

LCD Color Filter용 Hybrid Azo Colorants 합성 및 특성 연구

최우근¹, 정연태^{1,a}

¹ 부경대학교 이미지시스템공학과

Synthesis and Characterization of Hybrid Azo Colorants for LCD Color Filter

Woo-Geun Choi¹ and Yeon Tae Jeong^{1,a}

¹ Department of Image Science & Engineering, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

(Received June 10, 2013; Revised June 14, 2013; Accepted June 17, 2013)

Abstract: We focused on the development of red azo colorants with high thermal stability and good solubility for LCD color filter in this research. For the synthesis of hybrid azo colorants, we used the couplers of aniline, naphthol and benzoimidazol functional group. The synthesized hybrid azo colorants were characterized by using NMR, UV/visible spectroscopy, FT-IR, EA and TGA. They represented the maximum absorption wavelengths which are longer than 500 nm in UV/visible spectrum. So they were confirmed to be suitable for red colorants of LCD color filter. Azo compound (1a, 1b) with aniline functional group had good solubility in organic solvents such as acetone, methanol, chloroform and PGMEA. Moreover azo compounds (1c, 1d and 1e) with naphthol and benzoimidazolone functional group gave excellent thermal stability higher than 250°C in TGA thermograms.

Keywords: LCD color filter, Dye & pigment, Azo coupling, Hybrid colorants, Azo colorants

1. 서 론

현재 LCD용 컬러 필터로 사용되는 Red, Green, Blue의 색 재료는 염료 혹은 안료로 제조된다. 이러한 색소는 백라이트 유닛의 백색광을 각각에 해당하는 색으로 바꿔주는 중요한 역할을 한다. 컬러 필터용 색 재료는 높은 색 순도와 투과도, 콘트라스트 등이 컬러 LCD와 다른 이미지 장치의 화질을 결정하는 중요한 요소이다. 컬러 필터에 사용되는 색소는 요구

되는 흡수 파장 이외에 불필요한 흡수가 없고, 폭이 좁은 흡수 밴드를 나타내는 특성이 요구된다 [1,2]. 또한, 컬러 필터 제조 공정에 사용되는 레지스트의 식각 과정에서 노출되는 자외선, 산, 염기 조건 하에서 퇴색 또는 변색되지 않는 높은 내열, 내광, 내화학성을 가져야 한다. 오늘날까지 컬러 필터용 색소로 안료를 주로 사용하여 왔다. 그러나 염료가 갖는 좋은 특성 때문에 LCD 컬러 필터용 염료를 개발하려는 노력이 진행 중이다 [3]. 이러한 염료와 안료는 각각의 장점이 있는 반면, 서로 보완되어야 할 단점들도 가지고 있어서 향후 해결해야 할 과제들이다. 안료를 이용한 분산 기술은 우수한 색 재현성과 열, 빛, 습도에 대한 내구성을 나타내어 컬러 필터를 제작하는 가장 일반적인 기술이다. 그러나 이 기술은 안료

a. Corresponding author; ytjeong@pknu.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

입자의 응집에 의해 투과도나 콘트라스트가 떨어지는 문제가 발생한다. 안료의 분산 과정에서 분자의 응집이 없이 보다 안정한 미세 입자의 안료 분산액을 만드는데 많은 시간과 비용이 소요되고 있으며, 이는 LCD 패널 제조비용을 증가시키는 한 가지 원인이기도 하다. 반면에 염료를 이용한 컬러 필터는 분자간 응집이 적으므로 분자입자에 의한 산란 효과가 거의 없기 때문에 높은 투과도와 콘트라스트 특성을 나타내는 장점을 갖는다. 그러나 염료형 컬러 필터는 약한 내열성, 내광성, 내화학성으로 인한 단점을 나타낸다 [4]. Azo 염료나 안료의 합성을 위하여 azo 짝지음 반응 [5,6]을 이용하는데, azo 반응은 양성으로 하전된 디아조늄염이 강하게 활성화된 방향족 고리 화합물과 짝지음 반응하여 아조화합물을 생성한다 [7]. 이러한 아조화합물은 가시광선 영역에서 흡수가 일어나는 긴 공액 구조의 π -전자들을 갖고 있기 때문에 염료, 안료로 널리 이용되고 있다.

