



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0036623
(43) 공개일자 2014년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09B 47/04 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0102943

(22) 출원일자 2012년09월17일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

엘지디스플레이 주식회사

서울특별시 영등포구 여의대로 128(여의도동)

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자

김영훈

경기도 고양시 일산서구 고양대로 633, 107동
1704호 (일산동, 동양아파트)

임지철

경기도 평택시 새말로 167 (청룡동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박장원

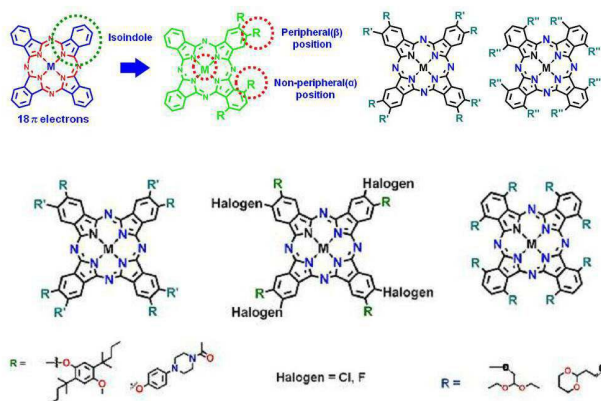
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 LCD용 고투과 녹색 염료 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 LCD용 고투과 녹색 염료, 상기 염료를 포함하는 염료 분산체, 상기 염료 분산체를 포함하는 착색 조성물, 상기 착색 조성물을 포함하는 컬러 필터 및 상기 염료의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

안병건

경기도 과천시 번영로 55, 118동 1402호 (금촌동, 새꽃마을아파트)

한상훈

경기도 군포시 금산로 47, 107동 2002호 (산본동, 산본2차 e편한세상 아파트)

김재필

서울특별시 관악구 관악로30길 27, 112동 1402호 (봉천동, 관악푸르지오1단지아파트)

김세훈

서울특별시 관악구 관악로14가길 63, 104호 (봉천동)

최준

서울특별시 동작구 등용로 37, 104동 1401호 (상도동, 상도동래미안1차아파트)

남궁진웅

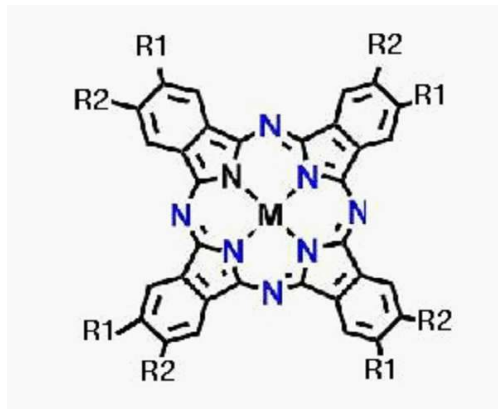
서울특별시 송파구 거마로 41, 103동 902호 (거여동, 현대아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (I)로 표시되는 염료.

화학식 (I)



여기서,

M은 Cu 또는 Zn이고,

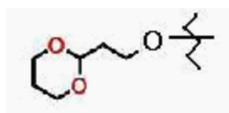
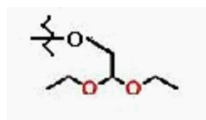
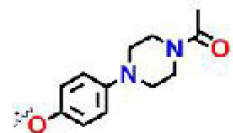
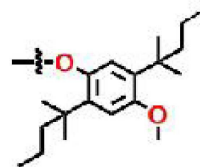
R1 또는 R2는 각각 독립적으로 할로젠, 치환 또는 비치환된 알킬 에테르, 치환 또는 비치환된 아릴 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된다. 단, 상기 R1 및 R2가 모두 할로젠인 경우는 제외한다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 치환 또는 비치환된 알킬 에테르는 탄소 원자수가 6개 이상이고, 상기 치환 또는 비치환된 아릴 에테르는 탄소 원자수가 6개 이상인 것인 염료.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R1 및 R2는 각각 독립적으로 할로젠,



으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 염료. 단, 상기 R1 및 R2가

모두 할로젠인 경우는 제외한다.

청구항 4

하기 화학식 (II)로 표시되는 염료.

화학식 (II)



여기서,

M은 Cu 또는 Zn이고,

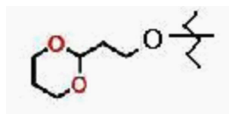
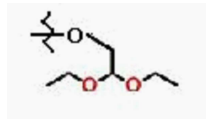
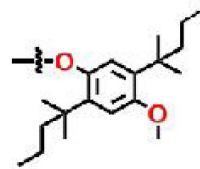
R3 또는 R4는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬 에테르, 치환 또는 비치환된 아릴 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된다. 단, 상기 R3 또는 R4가 모두 수소인 경우는 제외한다.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 치환 또는 비치환된 알킬 에테르는 탄소 원자수가 6개 이상이고, 상기 치환 또는 비치환된 아릴 에테르는 탄소 원자수가 6개 이상인 것인 염료.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 R3 또는 R4는 각각 독립적으로 수소,



으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 염료. 단, 상기 R3 또는 R4가 모두 수소인 경우는 제외한다.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 기재된 염료를 포함하는 염료 분산체.

청구항 8

제7항에 기재된 염료 분산체를 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 조성물.

청구항 9

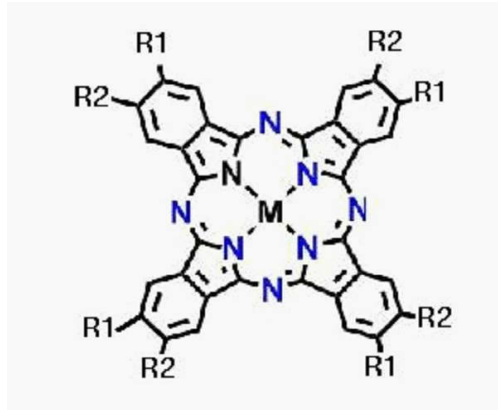
제8항에 기재된 착색 조성물을 사용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 컬러 필터.

청구항 10

프탈로니트릴 유도 전구체를 합성하는 단계와;

상기 프탈로니트릴 유도 전구체를 사용하여 하기 화학식 (I)의 염료를 합성하는 단계를 포함하는 염료 제조 방법.

화학식 (I)



여기서,

M은 Cu 또는 Zn이고,

R1 또는 R2는 각각 독립적으로 할로젠, 치환 또는 비치환된 알킬 에테르, 치환 또는 비치환된 아릴 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된다. 단, 상기 R1 및 R2가 모두 할로젠인 경우는 제외한다.

청구항 11

프탈로니트릴 유도 전구체를 합성하는 단계와;

상기 프탈로니트릴 유도 전구체를 사용하여 하기 화학식 (II)의 염료를 합성하는 단계를 포함하는 염료 제조 방법.

화학식 (II)



여기서,

M은 Cu 또는 Zn이고,

R3 또는 R4는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬 에테르, 치환 또는 비치환된 아릴 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된다. 단, 상기 R3 또는 R4가 모두 수소인 경우는 제외한다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 LCD용 고투과 녹색 염료, 상기 염료를 포함하는 염료 분산체, 상기 염료 분산체를 포함하는 착색 조성물, 상기 착색 조성물을 포함하는 컬러 필터 및 상기 염료의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 표시 장치에 이용되는 컬러 필터는 표시장치에서 컬러화상을 구현하기 위해 사용되는 것으로, 기본이 되는

기관에 색소를 여러 가지 방법을 사용하여 코팅하고, 경화하고 패턴화하는 공정을 거쳐 제작될 수 있다. 컬러 필터는 유리와 같은 투명 기관 상에 적색, 녹색, 청색인 3색의 각 화소부가 형성된 것으로서, 화상 표시 장치나 고체촬상소자에 사용되는 컬러 필터는 통상적으로 적색 (R), 녹색 (G) 및 청색 (B)의 3원색의 착색 패턴을 갖고 있어, 통과하는 광을 착색하거나 3원색으로 분리하는 역할을 한다. 적색, 녹색, 청색을 표시하는 색소는 미세한 입자 즉, 피그먼트 (pigment)로 이루어지며, 이러한 색소는 원하는 영역의 색표시 특성을 얻기 위해 단독으로 사용된다기보다 유사한 색을 나타내는 색소를 혼합하여 적색, 녹색, 청색을 표시하게 된다.

[0003] 최근, 액정 디스플레이의 대화면화 및 고선명화의 기술 개발이 진행되고, 그 용도는 노트북용 디스플레이로부터 데스크탑 컴퓨터용 모니터, 또한 텔레비전 모니터에까지 대폭 확대되어 오고 있다. 이러한 상황에 있어서 액정 디스플레이 등에 사용하는 컬러 필터는 높은 색순도를 갖는 것이 요구되고 있다. 특히 고품위의 화상표시를 가능하게 하는 고선명 디스플레이에 있어서 이 요구 특성을 만족시키는 것이 중요해진다. 컬러 필터를 통과한 광이 그 각 화소의 색으로 착색되고, 그들 색의 광을 합성해서 컬러 화상을 형성한다. 따라서, 이것을 가능하게 하는 소정의 RGB의 3색으로 매우 순도가 높은 화소도를 갖는 컬러 필터가 요망된다.

[0004] 한편, 디지털 카메라, 카메라 장착 휴대전화 등의 보급에 의해 CCD 이미지 센서 등의 고체촬상소자의 수요도 현저히 증대하고 있다. 이러한 디스플레이 또는 광학 소자의 키 디바이스로서 컬러 필터가 사용되고 있어, 컬러 필터에 대해 고화질화의 요구와 함께 비용 절감에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0005] 컬러 필터에 사용되는 색소는 다음과 같은 성질을 갖고 있는 것이 요구된다. 즉, 색재현성의 점에서 바람직한 광흡수 특성을 갖는 것, 액정 표시 장치의 콘트라스트 저하의 원인인 광산란이나 고체촬상소자의 색 불균일 또는 거친 느낌의 원인이 되는 광학 농도의 불균일성 등의 광학적 장애의 발생이 없는 것, 사용되는 환경 조건하에서 예를 들면 내열성, 내광성, 내습열성 등의 적합한 내성을 갖는 것, 및 큰 몰흡광 계수를 제공하여 박막화가 가능한 것이 필요로 된다.

[0006] 고도의 화질, 즉 콘트라스트 및 색순도가 향상된 액정 표시 장치에 대한 요구가 증가하고 있고, 콘트라스트 향상을 위해서는 컬러 필터 형성용 감광성 수지 조성물 중의 색소 (유기 안료 등)의 입자 사이즈가 보다 미소할 것이 요구된다. 또한, 색순도 향상을 위해서 상기 감광성 수지 조성물의 고형분에 대한 색소 (유기 안료 등)의 함유율을 증가시키는 것도 중요하다.

[0007] 또한, 최근 CCD 등의 고체촬상소자용 컬러 필터에 있어서는 더욱 고세밀화가 요구되고 있다. 따라서, 색소의 조대 입자에 의한 색 불균일을 억제하기 위해서 색소의 미세화가 소망되고 있다.

[0008] 현재, 녹색의 화소부를 형성하기 위하여 일반적으로 할로겐화 금속 프탈로시아닌 염료나 할로겐화 금속 프탈로시아닌 안료가 사용되고 있다. 구체적으로 컬러 필터의 녹색 화소부를 구성하는 녹색의 색소로는 프탈로시아닌 분자 1개당 8개 이상의 할로겐 원자가 프탈로시아닌 분자의 벤젠환에 결합한 할로겐화금속 프탈로시아닌의 구조를 가지는 염료 또는 안료가 사용되고 있다.

[0009] 그 중에서도 피그먼트 그린 36이 주로 사용되어 왔지만, 다소 투과도가 떨어져서 이것을 개선하는 색소의 개발이 진행되었으며 그 단점을 극복할 수 있는 안료로서, 최근 폴리할로겐화 아연 프탈로시아닌으로 이루어지는 피그먼트 그린 58이 개발되어, 이것을 컬러 필터용의 색소로서 사용하는 것이 제안되어 있다.

[0010] 상기 염료나 안료는 공통적으로 다음과 같은 성질을 구비하고 있을 필요가 있다. 즉, 색재현성상 바람직한 흡수 특성을 갖는 것, 사용되는 환경 조건 하에 있어서의 견뢰성, 예를 들면 내광성, 내열성, 오존 등의 산화성 가스에 대한 내성이 양호한 것 등을 들 수 있다. 추가해서 색소가 안료인 경우에는 또한 물이나 유기용제에 실질적으로 불용이며, 내약품 견뢰성이 양호한 것 및 입자로서 사용해도 분자 분산 상태에 있어서의 바람직한 흡수 특성을 손상하지 않는 것 등의 성질도 구비하고 있을 필요가 있다. 상기 요구 특성은 분자간 상호작용의 강약으로 컨트롤할 수 있지만, 양자는 트레이드오프 (trade off)의 관계가 되기 때문에 양립시키는 것이 곤란하다.

[0011] 이러한 상황 하에서, 색소로서 안료 대신에 염료를 사용하는 기술이 제안되어 왔다. 안료 대신에 염료를 사용했을 경우, 고체촬상소자용 컬러 필터에서는 색 불균일 및 거친 느낌의 문제를 해소함으로써 고해상도화의 달성이 기대되고, 액정 표시 장치나 유기 EL 디스플레이에 있어서는 콘트라스트나 헤이즈 등의 광학특성의 향상이 기대된다.

[0012] 그러나, 염료 함유 착색 경화성 조성물은 이하와 같은 기타 문제를 갖고 있다.

[0013] (1) 분자 분산 상태의 염료는 일반적으로 분자 응집체를 형성하는 안료에 비하여 내광성 및 내열성이 부족하다. 특히, 액정 표시 장치 등의 전극으로서 널리 사용되는 ITO (산화 인듐 주석)의 막을 형성할 경우 고온 공정에서

의해 광학특성이 변화되는 문제가 있다.

[0014] (2) 분자 분산 상태의 염료는 일반적으로 분자 응집체를 형성하는 안료에 비하여 내용제성이 부족하다.

[0015] (3) 염료는 라디칼 중합 반응을 억제하는 경향이 있어서 라디칼 중합을 경화 수단으로서 사용하는 계에서는 착색 경화성 조성물의 설계에 어려움이 있다.

