

LCD Color Filter용 Cy3 염료의 제조 및 특성 연구

이상동¹, 현동균², 정연태^{1,a}

¹ 부경대학교 융합디스플레이공학과

² 옥성화학

Preparation and Characterization of Cy3 Dye for LCD Color Filter

Sang Dong Lee¹, Dong Kyoung Hyun², and Yeon Tae Jeong^{1,a}

¹ Department of Display Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

² Ukseong Chemical, Busan 46259, Korea

(Received November 12, 2015; Revised December 24, 2015; Accepted December 24, 2015)

Abstract: In this research, we focused on the improvement of cy3 dye's characteristics for LCD color filter. Solubility and thermal stability are main characteristics of dyes for LCD color filter. We performed experiment to change counter cation of cy3 dyes with alkoxy substituent for these purposes. These cy3 dyes (1b~5b) were prepared through the synthetic procedure of three steps. The synthesized new cy3 dyes were characterized by using NMR, FT-IR, UV/Vis spectroscopy, and TGA. These cy3 dyes showed purple color and maximum absorption wavelength (λ_{max}) in the range of 578~590 nm in UV/Vis spectrum. We confirmed that solubility and thermal stability of cy3 dyes were dependent on the structure of counter cation. Cy3 dyes with alkoxy substituent have good solubility in organic solvents such as dichloromethane, methanol, and acetone. Especially, Cy3 dye with 4-nitrobenzyl counter cation (5b) gave excellent solubility characteristics.

Keywords: Cyanine dye, Cy3, LCD color filter, Maximum absorption wavelength, Solubility characteristics, Thermal stability

1. 서 론

디스플레이 분야 중 color filter를 통하여 색의 구현이 이루어지는 LCD의 경우 color filter가 디스플레이 화질을 결정하는데 중요한 역할을 한다. LCD color filter는 Red, Green, Blue의 구현을 위한 색소로 안료가 사용되어 왔다. 안료는 열 안정성이 뛰어나다는 장점을 가지고 있지만, 결정적으로 용해도가 좋지

못하다. 그 때문에 용매에 녹이지 않고 분산시켜 입자 상태로 사용하여 색의 대비가 좋지 않고 명암이 선명하지 않아 색감이 좋지 않은 단점을 가지고 있다 [1]. 이러한 안료의 단점을 보완하기 위해 염료를 LCD color filter의 재료로 사용하기 위한 연구가 있어 왔다 [2,3]. 하지만 염료는 용매에 녹아 들어가 선명한 색감을 보여주지만 열 안정성의 특성은 좋지 않아서 LCD color filter의 제조를 위한 photoresist 공정에 견디지 못하는 문제점이 있었다 [4,5]. 이러한 문제점 때문에 염료의 열 안정성과 용해도를 높이기 위한 연구가 수행되어왔다 [6].

본 연구실에서 수행한 연구에서 cy3 염료는 상대 양이온을 조절하여 염료의 용해도 특성과 열 안정성을 향상시킬 수 있었다 [7]. 하지만 열 안정성이 향상될

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

Copyright ©2016 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.

때, 대체적으로 용해도 특성이 나빠지는 것 또한 확인하였다. 이와 같은 연구를 바탕으로 뛰어난 용해도 특성을 가지는 기본적인 cy3 구조에 열 안정성이 뛰어난 상대 양이온 구조를 치환한다면 두 가지 특성을 동시에 만족시킬 수 있을 것으로 예상되어진다. 이러한 예상을 근거로, 기본적인 cy3 염료의 용해도를 향상시키기 위한 방법으로 고리 구조에 치환기를 도입하는 방법이 알려져 있다 [8]. 그 중 용해도 향상 효과가 큰 alkoxy 치환기를 갖는 기본적인 cy3 염료를 바탕으로 다양한 상대 양이온을 치환하여 그 특성을 분석해 보았다.