본 연구는 염료 및 안료가 가지는 단점들을 보완한 LCD 컬러 필터용 hybrid형 azo colorants의 설계 및 합성에 관한 내용이다. Azo coupling 반응에서 안료가 가지는 단점인 용해성을 개선하기 위하여, 주로 아조 염료 합성에 많이 쓰이는 2-methyl-4-nitroaniline의 디아조늄염을 만들어 사용하였다. 그리고 염료가 가지는 단점인 내열성을 보완하기 위해 aniline 구조에 hydroxyethyl 기가 치환된 coupler를 사용하였으며, 벤젠 고리의 수를 늘린 naphthyl계, benzimidazolone [8,9]계의 커플러를 사용하여 hybrid형 azo colorants를 합성하고자 하였다. 여기에 hybrid형 azo colorants를 합성하기 위한 아조 짝지음 반응에 대하여 기술하고, 합성된 azo 화합물들의 분광 특성, 용해도 특성, 열적 특성 및 LCD 컬러 필터용 색소로서의 적성에 대하여 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 분석기기

실험에 사용한 시약 2-aminobenzoic acid, N,N-dimethylaniline, N,N-bis(hydroxyethyl) aniline, 2-naphthol, 5-acetoacetylaminobenzimidazolone, 5-(3-hydroxy-2-naphthoylamino)benzimidazolone은 Aldrich, Merck사에서 구입하여, 정제없이 바로 사용하였다. 2-Methyl-4-nitroaniline은 TCI사에서 구입하여 사용하였다.

FT-IR (Fourier Transform-Infrared) spectrum은 Thermo사의 Licolet 380 모델을 사용하여 분석하였다. UV/VIS spectrophotometer는 Shimadzu사의 UV-2450 모델을, $^1\text{H-NMR}$ spectrum은 JEOL사의 JNM ECP-400 기기를 이용하여 측정하였다. 녹는점 측정은 Electrothermal-9100(Japan) 기기를 이용하였으며, C, H, N에 대한 함량은 Elementar (Germany)사의 Vario macro/micro 기기를 이용하여 원소분석을 수행하여 측정하였다.

2.2 Hybrid azo colorants 합성

가) 2-[4-(Dimethylamino)phenylazo]benzoic acid (1a)의 합성

2-Aminobenzoic acid(1.37 g, 0.01 mol)를 500 ml 둥근 플라스크에 넣고, 여기에 33% HCl 10 ml와 증류수 25 ml를 넣고 2시간 동안 교반하면서, 0°C로 냉각시킨다. 이 용액에 0°C에서 sodium nitrite (0.7 g, 0.01 mol)와 진한 sulfuric acid 10 ml를 혼합하여 만든 nitrous acid 액을 30분 동안 천천히 가한 후, 30분 동안 0°C로 계속 교반하면서 반응시킨다. 반응하지 않고 남아 있는 과량의 nitrous acid를 제거하기 위하여 소량의 urea를 가한 후, 필터하여 diazonium salt 용액을 얻는다. N,N-dimethylaniline (1.21 g, 0.01 mol)을 500 ml 둥근 플라스크에 넣고, 여기에 33% HCl 1.1 g과 증류수 25 ml를 첨가한 후에, 교반하면서 0~5°C로 30분 동안 냉각시킨다. 냉각된 용액에 앞에서 제조한 diazonium salt 용액을 천천히 가한다. 이 때 sodium carbonate를 사용하여, 반응 혼합물의 pH를 5~6의 범위로 조절한다. 4시간 동안 0~5°C의 온도를 유지하면서 반응을 시킨 후, 침전물을 필터하여 분리시킨다. 이 침전물을 물로 세척한 후, 아세톤 용매에서 여러 번의 재결정을 통하여 순수한 생성물을 얻었다.

Yield: 75%, m.p.: 205~206°C, $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ 3.5 (d, 2H), 6.7 (d, 2H), 7.4(d,1H), 7.6(d,1H), 7.8(d,2H), 8.0(d,1H), 8.3(d,1H), FT-IR; COOH 3,210, C-H (aromatic) 3,050, -N=N- 1,690 cm^{-1} .