[0016] (4) 종래의 염료는 알칼리 수용액 또는 유기용제에서의 용해도가 낮기 때문에, 소망한 스펙트럼을 갖는 착색 경화성 조성물을 얻는 것이 곤란하다.

[0017] (5) 염료는 착색 경화성 조성물 중의 기타 성분과 상호작용을 나타내는 경우가 많아서 노광부 및 비노광부의 용해성 (현상성)의 조절이 어렵다,

[0018] (6) 염료의 몰흡광계수 (ϵ)가 낮을 경우에는 다량의 염료를 첨가할 필요가 있다. 그러므로, 착색 경화성 조성물 중의 중합성 화합물 (단량체), 바인더 또는 광중합 개시제 등의 기타 성분의 양을 상대적으로 절감시켜야 하므로 조성물의 경화성, 경화 후의 내열성, 및 현상성이 저하된다.

[0019] 따라서, 상기 단점을 극복할 수 있는 액정 표시 장치 컬러 필터 제조에 사용하기 위한 개질된 염료의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

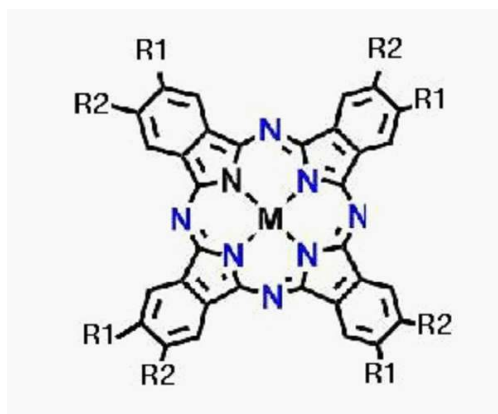
[0020] 본 발명의 목적은 LCD용 고투과 녹색 염료, 상기 염료를 포함하는 염료 분산체, 상기 염료 분산체를 포함하는 착색 조성물, 상기 착색 조성물을 포함하는 컬러 필터 및 상기 염료의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명에서는 기존 LCD 컬러필터 백라이트 (BLU) 광원인 CCFL을 대체할 저전력의 LED BLU 광원에 적합한 하이브리드 컬러 포토 레지스트 (PR) 개발을 위한 고투과성 녹색 컬러 필터 염료를 개발하고자 하였다. 이를 위하여 고투과성 주 녹색 염료와 400~500 nm 영역의 단파장을 효과적으로 흡수할 수 있는 고내구성 황색 보정 염료 개발이 필요하며, 고투과성 녹색 염료와 황색 염료를 적절하게 조색하여 최적의 녹색 컬러 필터용 투과 스펙트럼을 구현하고자 한다.

과제의 해결 수단

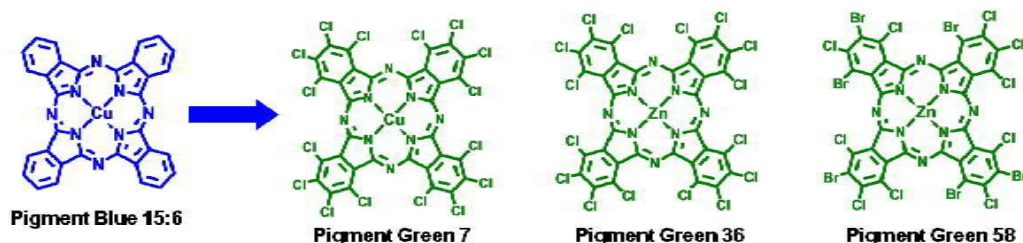
[0022] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예는 하기 화학식 (I)로 표시되는 염료이다.

[0023] 화학식 (I)

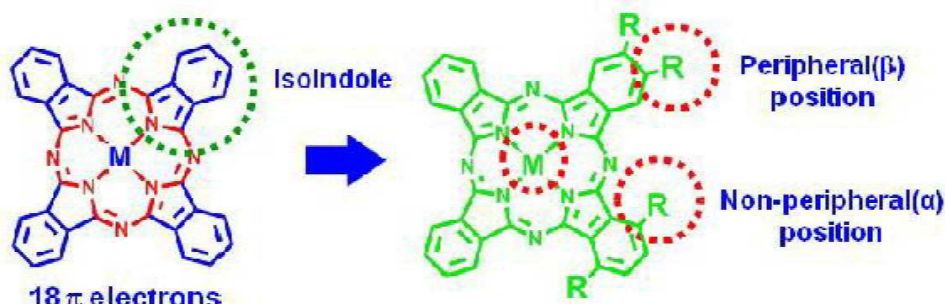


[0024] 여기서, M은 Cu 또는 Zn이고, R1 또는 R2는 각각 독립적으로 할로젠, 치환 또는 비치환된 알킬 에테르, 치환 또는 비치환된 아릴 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된다. 단, 상기 R1 및 R2가 모두 할로젠인 경우는 제외한다.

[0026] 본 발명에서는 녹색 컬러 필터의 주염료로 현재 안료형으로 사용되는 프탈로시아닌을 모체로 하였다. 프탈로시아닌 모체는 내구성 (내열성, 내광성)이 우수하며 20만 이상의 아주 높은 몰흡광계수를 가지는 선명한 청색과 녹색 색상으로 현재 주요 청색과 녹색 안료형 컬러 필터 색소로서 사용되고 있다.



본 발명에서는 내구성이 우수하고 선명한 색상을 띄는 프탈로시아닌 안료의 이소인돌 부분의 비-페리페럴 위치(non-peripheral(α) position)와 페리페럴 위치(peripheral(β) position)에 에테르 링크 및 벌크 사이즈 알킬/아릴 치환체를 도입하여 내구성의 감소를 최소화하면서 용해성을 향상시켰다.



프탈로시아닌의 이소인돌 부분의 비-페리페럴 위치에 치환기가 도입될 경우 페리페럴 위치에 치환기가 도입된 경우보다 장파장화되며 또한 입체장애 증가로 인해 용해성이 향상되게 된다.

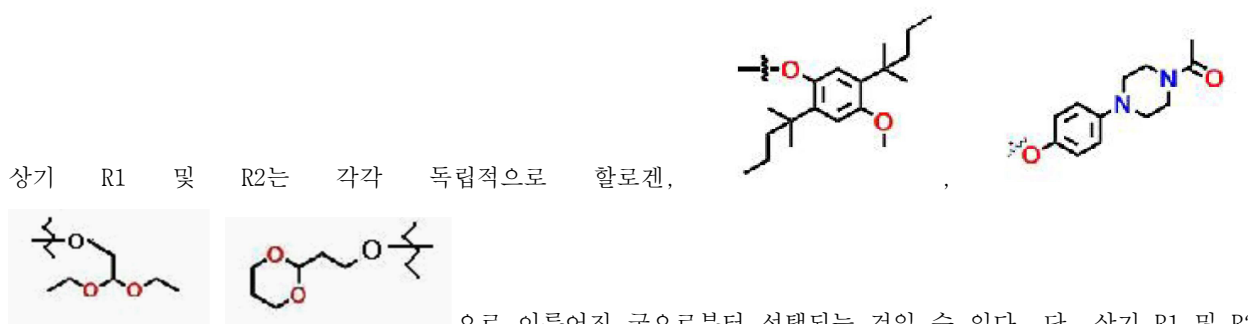
또한 중심 금속에 따라서 파장의 변화가 생기게 되는데 금속의 도입으로 비금속의 프탈로시아닌보다 단파장화가 일어나게 되고 이소인돌 부분에서의 치환기 도입은 장파장화를 유도하게 된다. 그리하여 중심 금속과 치환기 간의 적절한 조합에 따라서 청색에서부터 녹색까지 발현이 된다.

선행 연구에서 이소인돌 부분의 페리페릴 위치에 4개의 치환기가 도입된 경우 녹색 색상을 띄었으나 흡수와 투과 스펙트럼 특성이 다소 미흡하였기 때문에 본 발명에서는 이소인돌 부분의 페리페릴 위치에 8개의 치환기를 도입하여 종래 4개의 치환기가 도입된 염료보다 장파장화를 꾀하였다. 본 발명의 일 구현예는 이소인돌 부분에 동일한 벌크 사이즈 치환체를 8개 도입하는 것이다.

본 발명의 또 다른 구현에는 이소인돌 부분의 한쪽은 할로겐 원소를 도입하고 다른 한쪽은 벌크 사이즈의 치환체를 도입하여 이들의 혼합을 통한 안료와 염료의 하이브리드 구조를 통해 용해성을 높이고 장파장화를 꾀하는 것이다.

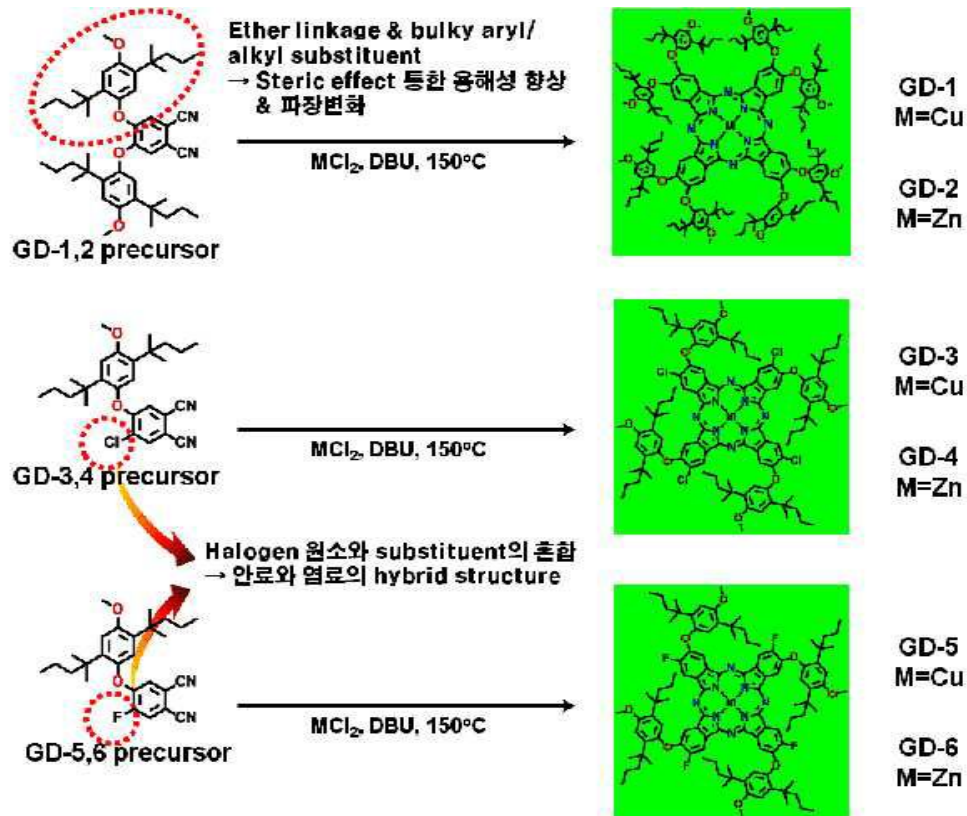
비-페리페릴 위치에서의 치환은 페리페릴 위치에서의 치환보다 장과장화가 일어나므로 전자 공여 세기 (electron donating strength, EDS)를 최소화하여 장과장화 현상을 최소화하면서 용제인 PGMEA (Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate)와 상용성을 위해 유사한 구조의 치환기 8개 도입을 통해 용해성 향상과 녹색에 적합한 장과장화를 꾀하였다.

상기 치환 또는 비치환된 알킬 에테르는 탄소 원자수가 6개 이상이고, 상기 치환 또는 비치환된 아릴 에테르는 탄소 원자수가 6개 이상인 것일 수 있다.



가 모두 할로젠인 경우는 제외한다.

본 발명의 일 구현예에 있어서, 염료 합성의 반응 모식도는 아래와 같다.



상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 실시예는 하기 화학식 (II)로 표시되는 염료이다.

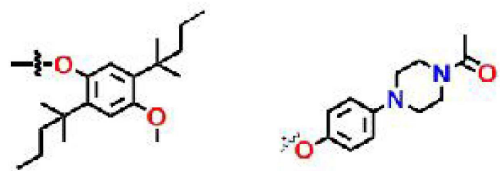
화학식 (II)

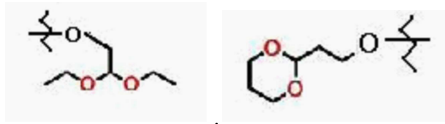


여기서, M은 Cu 또는 Zn이고, R3 또는 R4는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬 에테르, 치환 또는 비치환된 아릴 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된다. 단, 상기 R3 또는 R4가 모두 수소인 경우는 제외한다.

상기 치환 또는 비치환된 알킬 에테르는 탄소 원자수가 6개 이상이고, 상기 치환 또는 비치환된 아릴 에테르는 탄소 원자수가 6개 이상인 것일 수 있다.

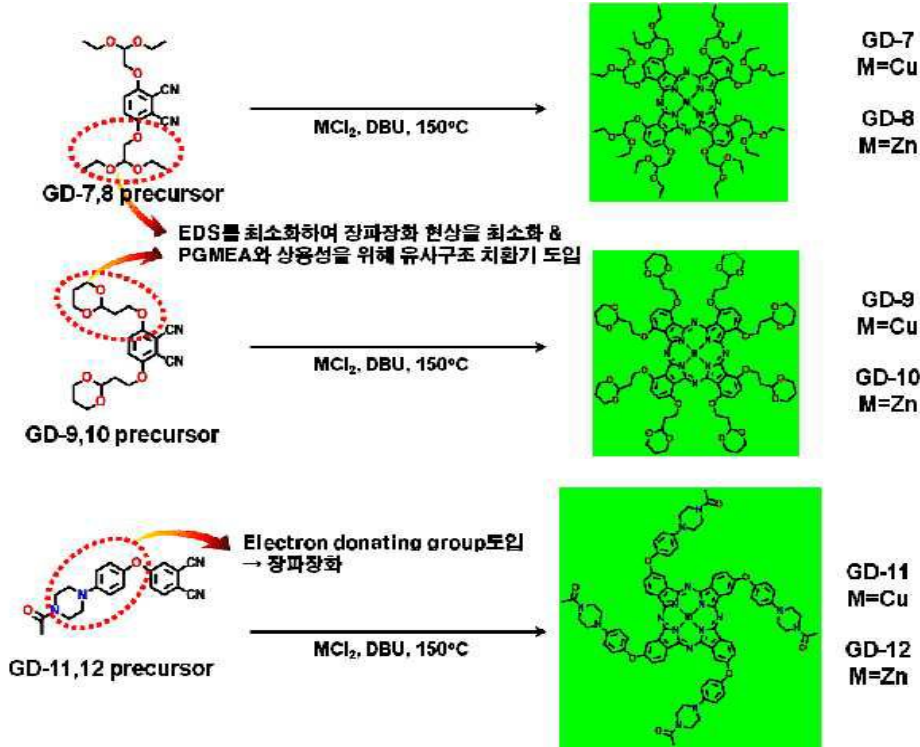
상기 R3 또는 R4는 각각 독립적으로 수소,





으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다. 단, 상기 R3 또는 R4가 모두 수소인 경우는 제외한다.

