, J. H. Choi, and J. P. Kim, Synthesis and Characterization of Some Perylene Dyes for Dye based LCD Color Filters, *Dyes and Pigments*, **90**(1), 82(2011).
7. Y. D. Kim, J. R. Park, J. H. Jo, C. Yoon, J. H. Choi, and J. P. Kim, Synthesis, Application and Investigation of Structure-thermal Stability Relationships of Thermally Stable Water Soluble Azo Naphthalene Dyes for LCD Red Color Filters, *Dyes and Pigments*, **89**(1), 1(2011).

8. S. H. Choi, N. R. Kim, G. H. Gil, C. Yoon, J. P. Kim, and J. H. Choi, Preparation of Red Dyes Derived from Diketo-pyrrolo-pyrrole based Pigment and Their Properties for LCD Color Filter, *Bull. of the Korean Chem. Soc.*, **31**(11), 34270(2010).
9. R. S. Kumar, K. S. Min, and Y. A. Son, Synthesis of Blue-green Naphthoxy, Chloro Derivative Zn-phthalocyanines with LCD Requirements, *Textile Coloration and Finishing*, **30**(3), 159(2018).
10. S. Kotowicz, Novel 1,8-Naphthalimides Substituted at 3-C position: Synthesis and Evaluation of Thermal, Electrochemical and Luminescent Properties, *Dyes and Pigments*, **158**, 68(2018).
11. T. E. A. Frizon, 2,1,3-Benzothiadiazole-based Fluorophores, Synthesis, Electrochemical, Thermal and Photophysical Characterization, *Dyes and Pigments*, **135**, 33(2016).
12. D. Gudeika, Effect of Ethynyl Linkages on the Properties of the Derivatives of Triphenylamine and 1,8-Naphthalimide, *The Journal of Physical Chem.*, **119**, 28338(2015).
13. J. Shore, “In Colorants and Auxiliaries Vol. 1-Colorants”, The Soc. of Dyers and Colourists, Manchester, p.215, 1990.
14. E. A. Lukyanets, “In Near-infrared Dyes for High Technology Applications”, S. Dae-hne, U. Resch-Genger, and O. S. Wolfbeis eds, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p.309, 1989.
15. M. Matsuoka, “In Near-infrared Dyes for High Technology Applications”, S. Dae-hne, U. Resch-Genger, and O. S. Wolfbeis eds, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p.223, 1989.
16. G. Hallas, “In Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes 11”, J. Griffiths eds, The Soc. of Dyers and Colourists, Oxford, pp.42-45, 1984.

Authors

김태헌 경북대학교 섬유시스템공학과 박사과정 학생
이주홍 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
강은진 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
최재홍 경북대학교 섬유시스템공학과 교수