나) 1-(4-Methyl-2-nitrophenylazo)-4-di(hydroxyethyl)aniline (1b)의 합성

2-Methyl-4-nitroaniline (1.52 g, 0.01 mol)과 N,N-bis(hydroxyethyl)aniline (1.81 g, 0.01 mol)을 사용하여, 1(a)의 합성 과정을 통하여 제조한다.

Yield; 71%, m.p.; 249~250°C, ¹H-NMR(DMSO); δ 2.5(d,1H), 3.54(d,2H), 3.7(d,2H), 6.9(d,2H), 7.6(d,1H), 7.7(d,1H), 7.8(d,2H), 7.9(d,1H), FT-IR; OH 3,300, C-H(aromatic) 3,000~3,050, -N=N- 1,690 cm⁻¹.

다) 1-[(4-Methyl-2-nitrophenylazo)]-2-naphthol (1c)의 합성

2-Methyl-4-nitroaniline (1.52 g, 0.01 mol)과 2-naphthol(1.44 g, 0.01 mol)을 사용하여, 1(a)의 합성 공정을 통하여 제조한다.

Yield; 71%, m.p.; 262~263°C, ¹H-NMR(DMSO); δ 7.1(d,1H), 7.13(d,1H), 7.25(d,1H), 7.6(d,2H), 7.7(d,3H), 8.33(d,1H), 8.35(d,1H), FT-IR; OH 3,200, C-H(aromatic) 3,000, -N=N- 1,680 cm⁻¹.

라) 2-[(4-Methyl-2-nitrophenyl)azo]-N-(2,3-dihydro-2-oxo-1H-benzimidazol-5-yl) butanamide (1d)의 합성

2-Methyl-4-nitroaniline (1.52 g, 0.01 mol)과 5-Acetoacetylaminobenzimidazolone (2.33 g, 0.01 mol)을 사용하여, 1(a)의 합성 공정을 통하여 제조한다.

Yield ; 67%, m.p.; 302~303°C, calculated for C₁₈N₆H₁₄O₅; C 54.82, H 3.58, N 21.31%, Found; C 54.51, H 3.44, N 21.16%, FT-IR; N-H 3,500, C=O 1,700, -N=N- 1,680 cm⁻¹.

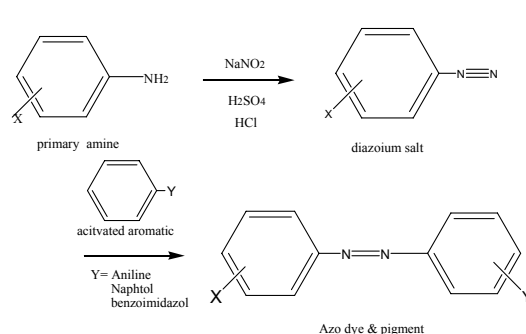
마) 1-[(4-Methyl-2-nitrophenyl)azo]-N-(2,3-dihydro-2-oxo-1H-benzimidazol-5-yl)-3-hydroxy-2-naphthalenecarboxamide (1e)의 합성 2-Methyl-4-nitroaniline (1.52 g, 0.01 mol)과 5-(3'-Hydroxy-2'-naphthoylamino) benzimidazolone (3.19 g, 0.01 mol)을 사용하여, 1(a)의 합성 공정을 통하여 제조한다.

Yield; 65%, m.p.; 337~338°C calculated for C₁₇N₃H₁₃O₃ : C 66.44, H 4.26, N 13.67%, Found; C 65.51, H 4.24, N 13.36%, FT-IR; N-H :3,300, C=O 1,700, N=O: 1,430 cm⁻¹.

3. 결과 및 고찰

3.1 Hybrid azo colorants의 합성 및 구조 확인

아래에 azo colorant를 합성하는 과정을 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Diazotium salt formation reaction of primary aromatic amine and HNO₂, and azo coupling reaction.

그리고 본 연구에서 디아조늄염을 만들기 위하여 사용한 방향족 아민과 커플러의 구조 및 azo 짝지음 반응을 통하여 합성한 azo 화합물의 구조를 그림 1에 나타내었다.

| | X | Y | Azo compounds | Yield (%) | m.p (°C) |
|----|---|---|---------------|-----------|----------|
| 1a | | | | 75 | 205~206 |
| 1b | | | | 71 | 249~250 |
| 1c | | | | 71 | 262~263 |
| 1d | | | | 67 | 302~303 |
| 1e | | | | 65 | 337~338 |

Fig. 1. Structure of azo compounds.