[0045] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 염료 합성의 반응 모식도는 아래와 같다.



[0046]

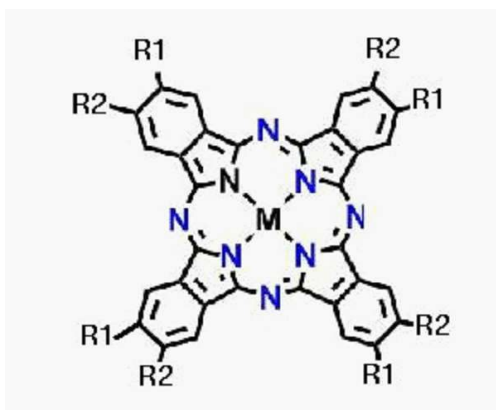
[0047] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 실시예는 상기 염료를 포함하는 염료 분산체이다.

[0048] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 실시예는 상기 염료 분산체를 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 조성물이다.

[0049] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 실시예는 상기 착색 조성물을 사용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 컬러 필터이다.

[0050] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 실시예는 프탈로니트릴 유도 전구체를 합성하는 단계와; 상기 프탈로니트릴 유도 전구체를 사용하여 하기 화학식 (I)의 염료를 합성하는 단계를 포함하는 염료의 제조 방법이다.

[0051] 화학식 (I)



[0052]

[0053] 여기서, M은 Cu 또는 Zn이고, R1 또는 R2는 각각 독립적으로 할로겐, 치환 또는 비치환된 알킬 에테르, 치환 또는

는 비치환된 아릴 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된다. 단, 상기 R1 및 R2가 모두 할로젠인 경우는 제외한다.

[0054] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 실시예는 프탈로니트릴 유도 전구체를 합성하는 단계와; 상기 프탈로니트릴 유도 전구체를 사용하여 하기 화학식 (II)의 염료를 합성하는 단계를 포함하는 염료의 제조 방법이다.

[0055] 화학식 (II)



[0056]

여기서,

[0057]

M은 Cu 또는 Zn이고,

[0058]

R3 또는 R4는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬 에테르, 치환 또는 비치환된 아릴 에테르로 이루어진 군으로부터 선택된다. 단, 상기 R3 또는 R4가 모두 수소인 경우는 제외한다.

발명의 효과

[0060]

본 발명은 기존의 CCFL BLU을 대체할 저전력형 LED BLU 광원에 대응하는 녹색 염료를 제공하여, 주 안료 색소 대체용의 고투과, 고내구성 녹색 염료를 제공할 수 있다. 단파장 영역을 효과적으로 흡수할 수 있는 고내구성 황색 보정 염료와의 조색을 통하여 최적의 녹색 컬러 필터를 제공할 수 있다. 또한 본 발명에서 합성된 염료는 기존 안료형 용제 (PGMEA)에 적합한 용해도를 가지면서도 현 LCD 공정에 적합한 고내구성 (고내광성, 고내열성)을 갖추고 있다. 즉, 본 발명은 LCD용 고투과 녹색 염료를 제공하면서 동시에 최적 합성법 및 대량 합성 기술을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0061]

도 1은 본 발명에서 제공하는 개질된 염료의 모식도를 보여준다.

도 2는 합성한 염료들의 UV-VIS 흡수 및 투과 스펙트럼을 보여준다.

도 3은 합성한 염료들의 내열성을 보여주는 그래프이다.

도 4는 염료 GD-1 및 GD-3의 온도별 흡수 및 투과 스펙트럼을 보여준다.

도 5a는 염료 GD-4-6의 PB 후 흡수 및 투과 스펙트럼 그래프이다.

도 5b는 염료 GD-4-6의 온도별 흡수 스펙트럼 그래프이다.

도 6a는 본 발명의 염료 GD-4와 기존의 안료 G58과의 흡수 스펙트럼 비교 및 온도별 GD-4의 흡수 스펙트럼 그래프이다.

도 6b는 염료 GD-4의 온도별 및 PB 회수별 투과 스펙트럼 그래프이다.

도 6c는 염료 GD-4의 온도 및 PB 회수별 색좌표 값의 변화를 보여주는 그래프이다.

도 6d는 기존의 G3 대비 염료 GD-4의 조색에 따른 색좌표 변화를 보여주는 그래프이다.

도 6e는 염료 GD-4의 조색 흡수, 투과 스펙트럼 및 착색력 그래프이다.

도 7a는 염료 GD-1,2 전구체의 합성을 확인한 NMR (^1H)결과이다.

도 7b는 염료 GD-3,4 전구체의 합성을 확인한 NMR (^1H)결과이다.

도 7c는 염료 GD-3,4 전구체의 합성을 확인한 NMR (^{13}C)결과이다.

도 7d는 염료 GD-5,6 전구체의 합성을 확인한 NMR (^1H)결과이다.

도 7e는 염료 GD-5,6 전구체의 합성을 확인한 NMR (^{13}C)결과이다.

도 7f는 염료 GD-7,8 전구체의 합성을 확인한 NMR (^1H)결과이다.

도 7g는 염료 GD-7,8 전구체의 합성을 확인한 NMR (^{13}C)결과이다.

도 7h는 염료 GD-9,10 전구체의 합성을 확인한 NMR (^1H)결과이다.

도 7i는 염료 GD-9,10 전구체의 합성을 확인한 NMR (^{13}C)결과이다.

도 8a는 염료 GD-1의 합성을 확인한 MALDI-TOF 결과이다.

도 8b는 염료 GD-2의 합성을 확인한 MALDI-TOF 결과이다.

도 8c는 염료 GD-3의 합성을 확인한 MALDI-TOF 결과이다.

도 8d는 염료 GD-4의 합성을 확인한 MALDI-TOF 결과이다.

도 8e는 염료 GD-5의 합성을 확인한 MALDI-TOF 결과이다.

도 8f는 염료 GD-6의 합성을 확인한 MALDI-TOF 결과이다.

도 8g는 염료 GD-7의 합성을 확인한 MALDI-TOF 결과이다.

도 8h는 염료 GD-8의 합성을 확인한 MALDI-TOF 결과이다.

도 8i는 염료 GD-9의 합성을 확인한 MALDI-TOF 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0063] 1. 녹색 염료 (GD)의 합성
- [0064] 1-1. 녹색 염료 전구체의 합성
- [0065] (1) GD-1,2의 전구체 합성
- [0066] 질소 가스 하에서 4,5-디클로로프탈로니트릴 1.97 g (10 mmol), 4-메톡시-2,5-비스(2-메틸펜탄-2-일)페놀 7.31 g (25 mmol), K_2CO_3 9.67 g (70 mmol)을 무수 DMF 70 ml에 녹인 후 8 시간 동안 80℃에서 환류하였다. 반응이 완료된 후 반응 용액을 빙냉수에 천천히 적하하였다. 빙냉수에 침전된 백색 분말을 여과한 후 오븐에 건조하였다. 건조시킨 생성물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.
- [0067] (2) GD-3,4의 전구체 합성
- [0068] 4,5-디클로로프탈로니트릴 1.97 g (10 mmol), 4-메톡시-2,5-비스(2-메틸펜탄-2-일)페놀 2.92 g (10 mmol), K_2CO_3 6.91 g (50 mmol)을 무수 DMF 70 ml에 녹인 것을 제외하고는 상기 GD-1,2의 전구체 합성과 동일한 방법으로 GD-3,4의 전구체 합성을 수행하였다.

[0069] (3) GD-5,6의 전구체 합성

[0070] 4,5-디플루오로프탈로니트릴 1.64 g (10 mmol), 4-메톡시-2,5-비스(2-메틸펜탄-2-일)페놀 2.92 g (10 mmol), K_2CO_3 6.91 g (50 mmol)을 무수 DMF 70 ml에 녹인 것을 제외하고는 GD-1,2의 전구체 합성과 동일한 방법으로 GD-5,6의 전구체 합성을 수행하였다.

[0071] (4) GD-7,8의 전구체 합성

[0072] 질소 가스 하에서 2,3-디시아노하이드로퀴논 3.20 g (20 mmol), 2-브로모-1,1-디에톡시에탄 11.82 g (60 mmol), K_2CO_3 13.82 g (100 mmol)을 무수 DMF 70 ml에 녹인 후 8 시간 동안 100℃에서 환류하였다. 반응이 완료된 후 반응 용액을 빙냉수에 천천히 적하하였다. 빙냉수에 침전된 백색 분말을 여과한 후 오븐에 건조하였다. 건조시킨 생성물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

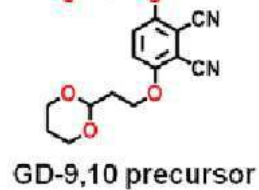
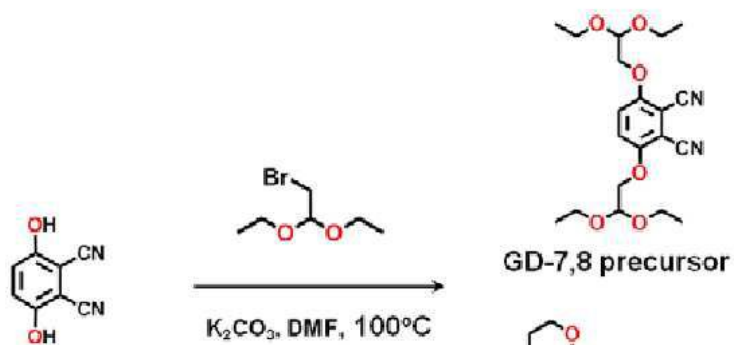
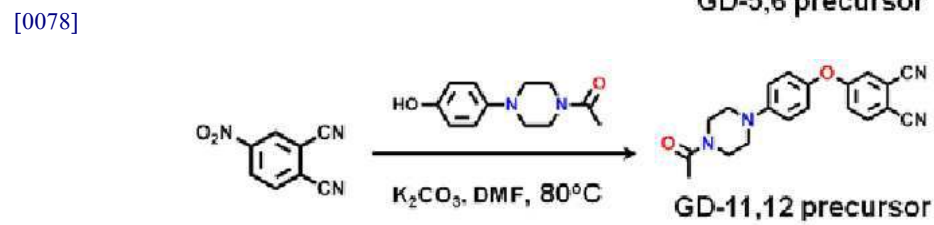
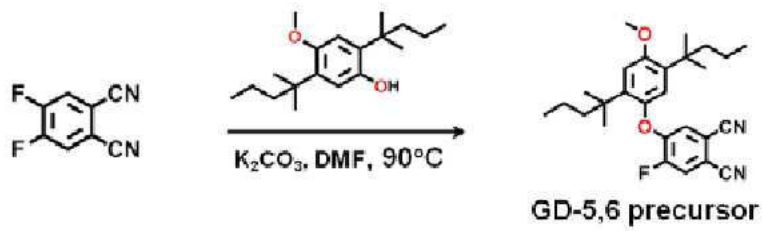
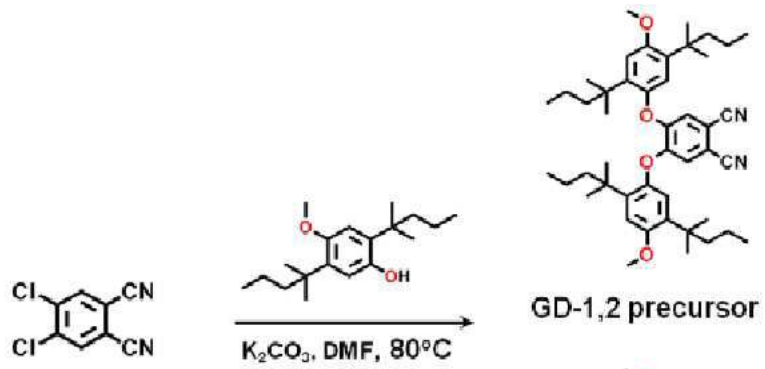
[0073] (5) GD-9,10의 전구체 합성

[0074] 질소 가스 하에서 2,3-디시아노하이드로퀴논 3.20 g (20 mmol), 2-(2-브로모에틸)-1,3-디옥산 11.70 g (60 mmol), K_2CO_3 13.82 g (100 mmol)을 무수 DMF 70 ml에 녹인 것을 제외하고는 GD-7,8의 전구체 합성과 동일한 방법으로 GD-9,10의 전구체 합성을 수행하였다.

[0075] (6) GD-11,12의 전구체 합성

[0076] 4-니트로프탈로니트릴 1.73 g (10 mmol), 1-아세틸-4-(4-하이드록시페닐)피페라진 2.20 g (10 mmol), K_2CO_3 6.91 g (50 mmol)을 무수 DMF 70 ml에 녹인 것을 제외하고는 상기 GD-1,2의 전구체 합성과 동일한 방법으로 GD-11,12의 전구체 합성을 수행하였다.

[0077] 상기 GD-1~12의 전구체 합성의 모식도는 아래와 같다.