본 연구에서는 이렇듯 용해도 향상을 위한 기본적인 alkoxy 구조의 cy3 염료에 상대 양이온의 이온결합 특성을 이용하여 cy3 염료의 용해도 특성과 열 안정성을 조절하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 분석기기

4-methoxy phenyl hydrazine hydro chloride, 3-methyl-2-butanone, iodo ethane, benzyl bromide, 4-nitrobenzyl bromide, 1-(bromomethyl) naphthalene, 4-(bromomethyl) benzoic acid, triethyl orthoformate는 Alfa Aesar 사에서 구입하여 사용하였고, acetic anhydride는 Sigma - Aldrich 사에서 구입하였다. FT-IR spectrum 측정을 위한 기기는 Thermo사의 Licolet 380를 사용하였고, UV/VIS spectrophotometer 측정은 Shimadzu사의 UV-2450를 사용하였다. $^1\text{H-NMR}$ spectrum 측정은 JEOL사의 JNM ECP-400기기를 사용하였고, TGA 분석을 위한 기기는 PERKIN-ELMER사의 TGA 7을 사용하였다. 녹는점은 Electrothermal-9100 (Japan) 기기를 사용하여 측정하였다.

2.2 Cy3 염료의 합성

2,3,3-Trimethyl-5-methoxy indolenine의 합성

참고 문헌에 따라 4-methoxy phenyl hydrazine hydrochloride (828 mg, 6 mmol)와 3-methyl-2-butanone (516 mg, 6 mmol)을 50 ml 플라스크에 넣고 용매로 ethanol 20 ml를 첨가하여 reflux 상태에서 8시간 동안 반응을 진행하였다 [9]. 그 후 침전물을 걸러내고 남은 반응혼합물의 ethanol을 증발시켜 hexane으로 씻어 2,3,3-Trimethyl-5-methoxy indolenine을 얻었다.

1a의 합성

2,3,3-Trimethyl-5-methoxy indolenine (567 mg, 3 mmol)을 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 반응을 위한 iodoethane (930 mg, 6 mmol)과 용매로 acetonitrile (20 mL)을 첨가하여 reflux 상태에서 24 시간 반응을 진행하였다 [7]. 반응이 완료된 후 회전증발기를 이용하여 용매를 증발시키고, hexane으로 씻어 침전물을 걸러내었다.

1b의 합성

1a (650 mg, 2.9 mmol)를 50 mL 플라스크에 넣고, 여기에 용매로 acetic anhydride (10 mL)를 넣고 110°C로 가열한 상태에서 반응을 위한 triethyl orthoformate (429 mg, 2.9 mmol)를 첨가하였다. 그 상태에서 4시간 동안 반응을 진행하여 반응이 완료된 후, 상온으로 반응 혼합물을 식혔다. 반응혼합물에 나타난 침전물을 감압 필터를 이용하여 걸러내어 chloroform과 hexane, 1:1(v/v) 비율에서 재결정 한 뒤, 완전히 말려 순수한 물질을 얻었다.

yield: 82%(1.1 g), m.p: 158~159°C, FT-IR : 2,972 (C-H, aromatic), 1,719 (C=N), 1,549 (C=C), 1,117 (C-O) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); δ 1.45 (t, 6H), 1.69 (s, 12H), 3.83(s, 6H), 4.19 (q, 4H), 6.75 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 7.05 (d, 2H), 7.26 (s, 2H), 8.21 (t, 1H).

2a의 합성

2,3,3-Trimethyl-5-methoxy indolenine (567 mg, 3 mmol), benzyl bromide (513 mg, 3 mmol)를 이용하여 1a의 합성 과정을 통하여 제조하였다.

2b의 합성

2a (840 mg, 2.9 mmol)를 이용하여 2b의 합성 과정을 통하여 제조하였다.

yield: 74%(1.3 g), m.p: 181°C, FT-IR : 2,971 (C-H, aromatic), 1,717 (C=N), 1,538 (C=C), 1,117 (C-O) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); δ 1.69 (s, 12H), 3.83(s, 6H), 5.38 (q, 4H), 6.57 (d, 2H), 6.79(d, 2H), 6.82(d, 2H), 6.99(s, 2H) 7.21~7.38 (m, 10H), 8.21 (t, 1H).

3a의 합성

2,3,3-Trimethyl-5-methoxy indolenine (567 mg, 3 mmol), 1-(bromomethyl) naphthalene (663 mg, 3 mmol)를 이용하여 1a의 합성 과정을 통하여 제조하였다.