전형적인 디아조늄염과 커플러의 아조 짝지음 반응을 통하여 azo colorant들을 높은 수율로 합성하였다. 합성한 azo colorant들을 ¹H-NMR, FT-IR 및 원소 분석을 통하여 구조를 확인하였다. 그러나 azo 화합물 1d 와 1e는 유기 용매에 용해도가 낮아 NMR로 구조 분석을 하기가 어려워, FT-IR과 원소 분석을 이용하여 구조를 확인하였다.

3.2 Azo colorants의 분광 특성

합성한 azo 화합물의 분광학적 특성을 관찰하기 위하여 UV/VIS spectrophotometer 분석을 수행하여 흡수 파장을 측정하였다. 그 결과를 그림 2와 표 1에 나타내었다. 아래 그림에서 보는 바와 같이 치환기와 물질의 구조에 따라 흡수파장과 흡수도가 다르게 나타남을 알 수 있다.

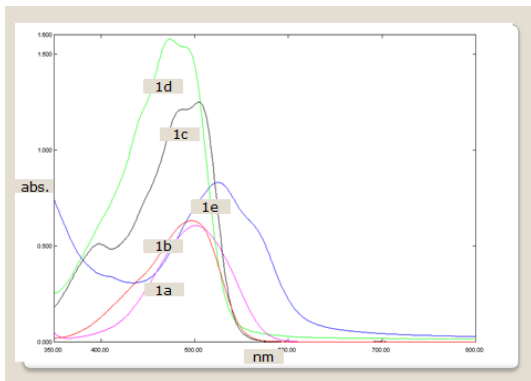


Fig. 2. UV/ Visible spectra of azo colorants in THF.

Table 1. λ_{max} and ε value of azo colorants in UV/Vis spectra.

| Compounds | λ _{max} (nm) | ε _{max} (M ⁻¹ cm ⁻¹) |
|-----------|-----------------------|--|
| 1a | 497 nm | 8,522 |
| 1b | 495 nm | 9,953 |
| 1c | 505 nm | 4,523 |
| 1d | 469 nm | 5,669 |
| 1e | 525 nm | 11,662 |

Beer's law에 따라 THF 용매에 20 ug/ml의 농도를 이용하여 최대물 흡광계수를 구하였으며, 그 결과를 표 1에 요약하였다.

3.3 Azo colorants의 solubility

LCD 컬러 필터용으로 사용하기 위해서 유기 용매에 3 wt% 이상의 용해도를 갖는 것이 이상적이다. 합성한 azo 화합물의 용해도를 아세톤, 메탄올, 클로로포름 그리고 포토레지트 제조 공정에 주로 사용하는 용매인 PGMEA에 대하여 측정하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

Table 2. Solubility of azo colorants in various solvents.

●; very good (3 wt%↑), ○; good (2~3 wt%), △; moderate (1-2 wt%), ×; (0.5 wt%↓)

| compounds | Acetone | MeOH | Chloroform | PGMEA |
|-----------------|---------|------|------------|-------|
| 1a(dye) | ● | ● | ● | ● |
| 1b | ● | ● | ● | ● |
| 1c | ○ | ○ | ○ | △ |
| 1d | △ | × | △ | × |
| 1e | △ | × | △ | × |
| pigment (R-254) | × | × | × | × |

합성된 azo 화합물들이 염료 또는 안료의 성질을 가지고 있음을 용해도 시험을 통하여 알 수 있었다. 염료 성질이 강한 경우 용해성이 우수하게 나타나고 pigment 성질이 강한 경우 유기 용매에 용해성이 떨어지게 된다. 위에 보는 표와 같이 염료는 유기 용매에 강한 용해성을 나타냈다. 현재 LCD color filter에 사용 중인 안료인 Red 254를 비교를 위하여 본 연구에서 사용한 용매에 대하여 용해도를 측정된 결과, 모든 용매에 대하여 용해도가 0.5 wt% 이하로 측정되었다. 커플러로 aniline계를 사용한 생성물인 1a, 1b는 용해도가 3 wt% 이상으로 우수한 용해도 특성을 나타내었다. 그러나 열적 안정성을 증진시키기 위하여 벤젠 고리가 많은 [10,11] naphthol, bezomidazolone계의 커플러를 사용하여 합성한 1c, 1d, 1e는 3 wt% 이상의 용해도는 갖지 못했지만, 아세톤이나 클로로포름 용매에서는 1 wt% 이상의 용해도를 나타내어 안료 Red 254 보다는 용해도가 많이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

3.4 Azo colorants의 열적 특성

합성한 azo 화합물의 열적 안정성을 열중량 분석을 통하여 측정하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다.