[0079]

[0080] 1-2. 녹색 염료의 합성

[0081] (1) 염료 GD-1의 합성

- [0082] 질소 가스하에서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-1 전구체 1.42 g (2 mmol), DBU (1,8-디아자바이시클로 [5.4.0]-7-운데센) 1.50 ml (10 mmol), CuCl_2 0.27 g (2 mmol)을 1-펜탄올 50 ml에 녹인 후 12 시간 동안 150 °C에서 환류하였다. 반응이 완료된 후 용매를 감압하에서 제거하였다. 남은 생성물을 MC (메틸렌 클로라이드)에 녹인 후 물로 여러 번 추출하였다. 감압하에서 MC를 제거한 후 생성물을 메탄올 환류를 통해 여과하였다. 여과지 위에 남은 녹색 분말을 오븐에 건조시켜 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.
- [0083] (2) 염료 GD-2의 합성
- [0084] 질소 가스하에서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-2 전구체 1.42 g (2 mmol), DBU 1.50 ml (10 mmol), ZnCl_2 0.27 g (2 mmol)을 1-펜탄올 50 ml에 녹인 후 12 시간 동안 150°C에서 환류하였다. 반응이 완료된 후 용매를 감압 하에서 제거하였다. 남은 생성물을 MC에 녹인 후 물로 여러 번 추출하였다. 감압하에서 MC를 제거한 후 생성물을 메탄올 환류를 통해 여과하였다. 여과지 위에 남은 녹색 분말을 오븐에 건조시켜 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.
- [0085] (3) 염료 GD-3의 합성
- [0086] 전구체로서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-3 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 염료 GD-1의 합성과 동일한 조건 및 몰당량으로 염료 GD-3을 합성 후 정제하였다.
- [0087] (4) 염료 GD-4의 합성
- [0088] 전구체로서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-4 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 염료 GD-2의 합성과 동일한 조건 및 몰당량으로 염료 GD-4를 합성 후 정제하였다.
- [0089] (5) 염료 GD-5의 합성
- [0090] 전구체로서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-5 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 염료 GD-1의 합성과 동일한 조건 및 몰당량으로 염료 GD-5를 합성 후 정제하였다.
- [0091] (6) 염료 GD-6의 합성
- [0092] 전구체로서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-6 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 염료 GD-2의 합성과 동일한 조건 및 몰당량으로 염료 GD-6을 합성 후 정제하였다.
- [0093] (7) 염료 GD-7의 합성
- [0094] 전구체로서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-7 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 염료 GD-1의 합성과 동일한 조건 및 몰당량으로 염료 GD-7을 합성 후 정제하였다.
- [0095] (8) 염료 GD-8의 합성
- [0096] 전구체로서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-8 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 염료 GD-2의 합성과 동일한 조건 및 몰당량으로 염료 GD-8을 합성 후 정제하였다.
- [0097] (9) 염료 GD-9의 합성
- [0098] 전구체로서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-9 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 염료 GD-1의 합성과 동일한 조건 및 몰당량으로 염료 GD-9를 합성 후 정제하였다.

- [0099] (10) 염료 GD-10의 합성
- [0100] 전구체로서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-10 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 염료 GD-2의 합성과 동일한 조건 및 몰당량으로 염료 GD-10을 합성 후 정제하였다.
- [0101] (11) 염료 GD-11의 합성
- [0102] 전구체로서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-11 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 염료 GD-1의 합성과 동일한 조건 및 몰당량으로 염료 GD-11을 합성 후 정제하였다.
- [0103] (12) 염료 GD-12의 합성
- [0104] 전구체로서 상기 실시예 1-1에서 합성한 GD-12 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 염료 GD-2의 합성과 동일한 조건 및 몰당량으로 염료 GD-12를 합성 후 정제하였다.
- [0105] 2. 염료의 분광 특성 분석
- [0106] GD-1~6에 대하여 PGMEA에서 흡수 및 투과 스펙트럼을 분석하였다 (도 2). 비-페리페릴 위치에 치환기가 도입된 GD-5, 6은 Near-IR에 가까운 흡수영역의 파장을 보이며 몰흡광계수는 12만 정도였고, 페리페릴 위치에 치환기가 도입된 GD-1~4는 20만이 넘는 우수한 몰흡광계수와 녹색 색상으로써 적절한 파장을 보였다. 이러한 차이점은 비-페리페릴에 치환기가 도입된 GD-5, 6이 훨씬 장파장화되었기 때문으로 여겨진다.
- [0107] 투과도는 500 nm~540 nm 영역에서 우수하였고, GD-1,4가 피그먼트 그린 58 (G58)에 가장 유사한 스펙트럼을 보였다.
- [0108] 3. 염료의 내열 특성 분석
- [0109] 열중량분석기 (Thermo Gravimetric Analyzer, TGA) Thermogravimetric Analyzer 2050 (TA instruments)를 통하여 합성된 염료의 내열 특성을 측정하였다 (도 3). 내열성 테스트는 10℃/min로 30℃~400℃까지 승온시키며 220℃에서 30 분간 등온 (isothermal) 구간을 거치게 하여 질량감소율 (wt%)의 변화를 측정함으로써 수행되었다. 합성된 염료들은 전체적으로 중심금속이 Cu일 때가 Zn일 때보다 내열성이 더 우수하였다. 이러한 결과는 금속에 따른 프탈로시아닌 결정형태의 변화로 인한 것으로 보인다. GD-1,5 염료는 등온 구간뿐만 아니라 300℃ 이상에서도 질량변화가 거의 없었으며 가장 안정하였다. GD-3,4의 경우 역시 열에 안정하고, 등온 구간에서 1~2% 질량 감소만 보이며 GD-6은 등온 구간에서 5% 미만의 질량 감소를 보였다. 이러한 염료들의 질량 감소는 소량으로 존재하는 불순물들의 영향 때문으로 판단된다.
- [0110] 4. 염료의 용해도 분석
- [0111] 유기용매와 공정용매에 대하여 합성된 염료들의 용해도를 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 정성적으로 평가하여 나타내었다. 표 1에 나타난 결과와 같이 전반적으로 유기용매 (CH₂Cl₂)에 대한 용해도가 공정용매 (PGMEA)에 대한 용해도보다 우수하였다. 염·안료 하이브리드 구조인 GD-3~6의 염료의 경우 이성질체의 존재로 인한 결정 형태의 다양성 및 치환기에 의한 적절한 입체 장애의 결과들로 인해 PGMEA에 우수한 용해성을 보였다. 염·안료 하이브리드 구조라 한 것은 일반적으로 염료는 안료보다 용해도가 우수한 물성을 가지며, 본 발명의 경우, 녹색의 안료에 입체장애를 부여하여 일정량의 용해도를 가지게 하면 염료가 되므로 상용되는 안료에 벌크 사이즈의 치환기를 도입하여 입체장애를 부여함으로써 용해도 향상을 시켰다는 의미로 염·안료 하이브리드 구조라는 용어를 사용하였으며, 이는 녹색의 색소에 염·안료 복합적인 특성을 부여하였음을 나타낸다. 이 결과는 염료간의 회합 (aggregation)을 막기 위한 적절한 입체장애를 유도할 수 있는 치환기의 도입과 염료의 결정화에 대한 제어를 통하여 우수한 용해성을 달성할 수 있음을 보여준다.

[0112] 표 1

	GD-1	GD-2	GD-3	GD-4	GD-5	GD-6	GD-7	GD-8	GD-8	GD-10	GD-11	GD-12
CH ₂ Cl ₂	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	+	+	+	++	++
PGMEA	++	++	+++	+++	+++	+++	+	+	+	+	+	+

+++ : $> 5.0 \times 10^4 \text{ mg litre}^{-1}$

++ : $> 5.0 \times 10^3 \text{ mg litre}^{-1}$

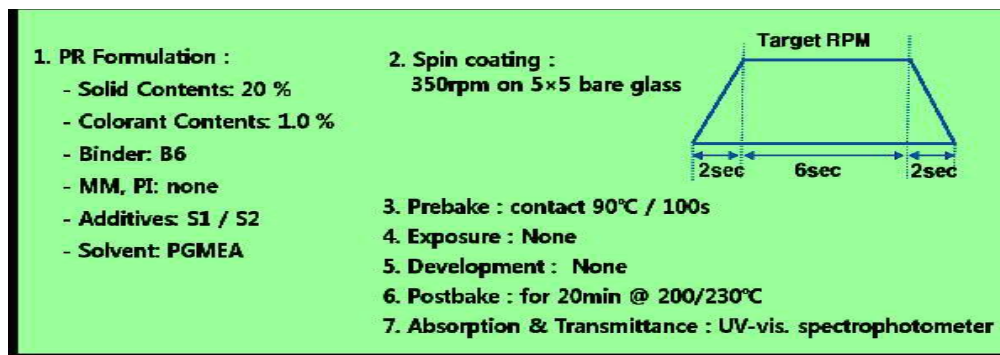
+ : $> 5.0 \times 10^2 \text{ mg litre}^{-1}$

[0113]

[0114] 5. 컬러 필터 적용 특성 평가

[0115] (1) GD-1 및 GD-3의 특성 평가

[0116] 조색 평가에 앞서서 염료 1wt% 간이 페이스트를 제작한 후 박막화하여 온도별 PB (post baking) 후 스펙트럼 변화를 관측하였다. 관측한 스펙트럼을 이용하여 컬러 시뮬레이션을 실행하였다. 평가 조건은 하기와 같았다.

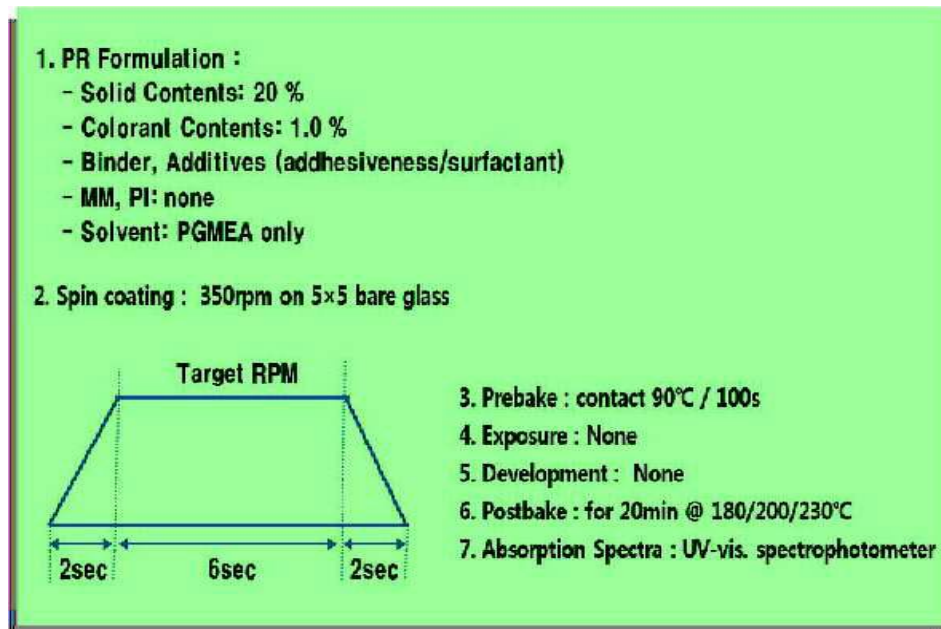


[0117]

[0118] 평가 결과를 도 4에 나타내었다. GD-3이 GD-1에 비해 PGMEA에 대한 용해도가 우수하였으므로 GD-3만 G58의 함량 대비 1%로 고정시켜 스펙트럼 비교하였다. 180/200/230°C에서 PB 후 Q-band가 소폭 감소하나 내열성은 우수함을 알 수 있었다.

[0119] (2) GD-4, GD-5, GD-5-1, GD-6, GD-11, GD-12의 특성 평가

[0120] 상기 5.(1)과 동일한 방법으로 GD-4, GD-5, GD-5-1, GD-6, GD-11, GD-12의 컬러 필터 적용 특성을 평가하였다. 여기서, GD-5-1은 GD-5의 이성질체이다. 평가 조건은 하기와 같았다.



[0121]

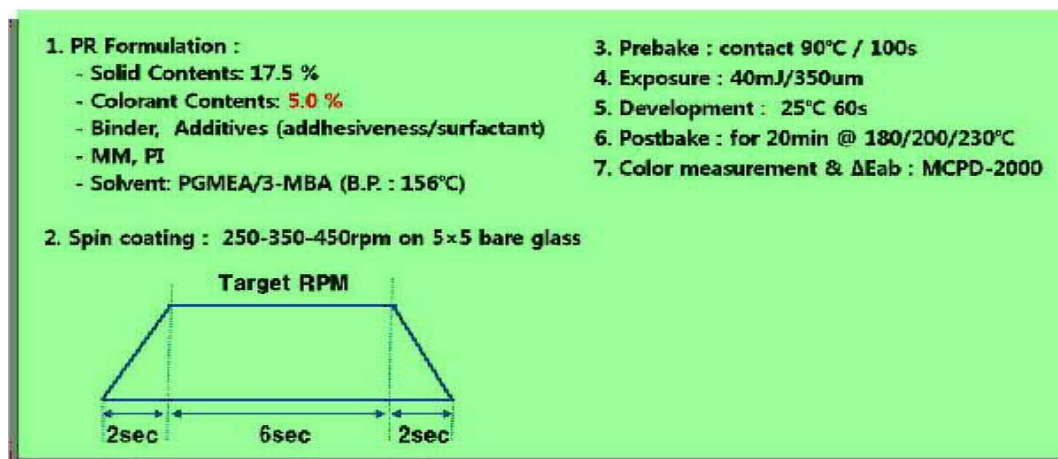
[0122] 평가 결과를 도 5에 나타내었다. 도5a는 GD-4-6의 PB 후 흡수 및 투과 스펙트럼을 나타낸다. GD-4가 G58과 가장 유사한 스펙트럼을 나타내고 있음을 알 수 있다. 도5b는 GD-4-6의 PB 후 온도별 흡수 스펙트럼 결과이다. GD-4와 GD-6은 PB후 600 nm 부근에서 흡수 피크가 줄어들며, 630 nm 부근에서는 흡수 피크가 상승한다. 위 결과와 같은 현상이 발생하는 이유에 대해 정확한 원인은 알 수 없으나 아마도 PB후 염료의 재결정에 의한 피크의 변화, 혹은 열에너지로 인한 치환기의 분해, 또는 프탈로시아닌 이성질체에 의한 영향 등의 복합적인 이유들에 의해서 발생하는 것으로 판단된다.

[0123]

(3) 2차 컬러 필터 적용 특성 평가 - GD-4

[0124]

상기 5.(1) 및 5.(2)의 평가시 가장 훌륭한 물성을 보인 염료 GD-4에 대한 단독PR 및 조색평가 실시하였다. 평가 조건을 하기와 같았다.