3b의 합성

3a (990 mg, 2.9 mmol)를 이용하여 1b의 합성 과정을 통하여 제조하였다.

yield: 70%(1.4 g), m.p: 167~168°C, FT-IR : 2,971 (C-H, aromatic), 1,717 (C=N), 1,538 (C=C), 1,117 (C-O) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.69 (s, 12H), 3.83(s, 6H), 5.21 (q, 4H), 6.57 (d, 2H), 6.79(d, 2H), 6.82(d, 2H), 7.01(s, 2H) 7.21~7.38 (m, 14H), 8.36 (t, 1H).

4a의 합성

2,3,3-Trimethyl-5-methoxy indolenine (567 mg, 3 mmol), 4-(bromomethyl) benzoic acid (645 mg, 3 mmol)를 이용하여 1a의 합성 과정을 통하여 제조하였다.

4b의 합성

4a (880 mg, 2.9 mmol)를 이용하여 1b의 합성 과정을 통하여 제조하였다.

yield: 65%(1.3 g), m.p: 205~206°C, FT-IR : 3,367(O-H, carboxylic acid), 2,971 (C-H, aromatic), 1,717 (C=N), 1,538 (C=C), 1,117 (C-O) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.69 (s, 12H), 3.73(s, 6H), 4.11 (q, 4H), 6.57 (d, 2H), 6.79(d, 2H), 6.82(d, 2H), 6.99(s, 2H) 7.27(d, 2H) 7.99 (d, 2H), 8.30 (t, 1H) 11.00(s, 2H).

5a의 합성

2,3,3-Trimethyl-5-methoxy indolenine (567 mg, 3 mmol), 4-nitrobenzyl bromide (648 mg, 3 mmol)를 이용하여 1a의 합성 과정을 통하여 제조하였다.

5b의 합성

5a (978 mg, 2.9 mmol)를 이용하여 1b의 합성 과정을 통하여 제조하였다.

yield: 30%(0.6 g), m.p: 137~138°C, FT-IR : 2,971 (C-H, aromatic), 1,717 (C=N), 1,538 (C=C), 1,290 (nitro), 1,117 (C-O) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.69 (s, 12H), 3.73(s, 6H), 4.11 (q, 4H), 6.57 (d, 2H), 6.79(d, 2H), 6.82(d, 2H), 6.99(s, 2H) 7.27(d, 2H) 8.01 (d, 2H), 8.36 (t, 1H).

3. 결과 및 고찰

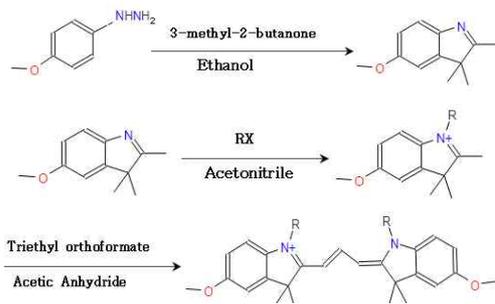
3.1 Cy3 염료의 합성 및 구조 확인

합성은 3단계 반응으로 첫 번째 단계에서 4-methoxy phenyl hydrazine hydrochloride와 3-methyl-2-butanone을 반응시켜 2,3,3-trimethyl-5-methoxy indolenine를 합성하였고, 두 번째 단계에서 2,3,3-trimethyl-5-methoxy indolenine과 할로젠 화합물을 반응시켜 N-alkylated 2,3,3-trimethyl-5-methoxy

RX	1a ~ 5a

Cy3 Dye(1b ~ 5b)	Mp (°C)	Yield
	158 ~ 159	82%
	181	74%
	167 ~ 168	70%
	205 ~ 206	65%
	137 ~ 138	30%

Fig. 1. Structure of cy3 dye.



Scheme 1. The synthetic procedure for cy3 dye.

indolenine을 합성하였다. 세 번째 단계에서는 첫 단계에서 얻어진 N-alkylated 2,3,3-trimethyl-5-methoxy indolenine을 triethyl orthoformate와 반응시켜 cy3 염료를 합성하였으며, 그 합성 과정과 결과를 scheme 1과 그림 1에 나타내었다. 합성한 cy3 염료들은 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR을 이용하여 구조를 확인하였다.