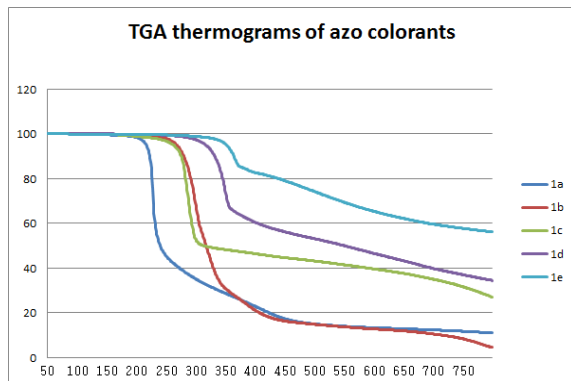


Fig. 3. TGA thermograms of azo colorants.

LCD 컬러 필터용 색소로 사용하기 위해서는 포토레스트 제조공정인 postbaking (220°C, 30분)을 견딜 수 있는 열적 안정성이 요구된다. 그림 3으로 부터 알 수 있는 것으로, 염료인 1a는 200°C 전에 급격하게 열분해가 일어났으며, hydroxyethyl 기가 치환된 커플러를 사용한 1b와 naphthol계의 커플러를 사용한 1c는 250°C 부근에서 열분해가 일어나기 시작하였다. 더구나 bezimidazolone계의 커플러를 사용한 1d와 1e는 300°C 이상까지 거의 무게 감소가 없는 매우 우수한 열적 안정성을 나타내었다.

3.5 PE (polyethylene) film 내에서 열안정성

LCD color filter는 주로 포토레지트 공정을 통하여 제조되기 때문에 포토레스트 필름과 유사한 PE (polyethylene) 필름을 제조하여 열적 안정성을 측정하였다 [12]. 이 시험을 위하여 합성한 azo 화합물을 DMF 용매에 1 wt% 용액으로 만든 후, 이 용액 60 parts 와 LDPE 용액 40 parts를 혼합한다. 이 용액을 잘 혼합한 다음, spin coater를 이용하여 유리판에 코팅하였다.

PE 필름으로 코팅된 유리판을 150°C 항온 oven에 넣고, 2시간 동안 색차계를 이용하여 색차값 (ΔE_{ab})을 측정하여 열적 안정성을 관찰하였으며, 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그리고 azo 화합물을 포함하는 PE 필름에 대하여, 150°C에서 2시간 동안 baking 전과 후의 색차값을 표 3에 나타내었다. 이 결과도 TGA 분석을 통한 열적 안정성과 마찬가지로 염료인 1a 보다 1b, 1c, 1d가 색차값이 작게 나타났으며, bezimidazolone계의 커플러를 사용한 1e가 가장 작은

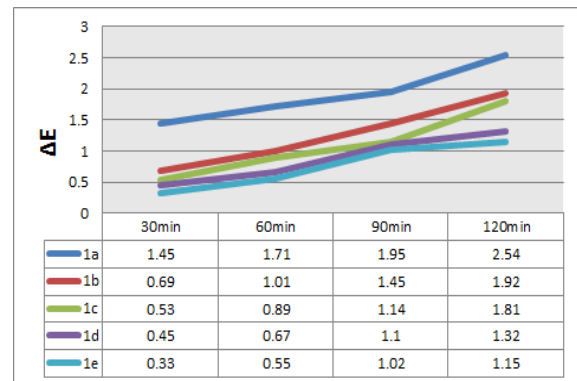


Fig. 4. Color difference values of azo colorants in PE film.