[0125]

[0126] 평가 결과를 도6에 나타내었다. 도6a는 G58과의 흡수스펙트럼 비교 및 GD-4의 온도별 흡수스펙트럼을 보여주고 있다. GD-4 단독 컬러 평가의 경우 G58 안료 대비 흡수가 다소 높게 형성 되며 (푸른원), PB후 흡수스펙트럼은 600 nm 부근에서 흡수가 다소 줄어들며, 630 nm 부근에서는 흡수가 상승하고 있다. 이는 앞서서도 언급했듯이 PB후 염료의 재결정에 의한 피크의 변화이거나 열에너지로 인한 치환기의 분해, 또는 프탈로시아닌의 이성질체의 의한 다양하고도 복합적인 원인에 의한 영향으로 발생했다고 판단된다.

[0127]

도6b는 GD-4의 온도별 및 PB 회수별 투과스펙트럼을 보여준다. GD-4의 PGMEA에 대한 용해도는 5% 이상으로 우수한 용해도를 보였다. 분광 변화량은 180/200°C 처리시 만족할 만한 수준을 보여주었다.

[0128]

하기의 표2를 보면 GD-4의 PB 회수별 분광 변화에 있어서 첫 번째 PB 후의 각 온도에서의 분광변화는 $\Delta E_{ab} \leq$

3 이내의 값으로 만족스러운 물성을 보였으나 두 번째, 세 번째 PB 후의 분광변화는 점점 증가함을 볼 수 있다. 특히 230℃ 고온일때 분광변화가 더 컸으며 이는 염료가 230℃ 고온에서는 내열성이 다소 부족하다는 것을 의미한다. 또한 회수별 증가값이 일정 값으로 포화되지 않고 계속 증가하는 것으로 나타났다. 이는 염료의 분해에 의한 염료의 흡광도 감소 때문인 것으로 보인다.

표 2

	PB회수별 분광변화 (ΔE_{ab})
180℃	1.46 → 2.14 → 3.14
200℃	2.19 → 3.13 → 4.36
230℃	2.99 → 5.03 → 7.78

도6c는 GD-4의 PB 반복에 따른 색 좌표의 변화 및 좌표 y를 고정한 상태에서의 휘도 값의 변화를 나타내고 있다. 우선 180℃에서는 어느 정도 포화되는 경향을 보이나 200℃/230℃에서는 반복 횟수에 따라 색이 빠지면서 점차 색변화 정도가 증가하였다. 위 색좌표 변화 그래프를 통해 GD-4는 200℃ 이상의 고온 공정보다 180℃의 저온 공정에 더욱 적합하다 보이며 200℃ 이상의 고온 공정에서는 염료의 분해에 의한 색변화가 점점 심해지는 경향을 보이는 것으로 판단된다.

도6d 및 하기 표 3은 염료형에 적합할 것으로 판단되는 K 바인더 (염료분산 개선형)로 PR화하여 G3대비 GD-4 염료의 조색에 따른 색좌표 값의 변화를 나타낸 것이다.

표 3

① Gx 0.283 / Gy 0.556	G58대체율	조성비 G58/Y138/GD4	Binder	Gx	Gy	보정Gy	ΔGy vs. G3
G3_180PB	0%	72/28/0	K	0.2834	64.2	64.12	-
GGD4-7_180PB1	100%	0/47/53	K	0.285	61.4	61.0	▼3.12
GGD4-8_180PB2	15%	58/32/10	K	0.2847	64.2	63.86	▼0.26

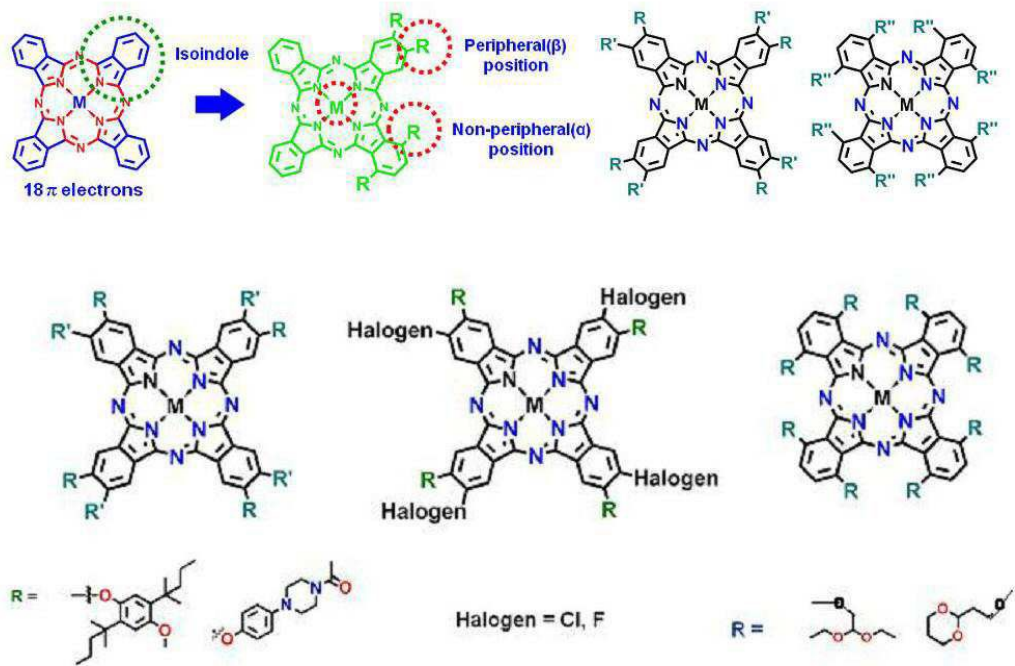
15% GD-4 염료로 치환한 경우 안료형 대비 휘도 저하가 거의 없었다.

도6e는 GD-4 염료의 조색 흡수, 투과스펙트럼 및 착색력 그래프이며, G3 대비 염료의 조색시 흡수 및 투과 스펙트럼과 휘도에 따른 컬러필터 박막 두께에 관한 상관관계를 나타내고 있다.

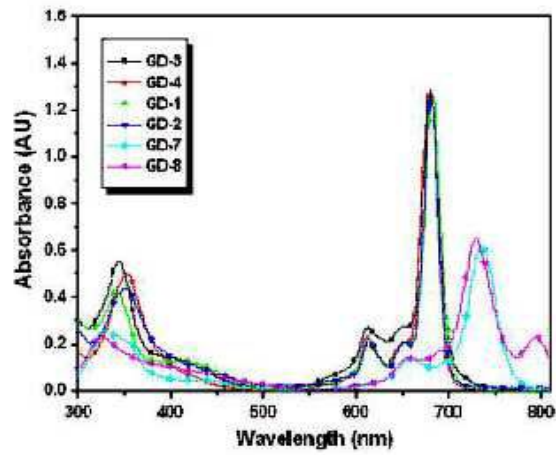
이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

도면1

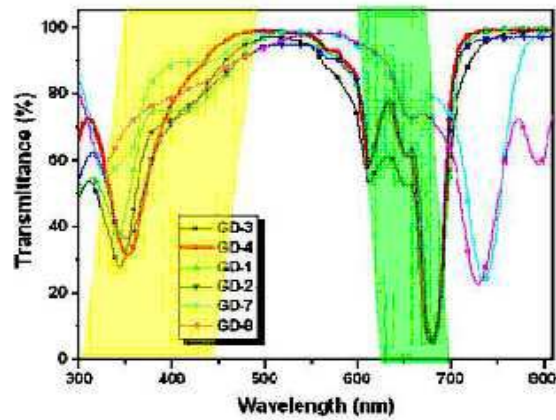


도면2



Dye	B-band	Q-band	
	λ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)	λ_{max}/nm ($\epsilon/M^{-1}cm^{-1}$)
GD-3	344 (110,782)	612 (54,894)	680 (252,658)
GD-4	352 (99,616)	612 (47,522)	680 (256,640)
GD-1	342 (95,562)	614 (44,916)	682 (251,914)
GD-2	350 (87,336)	614 (45,032)	680 (254,798)
GD-7	328 (51,658)	656 (27,560)	736 (123,716)
GD-8	324 (45,954)	656 (28,390)	730 (129,458)

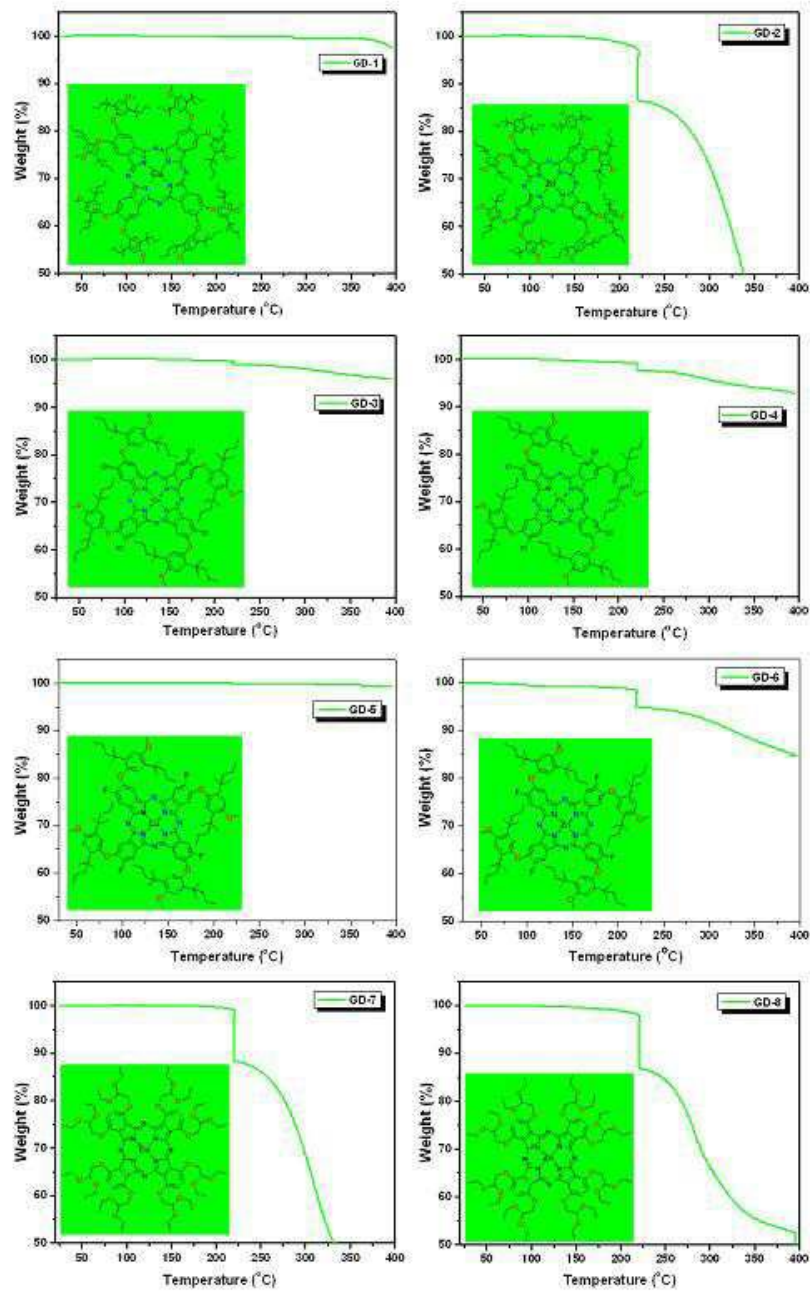
$5 \times 10^{-4} mol/L$ in PGMEA



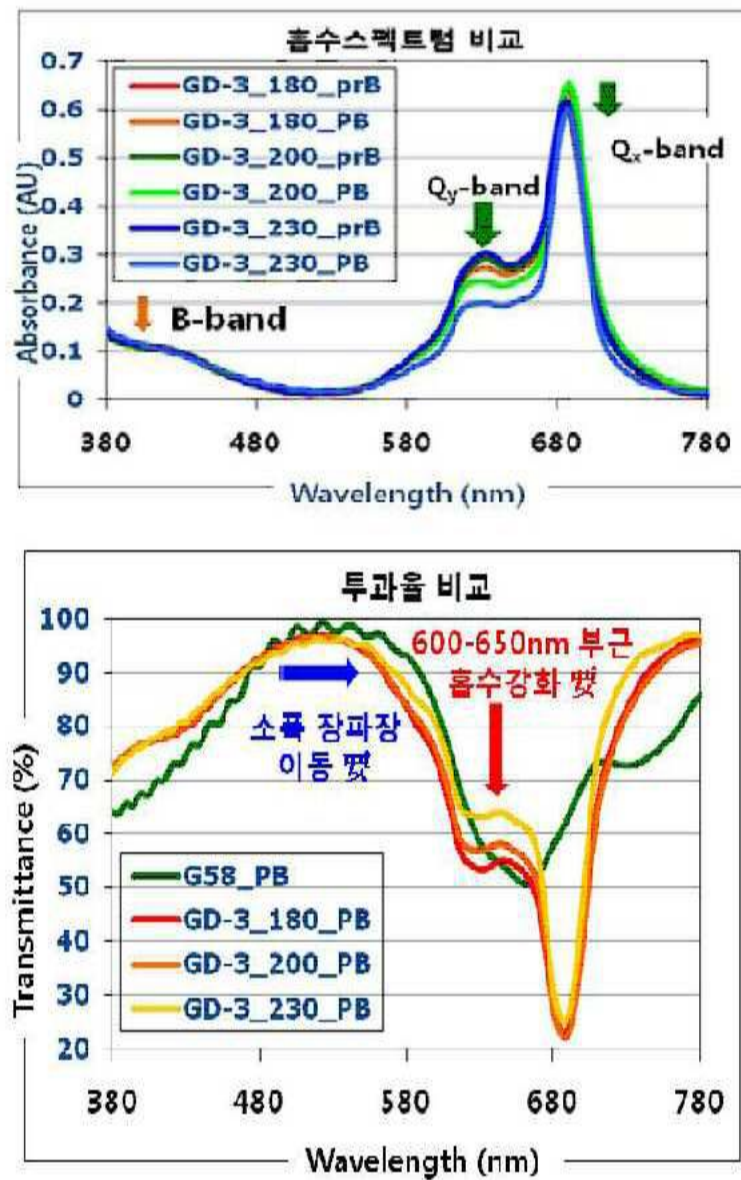
Dye	Transmittance (%)			
	λ_{max}/nm	527nm	541nm	550nm
GD-3	512nm 97.35%	96.76%	95.82%	94.84%
GD-4	506nm 99.28%	98.87%	98.32%	97.67%
GD-1	520nm 99.31%	98.28%	97.71%	96.84%
GD-2	526nm 94.93%	94.91%	94.70%	94.30%
GD-7	530nm 99.06%	99.03%	98.87%	98.68%
GD-8	558nm 98.72%	97.01%	98.06%	98.55%