3.2 Cy3 염료의 용해도 특성

LCD color filter용 염료로 사용되기 위해서는 용매에 3 wt% 이상의 용해도를 가져야한다. 그 때문에 몇 가지 유기용매에 대한 용해도를 측정하였다. 일반적인 유기용매 이외에 PGME (propylene glycol monomethyl ether)와 PGMEA (propylene glycol monomethyl ether acetate)는 실제 LCD color filter의 photoresist 공정에 주로 사용되는 용매이기 때문에 함께 비교하였다. 아래 표 1에 새롭게 합성한 cy3 염료의 용해도 측정 결과를 나타내었다.

Table 1. Solubility of cy3 dye with different counter cation.

Cy3	DCM	Methanol	PGME	PGMEA
1b	●	●	○	○
2b	●	●	○	○
3b	○	●	△	×
4b	○	●	○	△
5b	●	●	●	○

5 wt% 이상 용해 : ●, 3~5 wt% 용해 : ○, 1~3 wt% 용해 : △, 1 wt% 미만 용해 : ×

그 결과, 합성한 cy3 염료들 모두 methanol에서 5 wt% 이상 용해되는 특성을 보여주었고, DCM (dichloromethane)에서는 3b와 4b를 제외하고 나머지

cy3 염료들은 5 wt% 이상 용해되는 특성을 보여주었다. 합성한 대부분의 cy3 염료들이 PGME에서 3 wt% 이상 용해되는 특성을 보여주었다. 특히 4-나이트로벤질을 상대 양이온으로 갖는 5b의 경우에는 대부분의 유기용매에서 뛰어난 용해도 특성을 보여주었다.

3.3 Cy3 염료의 열적 특성

LCD color filter를 제조하는 과정에서 photoresist 공정을 거치게 되는데, 그 과정에서 200°C 이상의 고온으로 열처리하는 후열처리 공정이 있다 [10]. 그렇기 때문에 합성한 cy3 염료가 LCD color filter용으로 이용되기 위해서는 이러한 후열처리 공정을 견딜 수 있는 열적 안정성을 가져야 한다.

합성한 cy3 염료 자체의 열적 안정성을 측정하기 위하여 열 중량분석(TGA)을 수행하였으며, 얻어진 결과를 그림 2에 나타냈다. 본 연구실에서 수행한 연구를 통하여 녹는점이 낮은 염료는 열 안정성이 떨어짐을 확인하였다 [7]. 이러한 결과를 바탕으로 녹는점이 낮은 1b와 5b는 열 중량 분석에서 제외하였다.

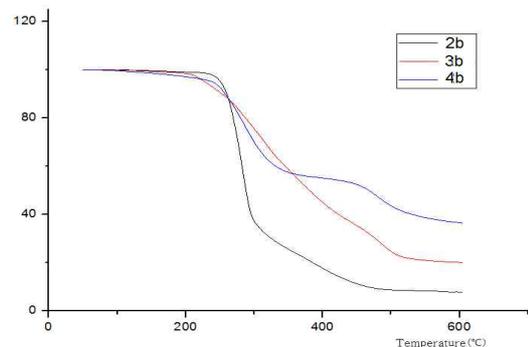


Fig. 2. TGA result of cy3 dye with different counter cation.

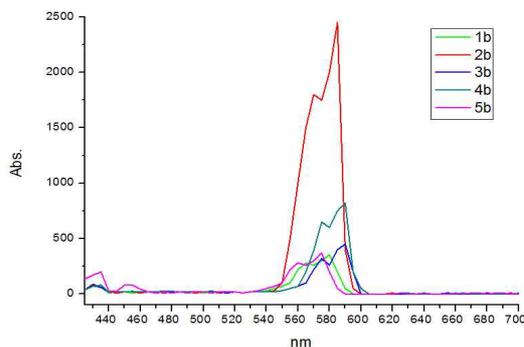
그 결과, 3b와 4b의 경우 각각 220°C, 230°C까지는 95% 이상의 열적 안정성을 가지고 있었지만 그 이후 현저한 중량 감소를 보였다. 벤질을 상대 양이온으로 갖는 2b는 250°C까지 현저한 중량 감소 없이 95% 이상의 열적 안정성을 나타내어, 상대적으로 우수한 열 안정성을 보여주었다.