Table 3. Color difference values of azo colorants in PE film before and after baking.

| | Bake | x | y | Y | ΔE |
|----|------|------|------|------|------------|
| 1a | Pre- | 0.53 | 0.36 | 21.7 | 2.5 |
| | Post | 0.54 | 0.37 | 20.7 | |
| 1b | Pre- | 0.50 | 0.35 | 22.5 | 1.9 |
| | Post | 0.51 | 0.37 | 21.3 | |
| 1c | Pre- | 0.51 | 0.33 | 12.5 | 1.8 |
| | Post | 0.52 | 0.32 | 11.8 | |
| 1d | Pre- | 0.47 | 0.34 | 23.3 | 1.3 |
| | Post | 0.46 | 0.33 | 22.4 | |
| 1e | Pre- | 0.40 | 0.33 | 23.9 | 1.1 |
| | Post | 0.39 | 0.33 | 23.1 | |

색차값을 나타내어, 매우 우수한 열적 안정성을 보였다.

4. 결론

컬러 필터에 사용할 수 있는 hybrid형 azo 화합물을 아조 짝지음 반응으로 커플러를 aniline계, naphthol계, benzimidazolone계를 변화시켜 합성하였다. 합성한 azo 화합물들을 NMR, FT-IR, 원소 분석 등을 통하여 구조를 확인하였다. 그리고 합성한 azo 화합물을 컬러 필터에 사용하기 위해서 필요한 열적 특성, 분광 특성 및 용해도 특성을 분석하였다. 용해도 특성에서는 aniline계 커플러를 사용하여, 제조한 아조 화합물인 1b는 아세톤, 메탄올, 클로로포름, PGMEA 등 본 연구에서 사용한 모든 용매에서 3 wt% 이상의 우수한 용해도를 나타내었다. 열중량 분석을 통하여 결

정한 열적 안정성에 있어서도 1b는 250℃까지 무게 감소 없이 안정하였다. 그리고 1c는 용해도는 1b 보다 조금 떨어지지만 열적 안정성은 더 우수하였다. benzimidazolone계 커플러를 사용하여 제조한 아조 화합물인 1d와 1e는 안료와 비슷한 열적 안정성을 나타내지만, 아세톤과 클로로포름에 대한 용해도는 향상되었음을 확인하였다. 아직까지 LCD 컬러 필터용 색소로서 용해성이나 열적 안정성이 만족한 수준의 hybrid형 아조 색소를 얻지는 못 하였지만, 이 연구를 통하여 기존의 컬러 필터에 사용하고 있는 안료와 염료의 단점인 용해도와 열적 안정성을 기술적으로 보완, 개선할 수 있는 새로운 접근 방법을 제시하였다는 데서 의미가 있다. 뿐만 아니라, 본 연구에서 개발된 아조 색소가 향후 시장이 커지고 있는 잉크젯, 프린트용, 전자재료 잉크 등 다양한 용도로도 응용될 수 있을 것으로 예상되어 진다.

REFERENCES

- [1] J. Choi, C. Sakong, J. H. Choi, C. Yoon, and J. P. Kim, *Dyes and Pigments*, **90**, 82 (2011).
- [2] R. W. Sabnis, *Displays*, **26** (1999).
- [3] MMM. Raposo, AMRC Sousa, and AMC Fonseca, *G Kirsch-Tetrahedron*, 8246 (2005).
- [4] C. Yoon, J. H. Choi, and J. P. Kim, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 102 (2010).
- [5] Y. W. Ho and I. J. Wang, *Dyes and Pigments*, **29**, 117 (1995).
- [6] EU Patent PCT/EP2009/062300 Azo Dyes, a Process for the Preparation thereof and the Use thereof (2010).
- [7] N. Noroozi-Pesyan, J. Khalafy, and Z. Malekpoor, *Prog. Color Colorants Coat.*, **2**, 61 (2009).
- [8] US Patent 4195020 Dichlo-Phenyl-Azo-Aceto acetylamino-Benzimidazolonepigment (1980).
- [9] US Patent 3124565 Water-insoluble Benzimidazolone Monoazo Dye (1964).
- [10] R. L. Shriner and R. C. Fuson, *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 90 (1980).
- [11] C. Sakong, Y. D. Kim, J. H. Choi, C. Yoon, and J. P. Kim, *Dyes and Pigments*, 166 (2011).
- [12] P. T. Y. Feng and D. Li, *Dyes and Pigments*, **90**, 253 (2011).

[1] J. Choi, C. Sakong, J. H. Choi, C. Yoon, and J. P.