$5 \times 10^{-4} mol/L$ in PGMEA

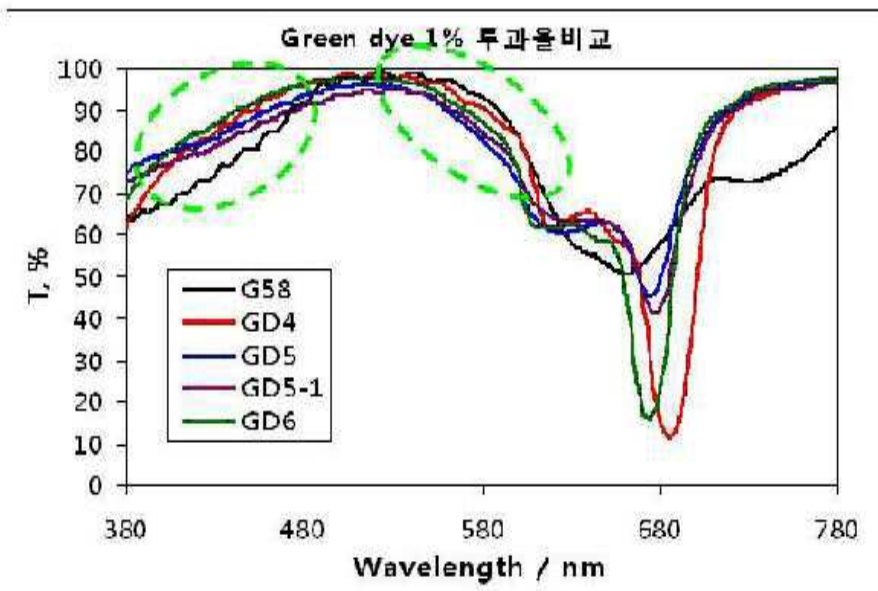
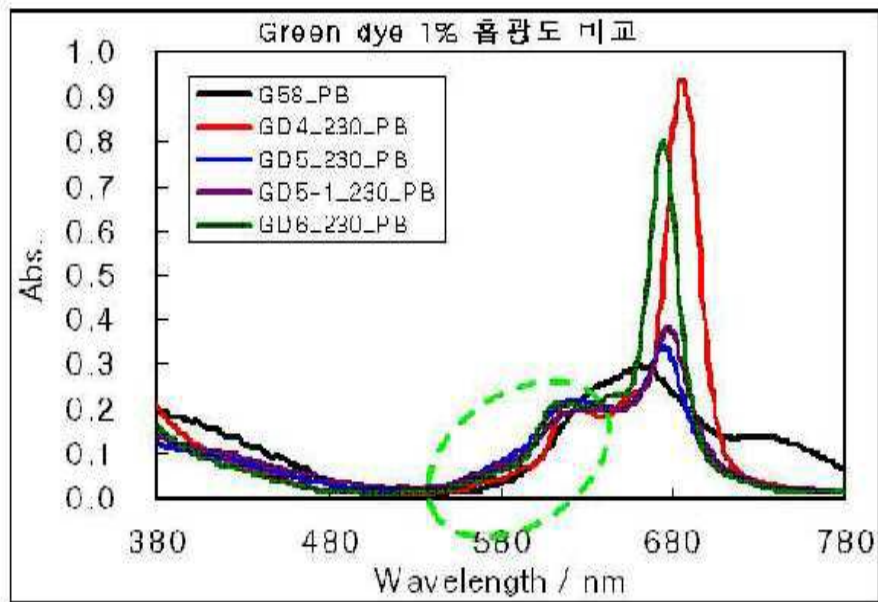
도면3



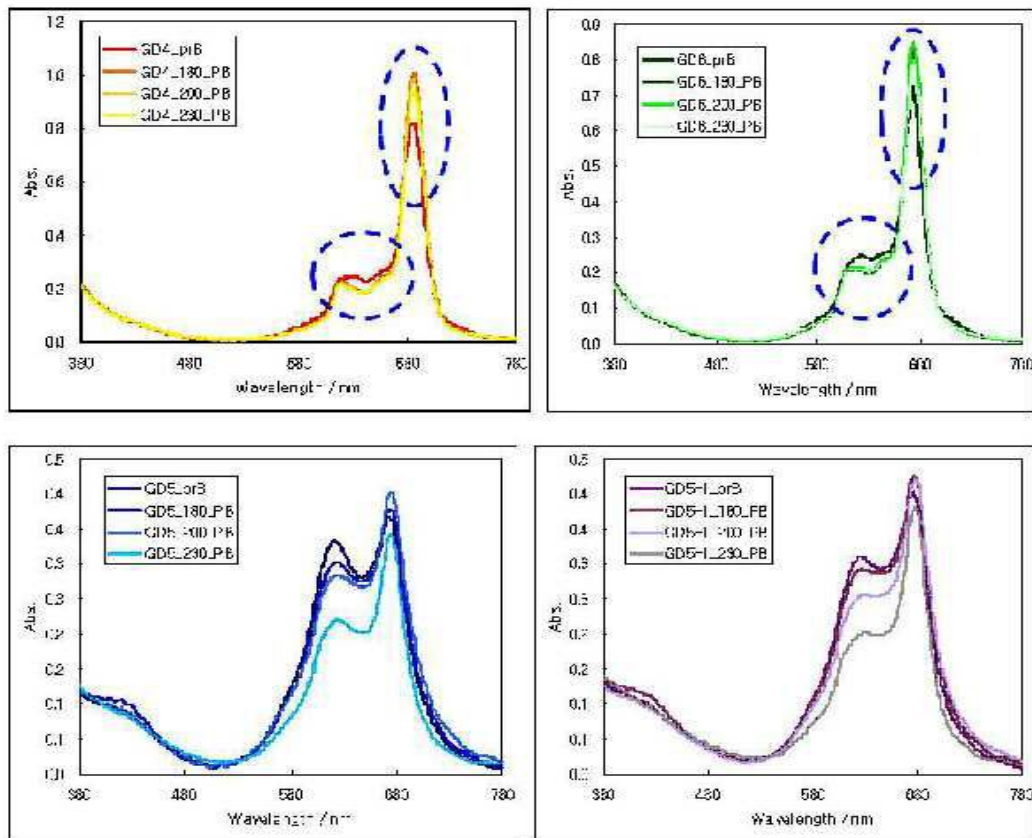
도면4



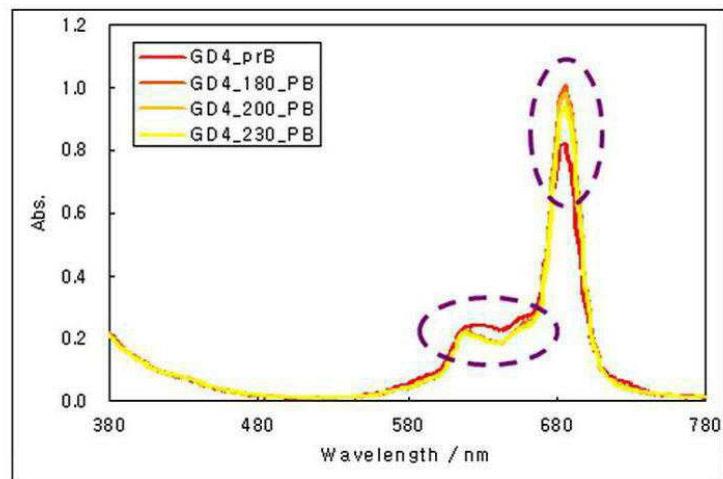
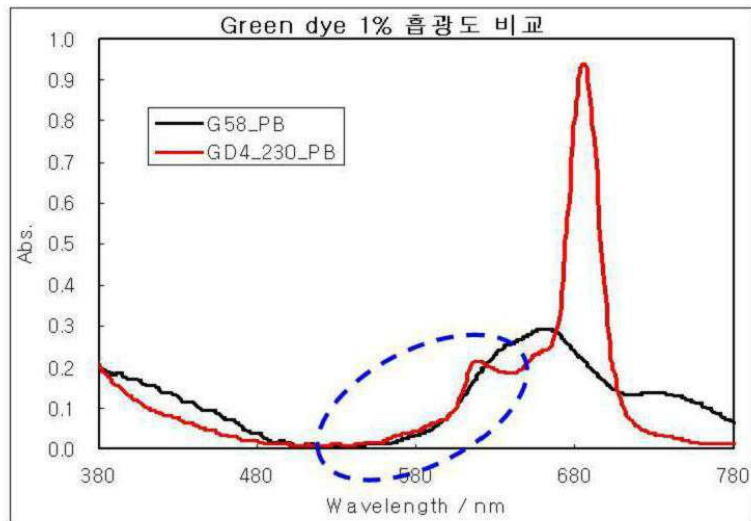
도면5a



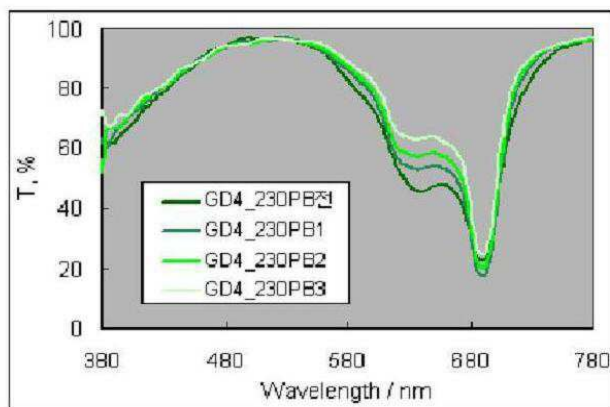
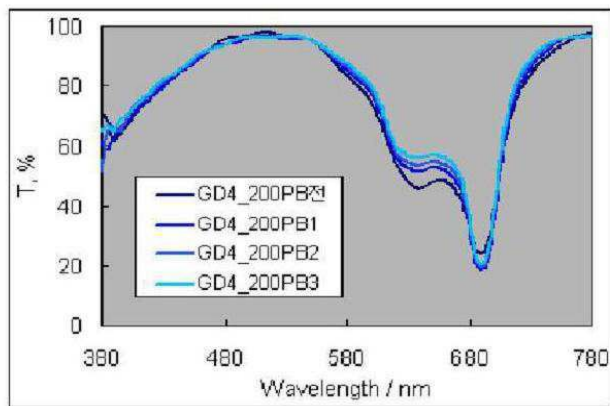
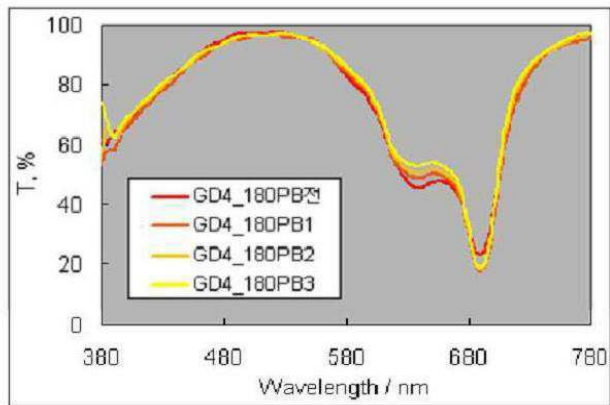
도면5b