3.4 Cy3 염료의 분광 특성

합성한 cy3 염료를 DCM에 녹여 UV/Vis spectrophotometer

Table 2. The optical properties of cy3 dye with different counter cation.

Cy3	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (L/cm \cdot mol)
1b	580	0.296×10^5
2b	587	2.056×10^5
3b	590	0.376×10^5
4b	590	0.673×10^5
5b	578	0.305×10^5

**Fig. 3.** UV/Vis spectra of cy3 dye in dichloromethane.

분석을 수행하여 얻은 결과를 그림 3에 나타내었다. UV/Vis 스펙트럼에서 얻어진 최대 흡수파장과 몰 흡광계수를 표 2에 나타내었다.

합성된 cy3 염료 모두 578 nm ~ 590 nm의 파장 영역에서 흡수를 나타내었다. 본 연구실에서 합성한 alkoxy 치환기가 없는 cy3 염료와 비교하였을 때 [7], 2b를 제외한 나머지 염료들의 몰 흡광계수가 낮게 나타났으며, 최대 흡수파장 영역이 30 nm ~ 40 nm 장파장 영역으로 이동하여 염료의 색이 자색을 띠었다. 벤질을 상대 양이온으로 가지는 2b의 경우 200,000 L/cm \cdot mol의 큰 몰 흡광계수 값을 보여주었다.

4. 결론

용해도 향상 효과가 큰 alkoxy 치환기를 갖는 cy3 염료에 다양한 상대 양이온을 치환한 cy3 염료를 합성하였다. 합성한 cy3 염료들은 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR을 이용하여 구조를 확인하였으며, 용해도 특성과 열적 특성을 조사하였다.

본 연구실에서 이전에 보고한, alkoxy 치환기가 없는 cy3 염료와 비교하여, 전체적으로 용해도 특성이

크게 향상되었음을 확인하였다. 그리고 열 안정성과 관련해서는 벤질을 상대 양이온으로 갖는 2b에서 상대적으로 우수한 열 안정성을 확인할 수 있었지만 생각했던 만큼 기대에 미치지 못하였다. 합성된 염료들 중에서 특히, 4-나이트로벤질을 상대 양이온으로 갖는 5b의 경우 가장 뛰어난 용해도 특성을 보였으며, 벤질을 상대 양이온으로 가지는 2b는 용해도 특성과 열 안정성의 향상뿐만 아니라 좋은 분광 특성을 나타내어 LCD color filter용 염료로 적용될 수 있는 가능성을 보였다.

이러한 결과를 바탕으로 LCD color filter용으로 적용될 수 있는지 알아보기 위해 photoresist 필름 안에서의 열 안정성을 알아보려 했으나, 본 연구실에서 제조한 이전의 cy3 염료와 비교하였을 때 [7], alkoxy 치환기를 갖는 경우, 염료 자체의 열 안정성이 다소 떨어지는 것을 확인하여 추가적인 분석을 진행하지 않았다.

REFERENCES

- [1] K. Wang, C. Wang, and C. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **431**, 114 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.029>]
- [2] J. Y. Lee, J. H. Kim, J. H. Bae, C. Yoon, J. P. Kim, and J. H. Choi, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **583**, 60 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2013.844883>]
- [3] C. J. Song, W. Yao, and J. Y. Jaung, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **583**, 115 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2013.852895>]
- [4] W. G. Choi and Y. T. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 528 (2013).
- [5] H. Y. Lee, J. H. Kim, J. S. Yoo, J. H. Bae, C. Yoon, and J. H. Choi, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **35**, 659 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.2.659>]
- [6] J. Choi, C. Sakong, J. H. Choi, C. Yoon, and J. P. Kim, *Dyes and Pigments*, **90**, 82 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.11.006>]
- [7] S. D. Lee, D. K. Hyun, and Y. T. Jeong, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 314 (2015).
- [8] G. Marta, H. Lucy, R. James, S. Montserrat, and B. Tom, *Tetrahedron*, **68**, 857 (2012). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2011.11.041>]
- [9] M. Tomasulo, S. L. Kaanumal, S. Sortino and F. M. Raymo, *J. Org. Chem.*, **72**, 595 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jo062004d>]
- [10] P.T.Y. Feng and D. Li, *Dyes and Pigments*, **90**, 253 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.01.007>]