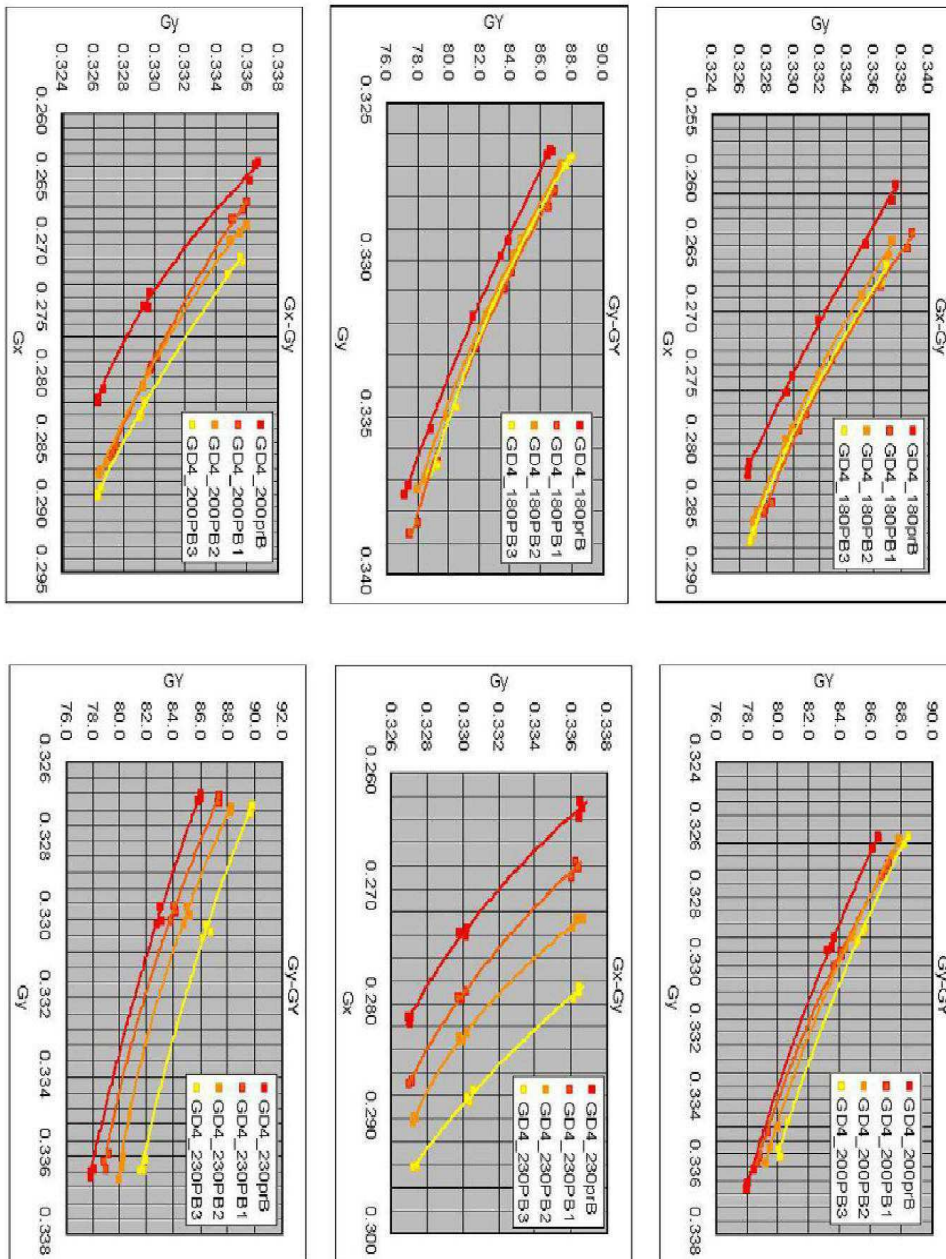
도면6a



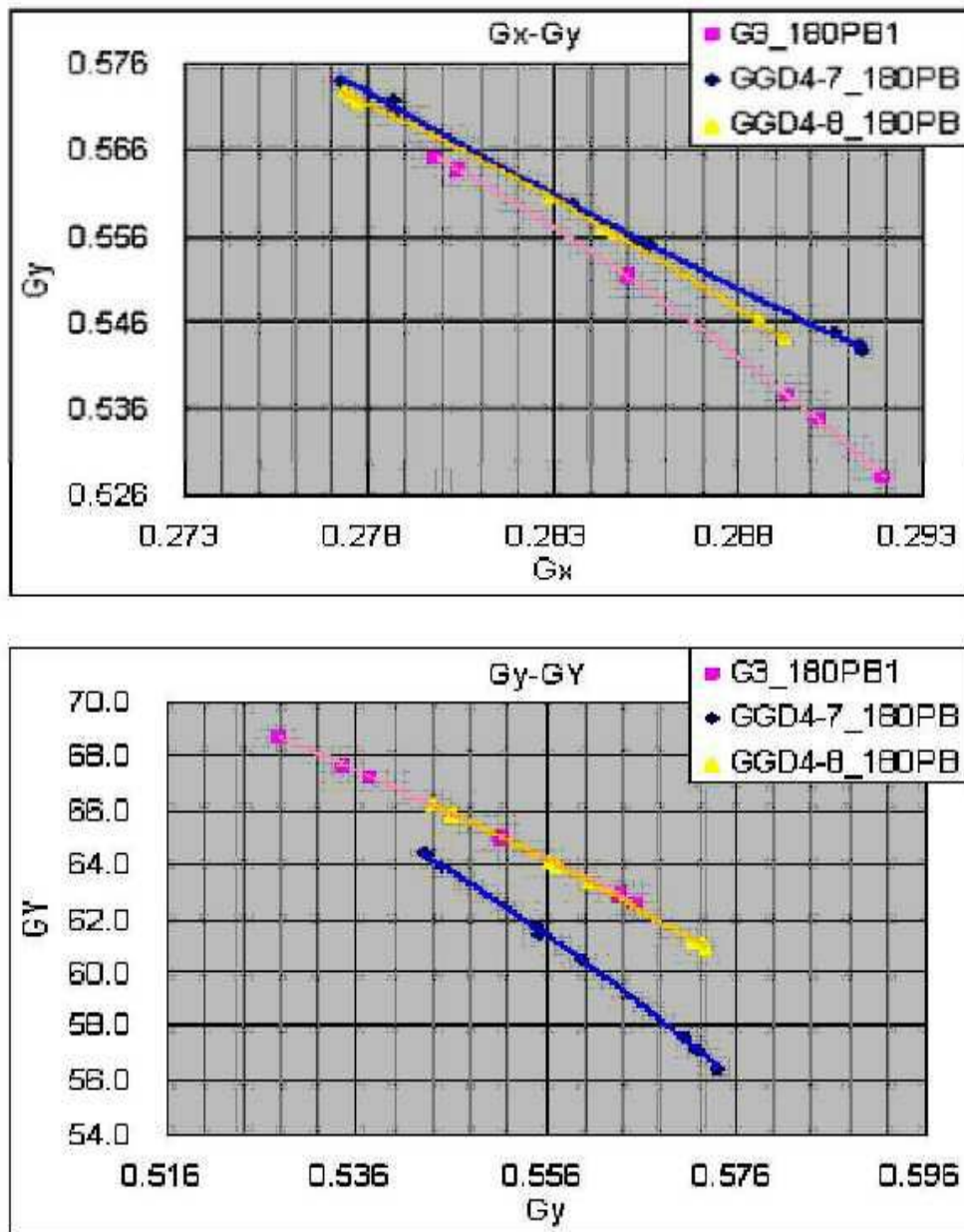
도면6b



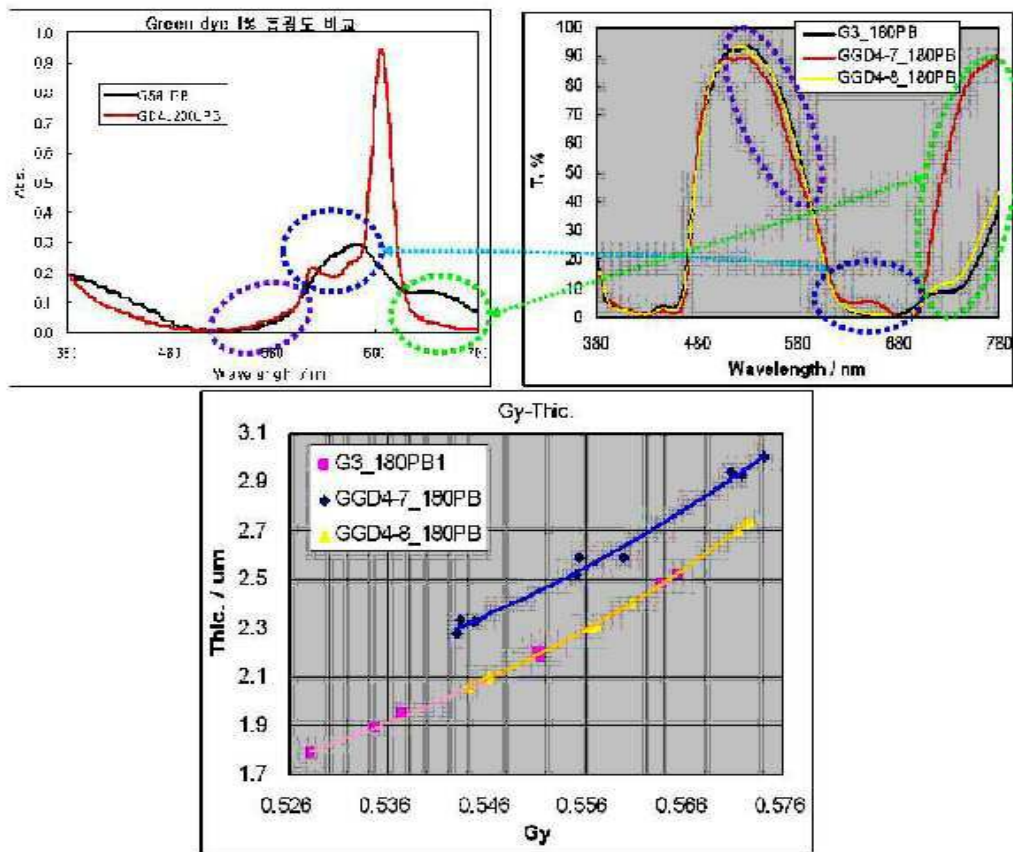
도면6c



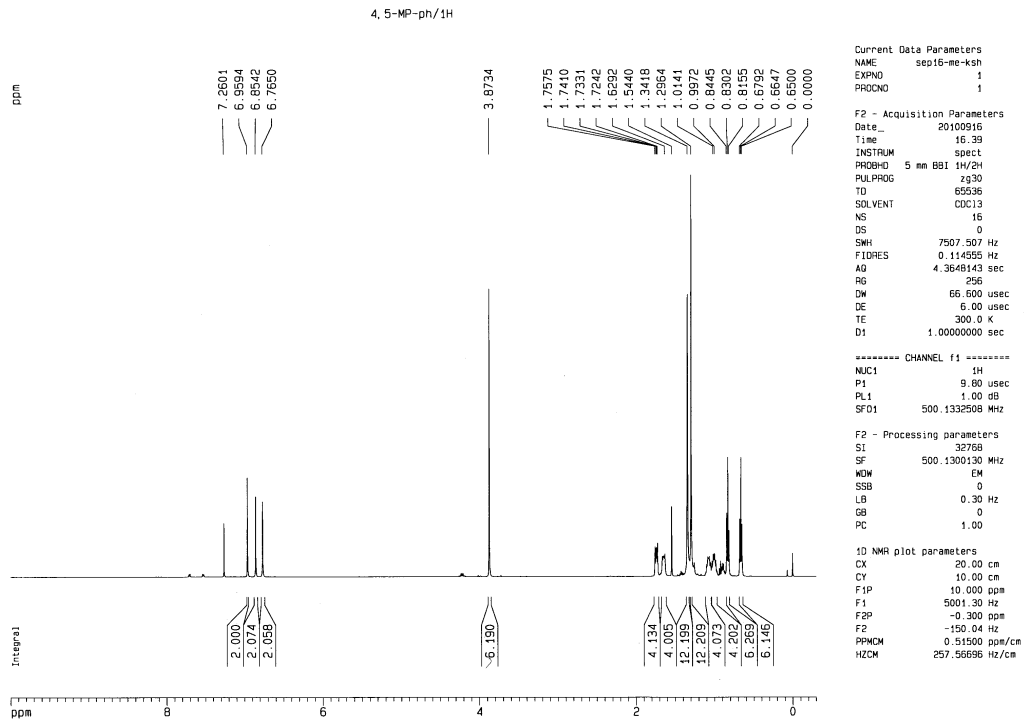
도면6d



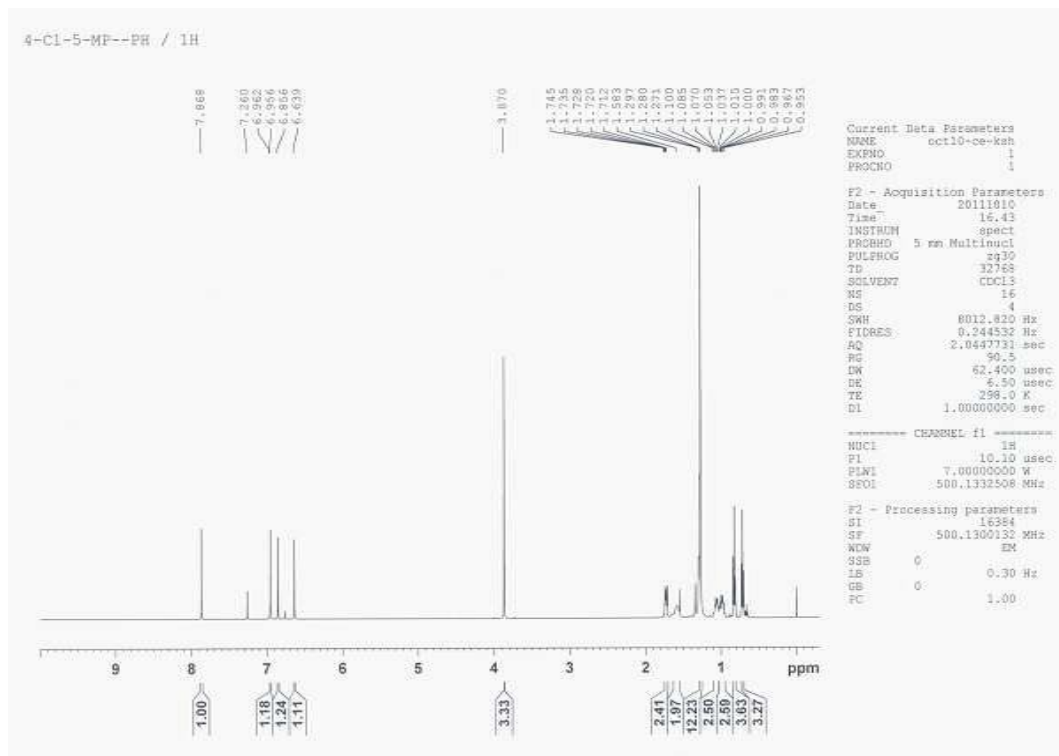
도면6e



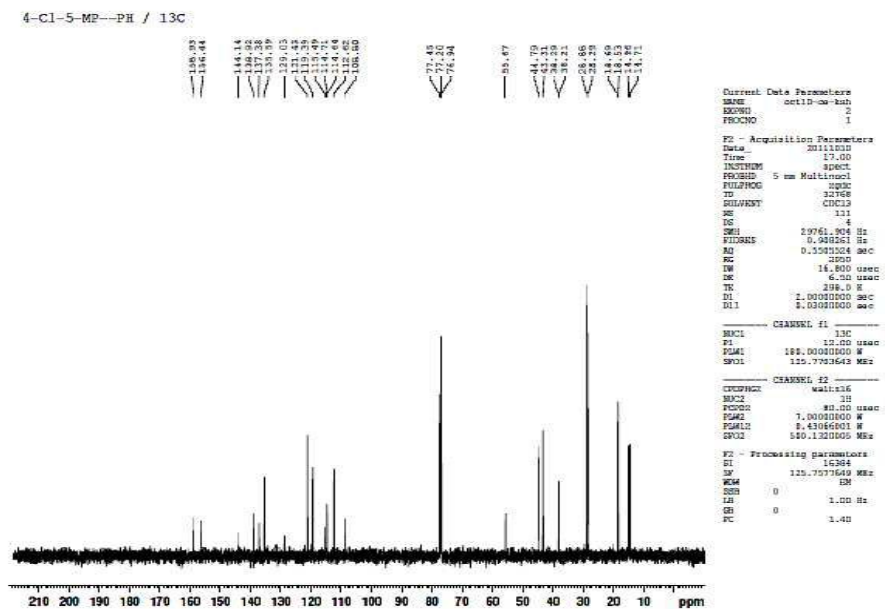
도면7a



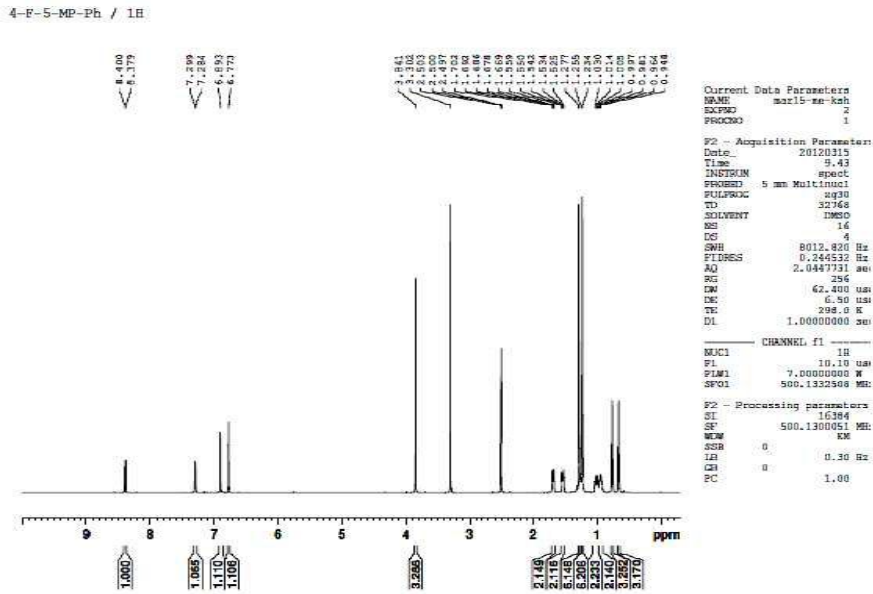
도면7b



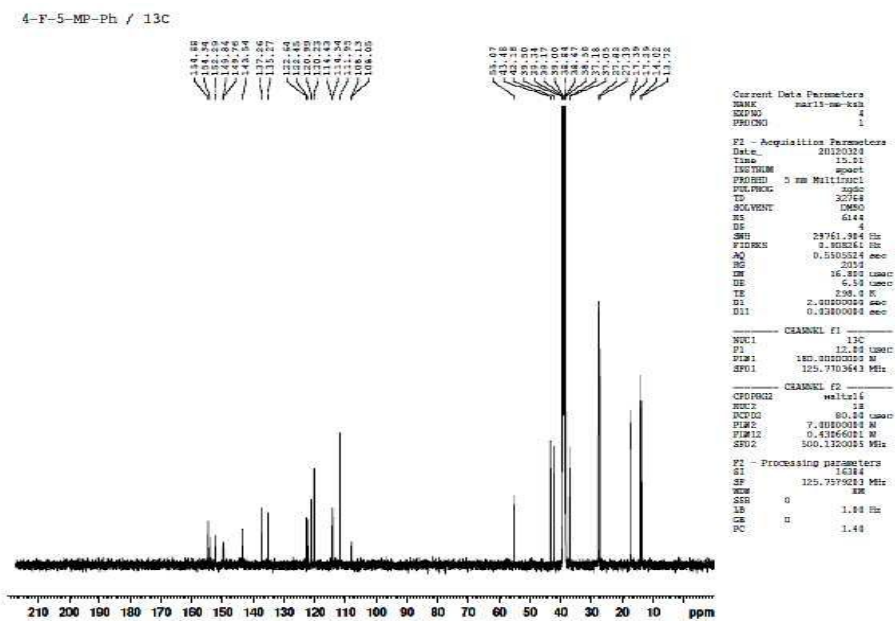
도면7c



도면7d

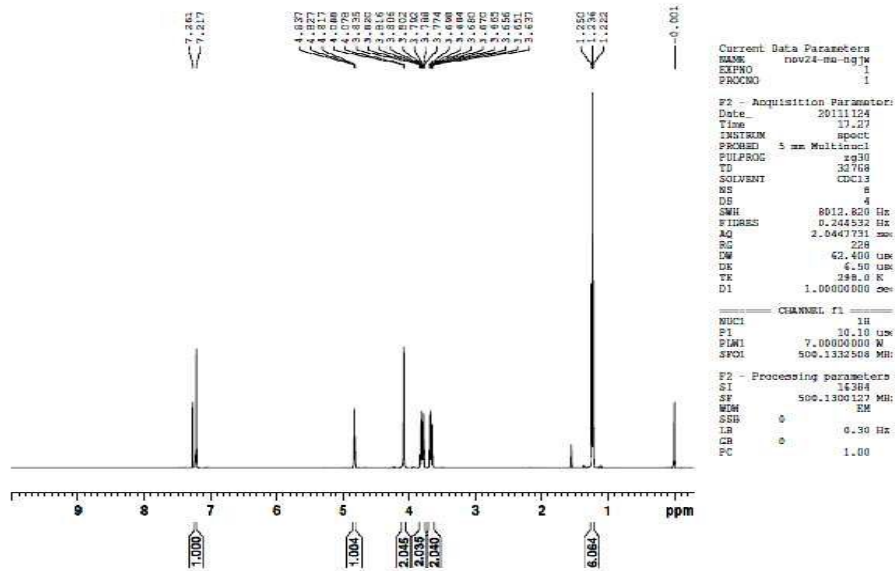


도면7e



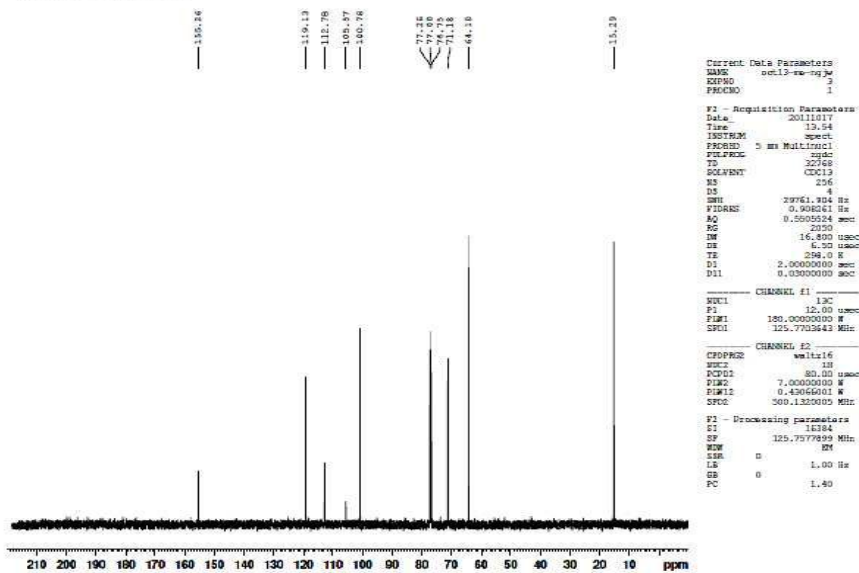
도면7f

diethoxy ethoxy phthalonitrile / ¹H



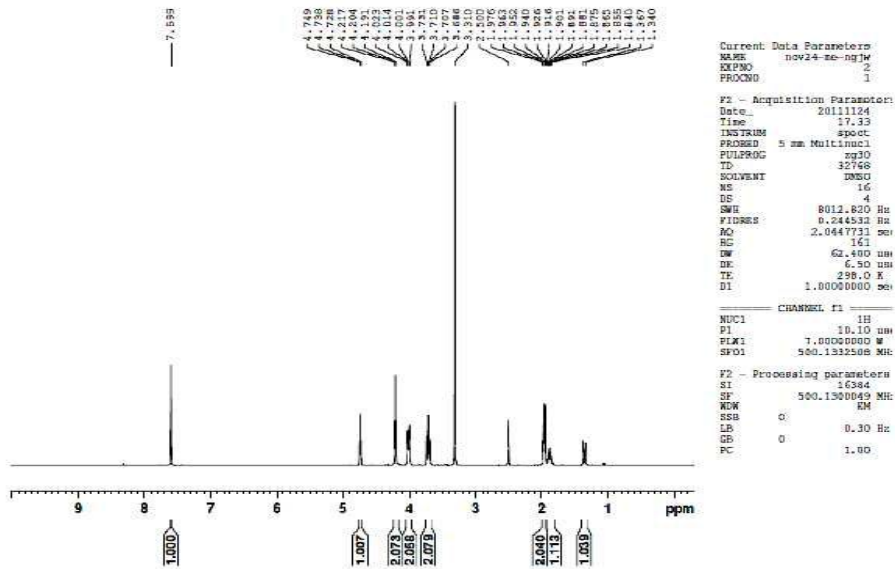
도면7g

phthalonitrile / ¹³C



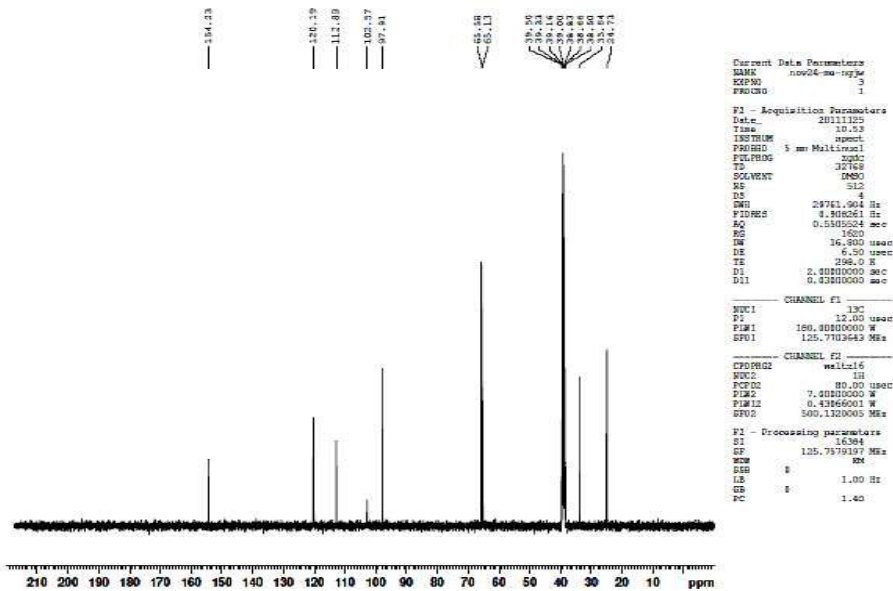
도면7h

dioxanyl ethoxy phthalonitrile / 1H

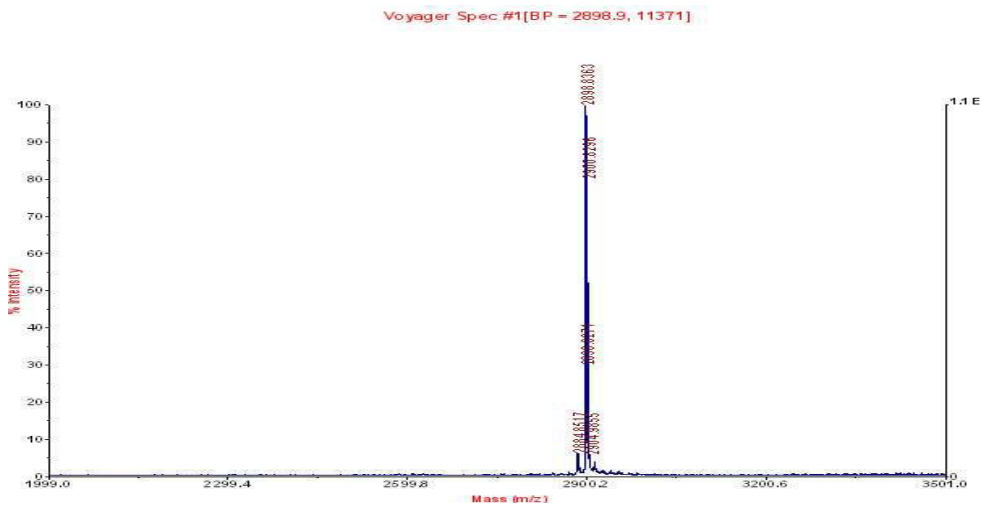


도면7i

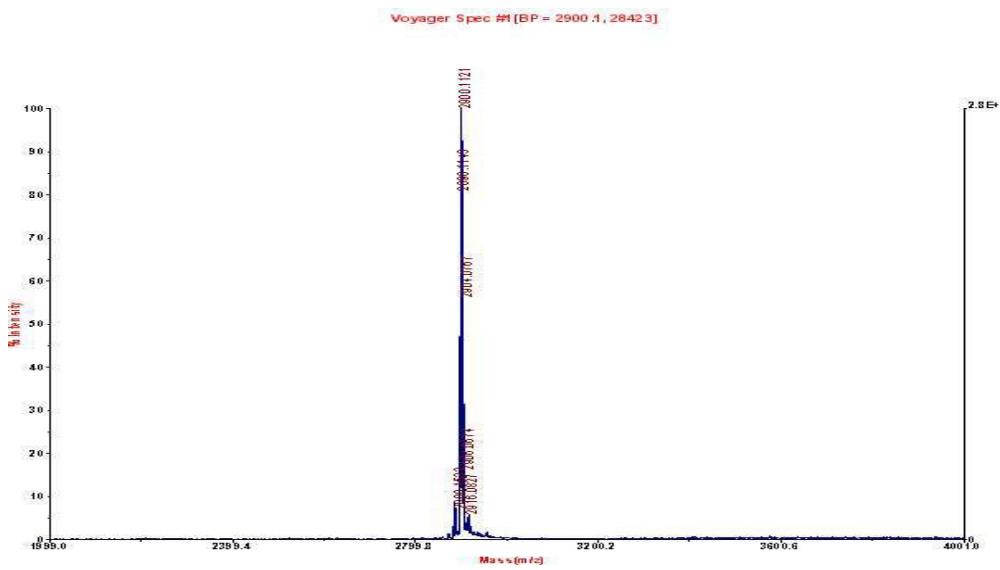
dioxanyl ethoxy phthalonitrile / 13C



도면8a



도면8b



도면8c

